



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

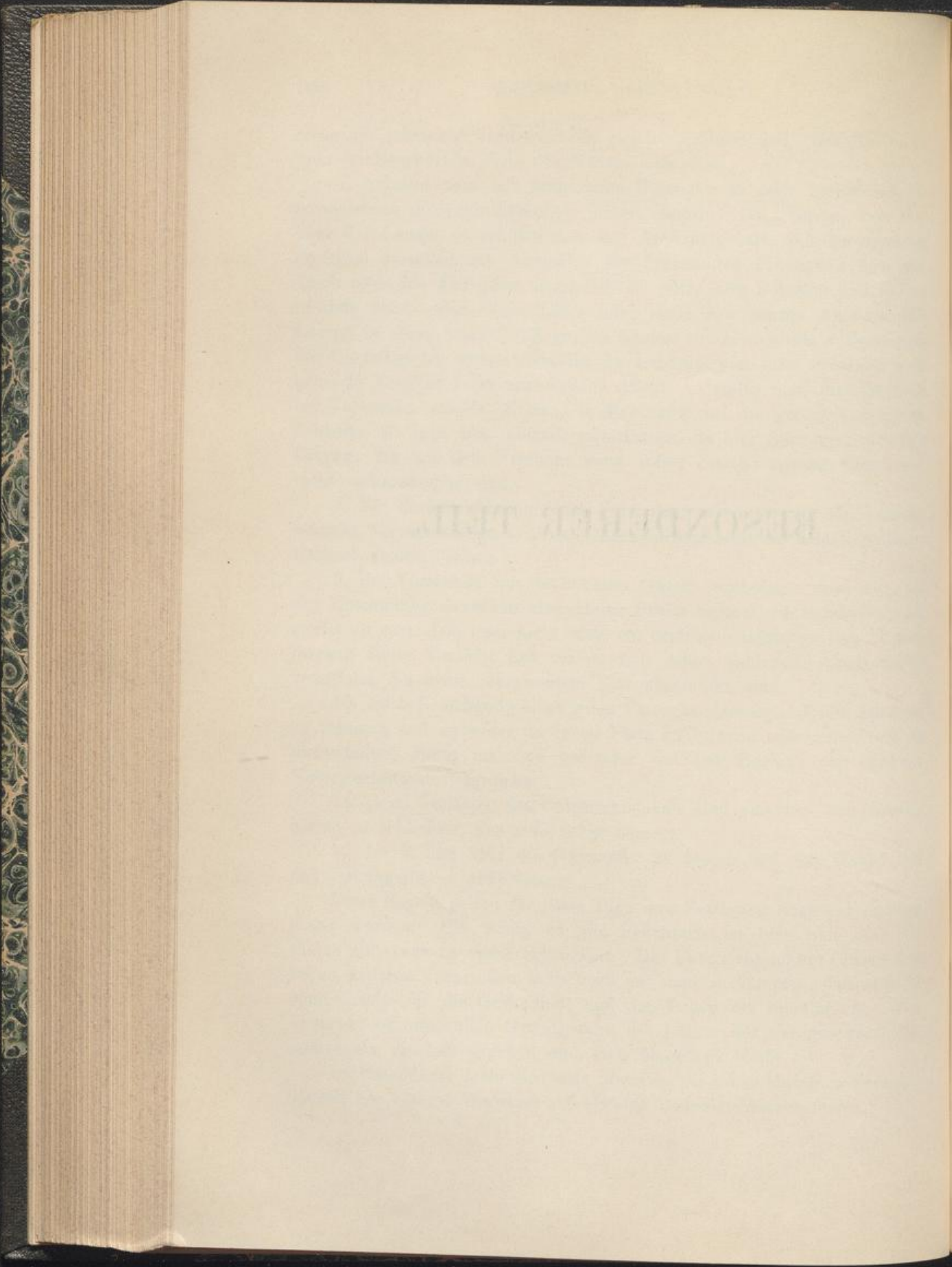
Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Besonderer Teil.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84031)

BESONDERER TEIL.



RESONANZTHEORIE

Erster Abschnitt.

ERSTES KAPITEL.

Die bekanntesten Metalle und ihr Verhalten beim Erhitzen an der Luft.

I. Unedle Metalle.

§ 1. Zinn.

a) *Zinn in Stangen, Zinnblech** (3—5 cm breit, 12—15 cm lang, auf der einen Seite poliert); *Zinnfolie*. Ein Amboss nebst Hammer, ein eiserner Mörser (Fig. 304); eine flache eiserne Schale.

b) Ein breiter Spatel von Eisen oder Holz, ein Stück Eisenblech (6 cm lang und breit), ein Bogen weißes Papier oder ein Spiegel.

a) Dehnbarkeit und Sprödigkeit. Durch wiederholtes Hin- und Herbiegen des Stangenzinns wird der Zinnschrei vernehmlich. Durch Hämmern des Metalls im kalten Zustande läßt es sich zu dünnem Blech ausschlagen (Fig. 451). Daß es durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkte spröde wird, läßt sich in zweierlei Weise darthun: entweder indem man die Stange in der Lampenflamme vorsichtig erwärmt und dann auf dem gleichfalls erwärmten Amboss hämmert, oder besser, indem man eine größere Menge zum beginnenden Schmelzen erhitzt und dann mit der Zange einige noch ungeschmolzene Stücke herausnimmt. Sie lassen sich mit einer zweiten Zange leicht zerbrechen und in dem zuvor genügend erwärmten eisernen Mörser zerstoßen, wodurch das Metall in ein Pulver verwandelt wird.

b) Verhalten bei längerem Erhitzen. Man erhitze hierauf das in der Schale geschmolzene Metall weiter und ziehe die sich bildende Haut wiederholt mit dem Spatel ab. Die Farben der dünnen Oxydhaut (strohgelb, dunkelgelb, orange, rot, violett, blau, grün, gelb etc.) lassen sich einem größeren Zuhörerkreise dadurch gut sichtbar machen, daß man ein Stück weißes Papier senkrecht hinter die Schale hält (Fig. 452) und dabei die Schale so schief stellt, daß die Oberfläche des geschmolzenen Metalls den Rand desselben nahezu berührt. Noch besser ist es, sich hierzu statt des Papierblatts eines Spiegels zu bedienen, welcher auf einem senkrechten Fusse derart drehbar befestigt ist, daß er, mit seiner

* Die mit gesperrter Schrift gedruckten Gegenstände sind für den betreffenden Versuch ein für allemal vorhanden und in einem besonderen Schranke aufzubewahren (s. oben Seite 6 und die tabellarische Zusammenstellung am Ende des „Besonderen Teils“.

Spiegelfläche dem geschmolzenen Metalle zugekehrt, in jede beliebige Neigung gebracht werden kann (s. d. Tafel am Ende des Werkes Fig. 4). Die Zinnasche wird, sobald eine hinreichende Menge davon vorhanden ist, auf ein Stück Eisenblech flach ausgebreitet und längere Zeit über der Lampe erhitzt; nachher bewahrt man sie in einem Stöpselglase zu einem späteren Versuche (2. Abschnitt) auf.

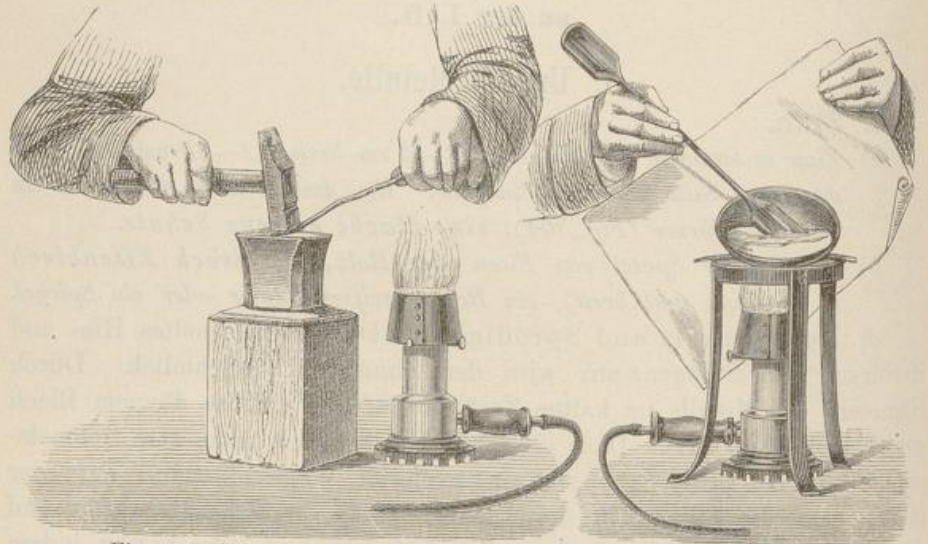


Fig. 451. Hämmern von Zinn.

Fig. 452. Schmelzen von Zinn (Blei).

§ 2. Blei.

Ein Bleiblech, Bleifolie, Bleidraht. — Dieselben Apparate wie zu den Versuchen mit Zinn.

Das Bleiblech wird durch Schaben oder Schneiden mit einem Messer an der Oberfläche blank gemacht. Um seine Dehnbarkeit (bzw. Sprödigkeit) zu zeigen, verfährt man wie beim Zinn; auch kann man eine Münze oder Medaille mit einem starken, blank geschabten Bleiblech bedecken und durch Hämmern auf dem Amboss mit Leichtigkeit einen Abdruck davon nehmen. Auch die Bleiasche wird, nachdem sie auf dem Eisenbleche genügend erhitzt war, zu einem späteren Versuche aufbewahrt.

§ 3. Zink.

- a) *Ein Zinkblech, Zink in Stangen, eine nicht zu dünne, gegossene Zinkplatte, dünn ausgewalzte Zinkfolie.*
 - b) *Eine flache eiserne Schale nebst Spatel, ein kleiner Porzellantiegel, ein Glasstab, Amboss und Hammer, eine siedende Kochsalzlösung, ein Schmelztiegel, ein Glühofen. Feine Zinkspäne, Zinkstaub.*
- a) Sprödigkeit und Dehnbarkeit. Im kalten Zustande läßt sich das Zinkblech leicht brechen, die Zinkstangen auf dem Amboss leicht

zerschlagen. Erwärmt man aber die Stangen vorsichtig (nicht zu stark) in der Flamme der Lampe oder in einer siedenden konzentrierten Kochsalzlösung, so lassen sie sich auf dem zuvor erwärmten Amboss zu Blech ausschlagen. Dafs es beim stärkeren Erhitzen über 200° wieder spröde wird, zeigt man, indem man eine dicke gegossene Zinkplatte in der Flamme der Gaslampe möglichst stark erhitzt und dann auf dem Amboss kräftig schlägt, wodurch sie in Stücke und, wenn man die Temperatur richtig getroffen hat, in Pulver zerfällt.

b) Verhalten bei stärkerem Erhitzen. Die Anlauffarben und die Oxydhaut werden durch Schmelzen in der Schale wie beim Zinn und Blei erzeugt. Dafs es bei stärkerem Erhitzen (Rotglühhitze) mit bläulich-weißer Flamme brennt, läfst sich auf verschiedene Weise darthun: im kleinen schon durch Schmelzen in einem Porzellantiegel über einer starken Gasflamme, wobei man das geschmolzene Metall mit dem Glasstabe umrührt; das an letzterem haftende Metall brennt wie eine Kerze, und der aufwirbelnde Rauch läfst sich durch eine darüber gehaltene Glasglocke auffangen.

Nach ROSENFELD* erhitzt man 30—40 Gramm Zink in einer flachen Porzellanschale bis über den Schmelzpunkt, breitet das geschmolzene Metall mit einem Eisenstab gleichmäfsig über den Boden der Schale aus und fügt sodann ein erbsengrofses Stück Natrium hinzu. Ist auf diese Weise durch das brennende Natrium das Zink zur Entzündung gebracht, so bläst man sofort aus einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit dem Gebläse in Verbindung steht, einen Luftstrom auf das Metall. Das Zink verbrennt sehr lebhaft und die Flamme ist trotz der Gegenwart des Natriums intensiv bläulich-weiß. Damit das Zink bei der Verbrennung stets mit der Luft in Berührung bleibe, muß während des Einblasens von Luft ununterbrochen durch Umrühren mit einem Eisenstab das gebildete Oxyd von dem darunter befindlichen Metall entfernt werden.

Wenn man den Versuch in gröfserem Mafsstabe ausführen will, so erhitzt man etwa $\frac{1}{2}$ kg Zink in dem Schmelztiegel, den man mit einem Deckel verschließt, im Windofen durch ein stärkeres Kohlenfeuer bis zur lebhaften Rotglut, hebt dann den Tiegel mittels der Zange heraus, setzt ihn auf einen Mauerstein, nimmt den Deckel ab, durchstößt die Oxydhaut und beobachtet nun, wenn die Erhitzung stark genug war, das Auftreten einer stark leuchtenden bläulich-weißen Flamme, welche besonders intensiv wird, wenn man das glühendflüssige Metall rasch (in kaltes Wasser) ausgießt. Am leichtesten aber bewirkt man die Verbrennung mit Flamme,

* *Zeitschrift für phys. und chem. Unterricht*, Bd. 6, S. 196. — *Chem. Centr.-Blatt* 1893, I, S. 923.

wenn man einen Bausch feiner Drehspäne von Zink mit der Zange in die Flamme hält (Fig. 453) oder mittels eines eisernen Löffels etwas Zinkstaub hineinwirft.

§ 4. Eisen.

Bruchstücke von weissem, grauem und halbiertem Roh-eisen; diverse Gufstücke verschiedener Grösse; Schmiedeeisen (□, ○, □, L, T, I), sehniges Schmiedeeisen, Feinkorneisen, Flammenflusstahl, Tiegelflusstahl, Puddelschweißstahl, Cementstahl.

- a) Ein blankes Stahlblech, Asbestpappe.
- b) Eisenstaub.

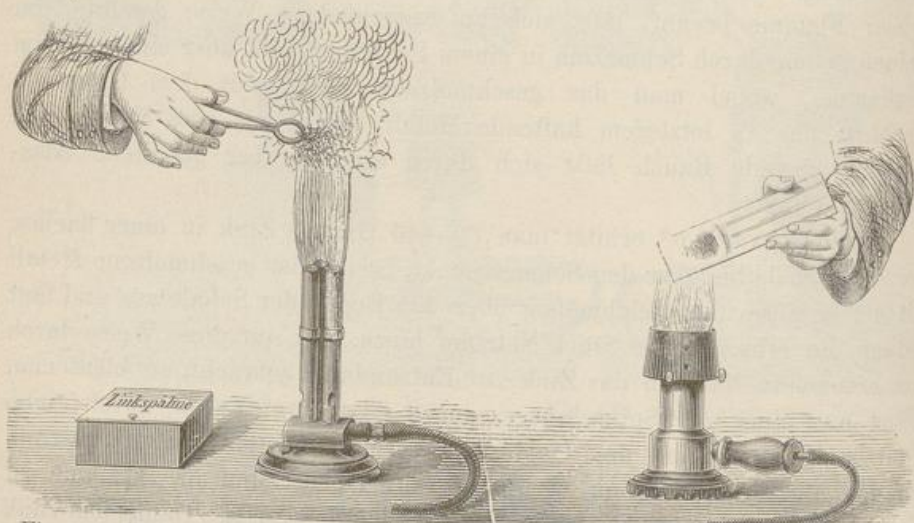


Fig. 453. Verbrennen von Zinkspänen.

Fig. 454. Anlassen von Eisen (Stahl).

a) Anlauffarben. Die Anlauffarben lassen sich am schönsten beobachten, wenn man ein blankes Stahlblech auf ein Stück Asbestpappe legt und diese über der Lampe (auf einem Drahtdreieck) vorsichtig erhitzt. Ist die Erwärmung sehr gleichmäÙig und das Blechstück nicht zu groß, so treten die Farben einzeln auf der ganzen Oberfläche des Metalls auf. Man kann die Farben aber auch durch direktes Erwärmen des blanken Stahlblechs in der Flamme hervorrufen (Fig. 454) und durch vorsichtiges Erwärmen fixieren. Hält man das Blech längere Zeit mittels der Zange in die Flamme, so verbreiten sich die Farben in der bekannten Reihenfolge allmählich weiter, und bei genauer Beobachtung erkennt man nach dem Erkalten sämtliche Regenbogenfarben in schmalen Zonen nebeneinander in mehrmaliger Wiederholung.

b) Verbrennen von Eisenstaub. Schüttet man Eisenstaub in eine Flamme oder bläst ihn durch ein Glasröhrchen hinein, so verbrennt er

mit schönem Funkensprühen. Eine interessante Modifikation dieses Versuchs ist folgende: man mischt eine starke Messerspitze Schießpulver mit etwa der gleichen Menge Eisenstaub vorsichtig durch Zusammenrühren mittels einer Federfahne, entzündet dann in einer eisernen Schale etwas Alkohol und schüttet das Pulvergemenge langsam hinein; hierbei verbrennt nur der Eisenstaub, das Schießpulver aber fällt unentzündet in den Alkohol und verpufft erst, nachdem dieser ganz abgebrannt ist (A. W. HOFMANN).

§ 5. Kupfer.

Kupferblech, Kupferdraht, Kupferhammerschlag.

Die Anlauffarben werden auf dieselbe Weise auf dem Kupferbleche erzeugt wie beim Eisen. Durch länger fortgesetztes starkes Erhitzen über der Flamme bedeckt sich das Blech mit einer schwärzlichgrauen, abbröckelnden Schicht. Kupferdraht von 1 mm Stärke kann man in der Flamme einer Iserlohner Lampe leicht zum Schmelzen bringen.

§ 6. Kadmium.

Kadmium in Stücken, Kadmiumblech, Kadmiumband. — Ein kleiner Porzellantiegel, eine kleine eiserne Schale.

Die Biogsamkeit, Dehnbarkeit und die geringe Härte des Kadmiums lassen sich leicht demonstrieren. — Beim Schmelzen in der offenen, eisernen Schale zeigen sich die Anlauffarben wie beim Zinn, und zuletzt bedeckt sich das Metall mit einer braunen, pulverigen Oxydschicht. In ähnlicher Weise wie das Zink, aber mit weit größerer Leichtigkeit, läßt sich das Kadmium mit Flamme verbrennen, wenn man ein wenig davon in einem kleinen Porzellantiegel (Fig. 455) über der Lampe (Iserlohner oder Gebläselampe) stark erhitzt, wobei das geschmolzene Metall bald zu sieden beginnt und sich unter Aufwirbeln eines dicken braunen Rauchs vollständig in Oxyd verwandelt (GRAMP).

§ 7. Wismut.

a) *Wismut in Stücken. Ein Ambofs nebst Hammer oder ein eiserner Mörser.*

b) *Ein Schmelztiegel, eine tiefe eiserne Schale.*

a) *Sprödigkeit.* Die Sprödigkeit des Wismuts läßt sich auf dem Ambofs oder durch Pulvern im Mörser zeigen. — Beim Erhitzen in der offenen Schale bedeckt es sich mit einer Haut, welche jedoch, weil sie wenig Zusammenhang besitzt, nicht farbig schillert, sondern bald ein graues Pulver bildet.

b) *Krystallisation.* Um das Wismut schön krystallisiert zu erhalten, chmilzt man eine größere Menge in einem Tiegel und setzt von Zeit zu Zeit unter Umrühren etwas Salpeter zu, wobei man die Hitze bis zum Schmelzen des letzteren steigert. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe an der Luft sich nicht mehr

mit einer indigoblauen, violetten oder rosenroten, beim Erkalten verschwindenden Haut bedeckt, sondern sich schön grün und goldgelb färbt und diese Farbe beim Erkalten behält. Dann gießt man das geschmolzene Metall rasch in die erwärmte eiserne Schale, bedeckt dieselbe mit einem heißen Steine und kühlt ziemlich rasch ab. Sobald sich die Oberfläche mit einer genügend dicken starren Rinde bedeckt hat, wird diese mit einer glühenden Kohle durchgeschmolzen und das noch flüssige Wismut abgegossen.

§ 8. Nickel.

Nickelblech, Würfelnickel.

Erhitzungsversuche wie beim Eisen und Kupfer.

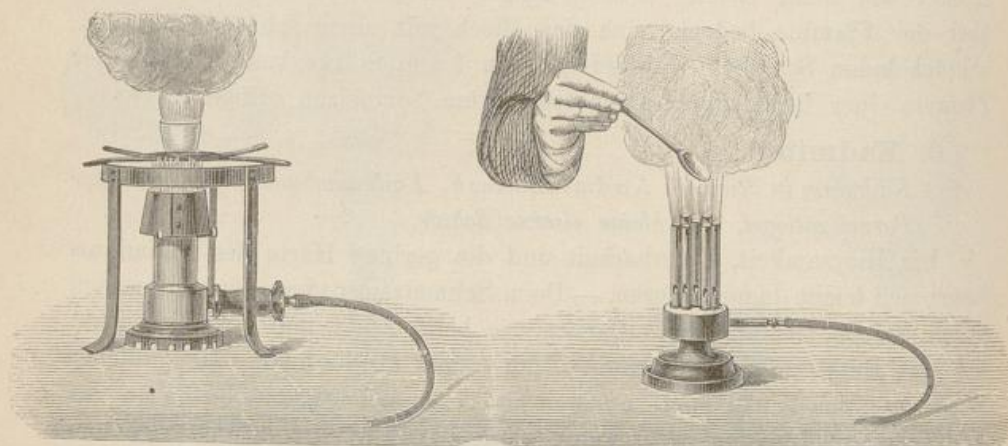


Fig. 455. Verdampfen und Schmelzen von Cadmium.

Fig. 456. Verbrennen von Magnesiumstaub.

§ 9. Aluminium.

Aluminiumblech, Aluminiumdraht, Blattaluminium.

Faßt man ein etwa 1 cm breites Stück Aluminiumblech mit der Zange und erhitzt es in der Lampe, so bleibt es anfänglich blank und überzieht sich erst bei starker Hitze mit einer grauen Haut, welche ihren Zusammenhang so vollständig behält, daß sich das geschmolzene Metall in ihrem Innern ansammelt. — Blattaluminium verbrennt unter starker Lichtentwicklung, wenn man es in die Flamme der Lampe wirft. Aluminiumfeilspäne, aus Aluminiumblech hergestellt, brennen, in die Flamme geworfen, mit blitzartigem, weißleuchtendem Funkeln ab.

§ 10. Magnesium.

Magnesiumdraht oder Bandmagnesium, Magnesiumstaub.

Man entzündet das Bandmagnesium entweder, indem man ein kürzeres Stück mittels der Zange in die Flamme der Lampe hält oder ein langes,

möglichst gerade gestrecktes Band an einem hohen Stativ senkrecht aufhängt und am untersten Ende entzündet. Durch Einstreuen oder Einblasen (aus einer Glasröhre) von Magnesiumstaub in die Flamme einer brennenden Lampe erzeugt man äußerst blendende Lichtblitze (Fig. 456).

§ 11. Quecksilber.

a) *Reines Quecksilber, eine kleine Krystallisationsschale, drei Kugeln von Eisen, Holz und Stein.*

b) *Eine kleine Retorte nebst Kugelvorlage und Retortenhalter. Ein Glaskolben (1000 cm) mit aufgesetztem langen, offenen Glasrohre.*

a) Das hohe spezifische Gewicht des Quecksilbers wird gezeigt, indem man Kugeln von Holz, Stein und Eisen darauf schwimmen läßt.

b) Die Destillation des Quecksilbers aus der Retorte läßt sich leicht bewirken, indem man diese im Sandbade erhitzt und die Vorlage über den Hals schiebt. — Die Bildung von Quecksilberoxyd in dem Kolben mit aufgesetztem Glasrohr kann man erst nach längerem Erhitzen beobachten. Man befestigt den Kolben mit untergesetzter eisernen Schale in einem Stativ über der Lampe, setzt das Ganze unter den Abzug und erhitzt bis nahe zum Siedepunkt mehrere Tage lang. Am zweiten oder dritten Tage wird sich auf der Oberfläche des Metalls und an der Innenwand des Kolbens eine dünne Haut von rotem Quecksilberoxyd zeigen.

II. Edle Metalle.

§ 12. Silber.

Chemisch reines Silber in Blechform und in Stücken, nicht zu dünn, Blattsilber. — Ein Lötrohr nebst Kohle, eine Sauerstoffgebläselampe, ein Stück Retortenkohle mit Grube, eine größere Silbermünze.

Das Silberblech wird in der Flamme direkt erhitzt, wobei es rein weiß bleibt, die Münze aus mit Kupfer legiertem Silber wird beim Erhitzen in der Gebläselampe (Fig. 458) an der Oberfläche schwarz; man entfernt den Kupferoxydüberzug durch Abwaschen mit verdünnter Schwefelsäure, später mit destilliertem Wasser, trocknet und glüht abermals, wobei die Münze selbstverständlich blank bleibt. Ein kleines Stück chemisch reinen Silbers läßt sich mit der gewöhnlichen Lötrohrflamme im Kohlenrübchen leicht schmelzen und glänzt an der Oberfläche weithin in fleckenloser Reinheit. Man setzt hierauf ein kleines Körnchen Blei hinzu und treibt ab, wobei sich die Bildung der Haut, das Verdampfen der Bleiglätte und die schließliche Beseitigung derselben leicht darthun läßt. Mit Hilfe der Sauerstoffgebläselampe kann man bis 20 und mehr Gramm Silber in wenigen Minuten mit Leichtigkeit schmelzen. Als Schmelzherd benutzt man ein Stück Retortenkohle, in welches eine halbkugelförmige

Grube eingebohrt ist. Besonders schön läßt sich hier das Abtreiben demonstrieren; nach Zusatz von etwas Blei tritt die Glättebildung sogleich ein, und nach längerem Blasen zeigen sich die Regenbogenfarben und schließlic der Silberblick (Fig. 458). Auch ist das Spratzen des geschmolzenen und völlig reinen Silberregulus im Augenblick des Erstarrens auf weitere Entfernung hin sichtbar.

Das Abtreiben des Silbers läßt sich auch mittels des HEMPEL'schen Gasofens (S. 113) im Tiegel ausführen. Derselbe muß aber zu diesem Behufe noch mit einer Röhre versehen sein, durch welche Luft von unten her unter dem Deckel *b* bis dicht auf den Tiegel geführt wird.

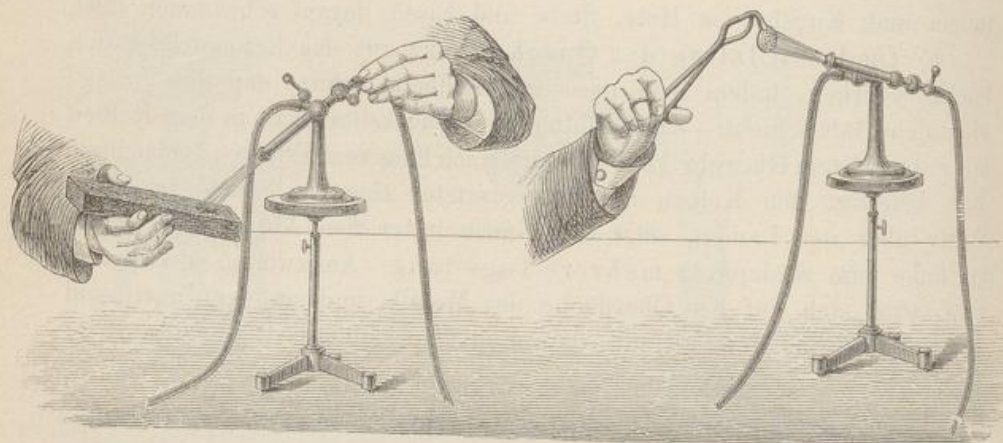


Fig. 457. Schmelzen und Abtreiben von Silber. Fig. 458.

§ 13. Platin.

Platinblech oder Platintiegel, Platindraht verschiedener Dicke, eine Sauerstoffgebläselampe nebst Retortenkohle.

Mittels der Sauerstoffgebläselampe lassen sich 10—20 g Platin im Kohlengrübchen rasch und mit Leichtigkeit zu einer Kugel schmelzen, welche in blendender Weißglut weithin leuchtet. Man wirft sie unmittelbar nach dem Erstarren in eine eiserne Schale mit Wasser, worauf nach einiger Zeit das zischende Krachen des LEIDENFROST'schen Phänomens eintritt.

§ 14. Gold.

Chemisch reines Gold in Form von Blech, eine Goldmünze, eine Sauerstoffgebläselampe nebst Kohle.

Das reine Gold bleibt beim Glühen blank; die Goldmünze wird schwarz; nach dem Abwaschen mit verdünnter Schwefelsäure bleibt sie bei wiederholtem Glühen blank. Die Schmelzversuche mittels des Sauerstoffgebläses gelingen mit Leichtigkeit.

III. Legierungen.

§ 15. Starre Legierungen.

Schnelllot, Pewter, Schriftgießer- oder Lettermetall, Schrotmetall, Messing, Tombak, Glockenbronze, Kanonengut, Statuenbronze, Spiegelmetall, Aluminiumbronze, Neusilber — alles in Form von Blechen oder Gufsstücken; außerdem verschiedene leichtflüssige Legierungen.

Die Zusammensetzung dieser verschiedenen Legierungen ist in den „Grundzügen“ (Seite 5) angegeben. Will man sie sich selbst bereiten, so wird zuerst immer das leichtflüssige Metall geschmolzen und dann werden die anderen Bestandteile hinzugesetzt. Zur Darstellung der Kupferlegierungen benutzt man einen Gasschmelzofen (Seite 113 u. fgde.). Zur Darstellung werden besonders die leicht schmelzbaren Legierungen empfohlen:

a) NEWTON'sches Metall: 8 Teile Wismut, 5 Teile Blei und 3 Teile Zinn; Schmelzpunkt 94,5°.

b) ROSE'sches Metall: 2 Teile Wismut, 11 Teile Zinn und 1 Teil Blei; Schmelzpunkt 93,5°.

c) WOOD's Metallgemisch: 1—2 Teile Kadmium, 2 Teile Zinn, 4 Teile Blei und 5—8 Teile Wismut; schmilzt zwischen 66° und 72°.

d) LIPOWITZ' Legierung: 3 Teile Kadmium, 8 Teile Blei, 15 Teile Wismut und 4 Teile Zinn.

§ 16. **Amalgame** erzeugt man durch Behandeln der betreffenden Metalle mit Quecksilber.

a) Kupferamalgam entsteht, wenn man Kupferpulver (durch Reduktion von pulverförmigem Kupferoxyd mittels Wasserstoffs erhalten) mit etwas Quecksilber und Schwefelsäure im Mörser verreibt, wodurch sich eine knetbare Masse bildet, die nach längerer Zeit erhärtet, jedoch beim Erwärmen wieder weich wird. — Zinkamalgam bildet sich leicht, wenn man Zinkstaub mit etwas Quecksilber in einem Probierröhr vorsichtig erwärmt und ausgießt.

b) Zinnamalgam wird am besten durch Zusammenreiben von Stanniol mit Quecksilber erhalten. — Sollen Metallbleche oberflächlich amalgamiert werden, so verreibt man darauf einige Tropfen Quecksilber mit Baumwolle und setzt, wenn die Metallfläche nicht rein war, etwas verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure zu. Ein eigentümliches Verhalten zeigt hierbei das Aluminium, welches sich, wenn es auf Quecksilber schwimmt und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wird, bald amalgamiert. Nimmt man es dann heraus, so bilden sich

während des Trocknens wulstförmige Überzüge von Thonerde, welche aus dem Aluminium herauswachsen und nicht selten millimeterhoch werden. Sehr leicht gelingt auch dieser Versuch, wenn man mittels eines weichen Leders, welches mit sehr verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet ist, Quecksilber auf dem Metall verreibt.*

c) Glasspiegel mit Zinnamalgam. Um Glas mit einem spiegelnden Überzuge von Zinnamalgam zu belegen, breitet man auf einer ebenen und glatten Platte von Stein oder Glas ein Blatt Stanniol aus; ist dasselbe nicht hinreichend stark, so nimmt man es doppelt. Man glättet es mittels einer weichen Bürste, biegt die Ränder auf, gießt etwas Quecksilber auf, verteilt dasselbe rasch mittels Baumwolle gleichmäßig über das Metall, drückt dann die zu belegende Glasplatte, welche vorher durch Waschen und Putzen sorgfältig gereinigt war, auf und zieht sie nach einiger Zeit von der Unterlage vorsichtig ab. Die noch weiche Belegung darf nicht berührt werden und erlangt erst nach einigen Tagen genügende Festigkeit.

§ 17. Metalltafel zur Vergleichung der spezifischen Gewichte.

Aus verschiedenen Metallblechen von gleicher Dicke und gleicher Breite werden gleich schwere Streifen geschnitten; die Längen derselben stehen dann im umgekehrten Verhältnis zu den spezifischen Gewichten.

ZWEITES KAPITEL.

Ursachen der Veränderung der unedlen Metalle beim Erhitzen an der Luft.

Entwicklung der Grundzüge der naturwissenschaftlichen Forschungsmethode und Anwendung derselben zur Erklärung der Bildung von Metallaschen beim Erhitzen. — Abhaltung der Luft durch Bedecken der erhitzten Metalle oder durch Verdrängung mittels eines anderen Gases. — Eigenschaften des Wasserstoffs.

§ 18. Erhitzen der Metalle bei Abschlus der Luft durch eine geschmolzene Decke.

a) Zinn, Borax; ein Porzellantiegel (3) eine Gebläselampe oder Äolipile.

* JEHN & HENZE, *Chem. Centr.-Blatt* 1878, S. 380; BÜTTGER, ebendas. 1879, S. 750.

b) Eine flache Porzellanschale (5).

c) Zwei Stücke Kupferblech, 1—1,5 mm dick, 10 cm lang und 2—3 cm breit.

a) Der Borax wird in dem Tiegel zuerst vorsichtig erhitzt, bis sein Krystallwasser unter Aufschäumen entwichen ist, dann giebt man stärkere Hitze, um das wasserfreie Salz in glühenden Flufs zu bringen, wirft einige Gramm Zinn hinein und setzt das Erhitzen noch längere Zeit fort (Fig. 459 und 460). Dafs das Metall hierbei blank geblieben ist, läfst sich erst nach dem Erkalten zeigen, indem man den Tiegel zerschlägt und die Boraxdecke entfernt.

b) Mit Paraffin läfst sich der Versuch in gröfserem Mafsstabe ausführen, indem man dasselbe zuerst in der Porzellanschale bei gelinder Wärme schmilzt, dann völlig blankes Zinn hineinbringt und bis über

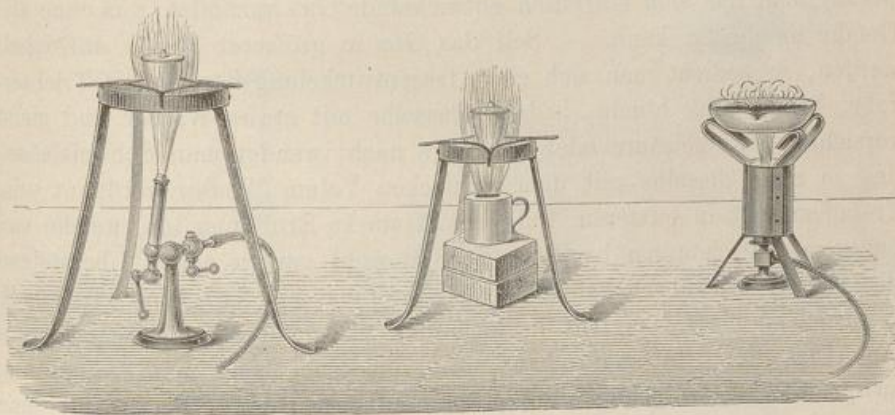


Fig. 459.

Fig. 460.

Fig. 461.

Schmelzen von Metallen unter Borax, Paraffin.

den Schmelzpunkt erhitzt (Fig. 461). Sollte das Paraffin hierbei in Brand geraten, (was zu vermeiden ist), so löscht man die Lampe aus und bedeckt die Schale mit einem bereitgehaltenen Pappendeckel. Auch ist anzuraten, den eisernen Kasten (Seite 306) unterzusetzen. Nachdem das Paraffin beträchtlich unter 100° erkaltet, aber noch nicht fest geworden ist, nimmt man das erstarrte Metall mit der Zange heraus und zeigt, dafs es seinen Glanz unverändert erhalten hat.

c) Löten. Die beiden Stücke Kupferblech werden an der schmalen Seite etwa 5 mm breit blank geschabt, übereinandergelegt, gepulverter Borax zwischengestreut und mit Draht verbunden, so dafs sie in der gegebenen Lage zusammen bleiben. Dann erhitzt man die Stelle über der Lampe bis zum Schmelzen des Borax und streut eine angemessene Menge körnig geschnittenes Schnellot (2 Teile Zinn und 1 Teil Blei) an den

Spalt, so dafs es schmilzt und beim Schmelzen zwischen die Bleche läuft. Nach dem Erkalten wird die gelötete Stelle gehämmert und geputzt.

§ 19. Entwicklung und Auffangung von Wasserstoff.

Ein Stück Zinkblech, granuliertes Zink (rein), reine Salzsäure oder verdünnte reine Schwefelsäure. — Ein Kelchglas, eine Gasentwickelungsflasche mit Kautschukschlauch oder ein Kipp'scher Apparat (Seite 182), eine Krystallisationschale nebst Probierring, ein Gasometer. — Eine Waschflasche mit Kaliumpermanganat — oder Chromsäurelösung.

Um zuvor die Einwirkung der Säure auf Zink zu zeigen, gießt man erstere in das Kelchglas und stellt das Zinkblech hinein. Man entfernt dann letzteres und wirft (nicht zu wenig) granuliertes Zink in die Säure, worauf man das sich stürmisch entwickelnde Gas anzündet, was ohne alle Gefahr geschehen kann. — Soll das Gas in größerer Menge entwickelt werden, so bedient man sich einer Gasentwickelungsflasche mit Trichterrohr, bringt Zink hinein, bedeckt dasselbe mit etwas Wasser und gießt vorsichtig Schwefelsäure oder Salzsäure nach; wendet man Schwefelsäure an, so muß dieselbe mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt sein. Trotzdem tritt in letzterem Falle leicht starke Erhitzung ein, welche von heftigem Aufschäumen begleitet ist und wohl gar zu einem Übersteigen der Flüssigkeit führen kann. Die Anwendung von Salzsäure ist deshalb vorzuziehen. Das Gas tritt in lebhaftem Strome durch die Sperrflüssigkeit (Fig. 462). Es ist durchaus nötig, dasselbe, bevor man es auffängt, zu prüfen, ob es genügend frei von Luft ist. Man füllt deshalb eine Krystallisationsschale zur Hälfte mit Wasser, legt ein Probierringläschen hinein, um dieses ebenfalls mit Wasser zu füllen, und bringt den Schlauch der Gasentwickelungsflasche unter die Öffnung des Röhrchens, bis es ganz mit Gas gefüllt ist. Dann verschließt man die untere Öffnung unter Wasser mit dem Daumen (Fig. 463), nimmt es aus dem Wasser und hält es verkehrt in die Flamme der Lampe (Fig. 464). Wenn das Gas sich hierbei mit einem dumpfen Knalle entzündet und beim Umkehren des Rohrs (mit der Öffnung nach oben) ruhig ausbrennt, so ist es zum Auffangen geeignet; sollte es dagegen mit einem hellen, pfeifenden Tone verpuffen, so muß die Gasentwicklung noch längere Zeit fortgesetzt werden.

Wenn man — was doch wohl meist geschieht — den Wasserstoff aus roher Säure und käuflichem Zink bereitet, so ist er stets verunreinigt, besonders mit Arsenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff etc. Um diese zu entfernen, leitet man das Gas durch eine Waschflasche, welche mit einer Lösung von Kaliumpermanganat oder

Natriumdichromat gefüllt ist. Letztere bereitet man durch Auflösen von 50 g des Salzes in 200 g Wasser und Zusatz von 60 ccm Schwefelsäure.

Zum Auffangen dient entweder ein PEPYS'scher Gasometer (S. 42), welchen man, wie dort angegeben, füllt, oder ein Glockengasometer (S. 41). Wendet man letzteres an, so muß dafür gesorgt werden, daß die Glocke vor dem Einlassen des Gases völlig niedergelassen ist und das Wasser hoch genug steht, damit keine Luft im Innern der Glocke mehr vorhanden sein kann. Man schließt dann den Ausströmungshahn und schiebt über den Einströmungshahn das Kautschukrohr der Gasentwicklungflasche, worauf die Glocke alsbald zu steigen beginnt. Nachdem sie völlig aufgestiegen ist, schließt man auch den Einströmungshahn und



Fig. 462.



Fig. 463.

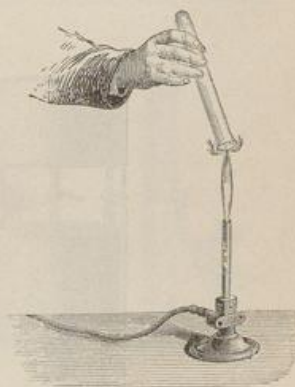


Fig. 464.

Entwicklung und Probieren von Wasserstoff.

zieht rasch den Kautschukschlauch ab. Eine sehr passende Form des Glockengasometers ist in diesem Werke in der für die Darstellung des Leuchtgases gegebenen Figur abgebildet. Der Glockengasometer hat im Vergleich mit dem PEPYS'schen den Vorzug, daß man weder beim Füllen Wasser ausfließen zu lassen, noch beim Arbeiten Wasser nachzulassen braucht; dagegen ist das Umfüllen des Gases in Cylinder und Flaschen bei jenem bequemer als bei diesem. Auch läßt sich im Glockengasometer kein hoher Druck erzeugen, besonders im Anfange, wenn die Glocke hoch steht. Endlich muß man sehr vorsichtig arbeiten, damit kein Wasser in die Röhren kommt. Sollte dies dennoch geschehen, so schraubt man das Gestell der Glocke ab, nimmt diese heraus, verbindet das offene Ende des Gasausströmungsrohrs mit einem Chlorcalcium-trockenapparat und saugt am Hahne Luft durch.

§ 20. Eigenschaften des Wasserstoffgases.

- a) Ein mit Wasserstoff gefüllter Gasometer, eine zur Spitze ausgezogene Glasröhre, 30 cm lang, ein Röhrenhalter.
 b) Ein Sortiment Röhren zur chemischen Harmonika.
 c) Zwei hohe Fußcylinder (Fig. 340 a) mit Glasplatte.
 d) Ein gerader Draht mit Lichthülse.
 e) Zwei gleich große Gasentwicklungsflaschen. Eine Vorlesungswage. Eine Glocke auf Stativ mit umgekehrtem Heber. Ein Ballon von Goldschlägerhaut oder Collodium.
- a) Die Wasserstoffflamme zeigt man, indem man das ausgezogene Glasrohr in den Röhrenhalter schraubt, so daß es mit der Spitze senkrecht

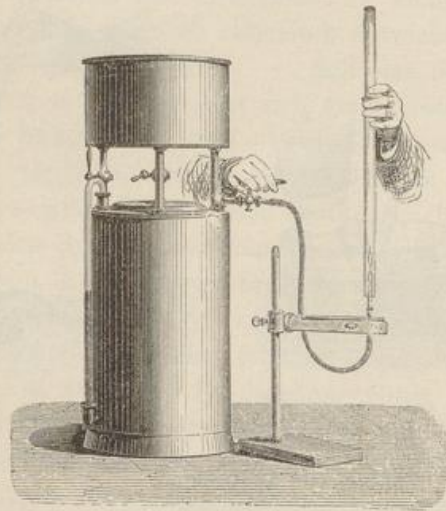


Fig. 465. Chemische Harmonika.

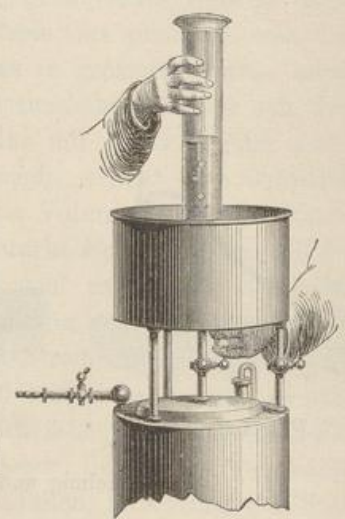


Fig. 466. Füllung eines Cylinders aus dem Gasometer.

nach oben gerichtet ist, und das ausströmende Gas anzündet. Wenn der Gasometer nicht unmittelbar vorher gefüllt war, sondern längere Zeit mit Wasserstoff gefüllt gestanden hat, so gebietet es die Vorsicht, das Gas vor dem Entzünden abermals in der oben angegebenen Weise zu prüfen.

b) Um die Röhren der chemischen Harmonika zum Tönen zu bringen, macht man die Flamme zuerst möglichst klein, steckt die Harmonikaröhre über das Gasausströmungsrohr und sucht nun durch Vergrößern der Flamme und durch Auf- und Abwärtsschieben der Röhre den Ton hervorzubringen (Fig. 465). Die Flamme zeigt hierbei ein deutlich wahrnehmbares Zittern, veranlaßt durch eine rasche Aufeinanderfolge kleiner Explosionen, welche sich zu einem Tone zusammensetzen. Auch weite,

oben geschlossene Röhren oder bauchige Flaschen, die man verkehrt mit der Öffnung über die Flamme stürzt, geben mitunter einen Ton.

c) Umfüllen von Wasserstoff aus dem Gasometer. Um den hohen Fußcylinder aus dem PEPYS'schen Gasometer mit Wasserstoff zu füllen, füllt man ihn zuerst mit Wasser, bedeckt ihn mit der Glasplatte, taucht ihn umgekehrt in das obere Gefäß unter Wasser, zieht die Glasplatte weg, stellt ihn auf die mittlere Öffnung und dreht den Hahn auf (Fig. 466), worauf man den Cylinder, nachdem er sich gefüllt hat und unter Wasser wiederum mit der Glasplatte bedeckt ist, heraushebt. Ist das Gas in einem Glockengasometer enthalten, so bedarf man zum Umfüllen der pneumatischen Wanne; doch darf hier der Cylinder nur sehr wenig in das Wasser eingetaucht werden, da der Druck des Gases in dem Glockengasometer meist sehr gering ist.



Fig. 467.

Entzündungsversuch mit Wasserstoff.



Fig. 468.

Spezifisches Gewicht des Wasserstoffs.

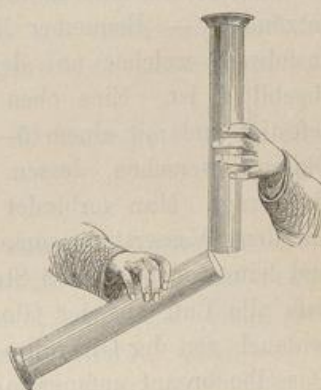


Fig. 469.

d) Wasserstoff verlöscht die Flamme. Soll nun gezeigt werden, daß im Wasserstoff, obgleich er selbst brennbar ist, die Flamme eines Lichts verlöscht, so zündet man das Licht an, steckt es an einen Draht und schiebt es von unten her in den mit Wasserstoff gefüllten, verkehrt gehaltenen Cylinder, wobei sich das Gas an der unteren Mündung des letzteren mit dumpfem Knalle entzündet, das Licht aber, sobald es im Cylinder sich befindet, verlöscht (Fig. 467). Beim Herabziehen entzündet es sich an der Wasserstoffflamme von neuem, verlöscht beim Aufschieben abermals etc.

e) Das geringe spezifische Gewicht des Wasserstoffs wird auf verschiedene Weise demonstriert. Am einfachsten in der durch Figur 468 dargestellten Weise, indem man beide Flaschen mit Wasserstoffgas füllt, zu gleicher Zeit verkehrt aus dem Gasometer hebt, die eine umdreht und

nach einigen Sekunden entzündet, wobei eine Explosion eintritt, während aus der anderen verkehrt gehaltenen noch nach längerer Zeit das Wasserstoffgas ruhig ausbrennt. — Hat man eine Vorlesungswage, so bringt man eine im Bügel derselben verkehrt (mit der Öffnung nach unten) aufgehängte Glocke ins Gleichgewicht und leitet mittels eines umgebogenen Glasrohrs Wasserstoff hinein, worauf der Arm der Wage, an dem die Glocke hängt, aufsteigt.

Auch folgender Versuch kann empfohlen werden. Man füllt eine Flasche mit Wasserstoff und spannt sie mit der Öffnung nach unten in den Retortenhalter. Hierauf wird ein heberförmig gebogenes, ungleichschenkliges Glasrohr ebenfalls mit Wasserstoff gefüllt, beide Öffnungen mit den Fingern geschlossen, der kürzere Schenkel, nachdem man den Finger entfernt, rasch von unten her in die Flasche geschoben, dann auch der längere Schenkel geöffnet und das aus diesem ausströmende Gas rasch entzündet. — Bequemer läßt sich dieser Versuch mittels des Apparats ausführen, welcher auf der diesem Werke beigegebenen Tafel (Fig. 7) abgebildet ist. Eine oben geschlossene Glasglocke ist an einem Stativ befestigt und mit einem 5—8 mm weiten, beiderseits offenen, gebogenen Glasrohr versehen, dessen äußeres Ende über den Knopf der Glocke hinausragt. Man verbindet dieses Ende mittels eines Kautschukschlauchs mit dem Wasserstoffgasometer oder dem Wasserstoffentwicklungsapparat und leitet einen raschen Strom Wasserstoff ein, bis man annehmen kann, daß alle Luft aus der Glocke verdrängt ist, zieht dann den Kautschukschlauch von der Glasröhre ab und entzündet das austretende Gas sogleich. Dasselbe brennt anfangs mit ruhiger Flamme, welche allmählich zu zittern beginnt; dann wird ein tiefer brummender Ton hörbar, der immer höher wird, bis sich die Flamme in das Glasrohr zurückzieht und deutlich sichtbar in die Glocke schlüpft, worauf eine dumpfe, ganz gefahrlose Explosion erfolgt. — In anderer Weise führt man denselben Versuch aus, indem man eine oben tubulierte Glasglocke in der pneumatischen Wanne mit Wasserstoff füllt, dann aus dem Wasser hebt und, indem man sie mit der einen Hand am Halse hält, mit der anderen den Stöpsel entfernt, worauf ein Assistent sogleich eine Flamme an die Öffnung hält. Das Gas brennt mit großer Flamme anfangs ruhig und giebt schließlich eine starke gefahrlose Explosion.* — In kleinerem Maßstabe gelingt der Versuch, wenn man statt der Glocke ein Kugelrohr nimmt und im übrigen ebenso verfährt (s. weiter unten § 33).**

* H. SCHIFF, *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 10, S. 2057. — *Chem. Centr.-Blatt* 1878, S. 82.

** ROSENFELD, *Poggendorff's Annalen*, Bd. 157, S. 494. — *Chem. Centr.-Blatt* 1876, S. 339.

Durch den in Figur 469 dargestellten Versuch wird gezeigt, daß Wasserstoff in einem verkehrt gehaltenen, mit Luft gefüllten Cylinder aufsteigt und jene zum Teil daraus verdrängt. — Endlich wird die relative Leichtigkeit des Wasserstoffs an dem Aufsteigen eines damit gefüllten Ballons beobachtet. Derselbe wird, nachdem er zuvor ausgedrückt ist, mit seiner Öffnung über das Gasausströmungsrohr (Fig. 465) geschoben und unten mit einer losen Fadenschlinge umgeben. Man öffnet den Hahn des Gasometers, zieht, sobald der Ballon genügend aufgeblasen ist, die Schlinge zu und streift jenen vom Ausströmungsrohre ab.

§ 21. Erhitzen der Metalle in einer Wasserstoffatmosphäre.

Eine Wasserstoffentwickelungsflasche oder ein mit Wasserstoff gefüllter Gasometer, ein Absorptionsturm mit Chlorcalcium, zwei böhmische Glasröhren, 40—50 cm lang, beiderseitig mit durchbohrten Korken geschlossen, an dem einen Ende mit rechtwinklig aufwärts gebogenem Gasausströmungsrohre, ein Kugelrohr, eine Röhrenheizlampe, zwei Röhrenträger.

- a) Ein Stück dünnes blankes Kupferblech, 30 cm lang, 2—3 cm breit.
- b) Einige Gramm Cadmium.
- c) Einige Gramm Blei.

a) Kupfer. Das Kupferblech wird vor dem Gebrauche mit etwas verdünnter Schwefelsäure mittels eines Baumwollenbausches auf beiden Seiten gereinigt, dann mit Wasser abgewaschen, mit einem Tuche ganz trocken gewischt und mit Kreide blank geputzt. Hierauf faltet man es der Länge nach mehrmals zusammen und schiebt es in das böhmische Rohr, welches man verschließt, mit dem Apparate verbindet (Fig. 470) und auf die Röhrenträger legt. Jetzt leitet man trocknen Wasserstoff durch den Apparat, und nachdem man sich durch eine Probe (Seite 321) davon überzeugt hat, daß alle Luft ausgetrieben ist, entzündet man das ausströmende Gas. Nun erst wird die Röhrenheizlampe angezündet, doch nicht gleich unter das Rohr gesetzt, sondern zuerst dicht daneben so aufgestellt, daß die Flamme seitlich am Rohre vorübergeht und diese durch Strahlung erwärmt. Dann erst schiebt man die Lampe unter und erhitzt bis zum Glühen des Glases, wobei das Metall fortwährend seinen Glanz und seine Farbe unverändert bewahrt.

Nachdem das Glühen in dieser Weise längere Zeit fortgesetzt wurde, verlöscht man die Lampe und läßt das Gas noch eine kurze Zeit hindurchströmen, bis die Röhre nicht mehr glüht. Hierauf zieht man den Kautschukschlauch von der Einströmungsöffnung ab und bringt, indem man das Gasausströmungsrohr mit der noch brennenden Flamme in die Höhe hebt, die Röhre in eine stark geneigte Lage. Die eindringende

Luft verdrängt den Wasserstoff, und in dem Maße, wie sie in der Röhre aufsteigt, überzieht sich das Metall mit den bekannten Farben, welche deutlich und weithin sichtbar sind.

Das Glasrohr kann, wenn es vorsichtig behandelt wird, mehrmals zu diesem Versuche dienen. Wohl zu beachten ist, daß man zur Wasserstoffentwicklung reines Zink und reine Salzsäure anwendet, da sonst leicht durch den Schwefelgehalt des Zinks (welches häufig aus alten Abfällen granuliert wird) oder auch durch einen Arsengehalt des Zinks oder der Säure das Kupfer seinen reinen Glanz verlieren und dadurch das Resultat des Versuchs getrübt werden würde. (Man leitet das Gas der Vorsicht halber, bevor es in den Absorptionsturm tritt, durch eine

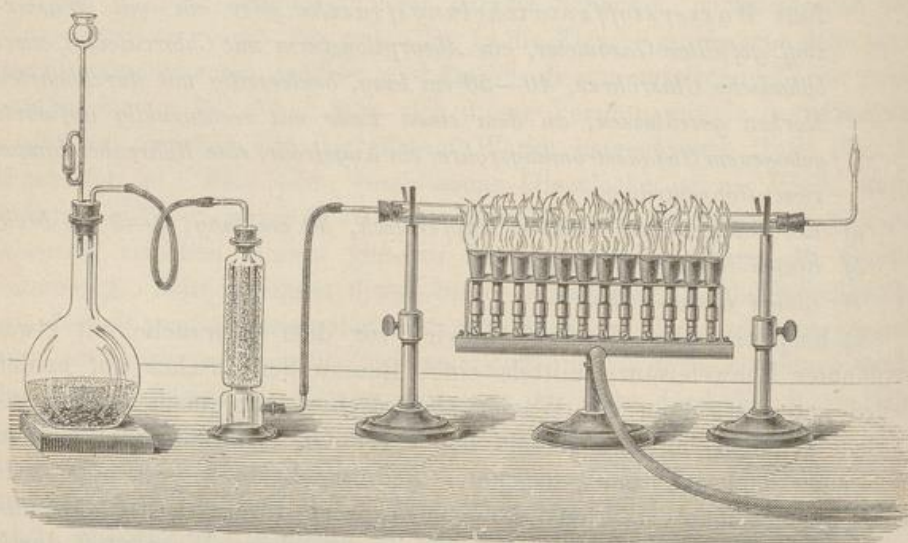


Fig. 470. Glühen von Kupfer im Wasserstoffstrome.

verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium.) Will man statt des Kupferblechs Kupferdrehspäne anwenden, so müssen diese, da sie in der Regel oberflächlich (durch Fett) verunreinigt sind, zuvor gereinigt werden, weil sie sonst beim Glühen durch Verkohlung des Fettes schwarz werden. Man wäscht sie wiederholt mit Benzin, dann mit starkem Alkohol und trocknet sie vorsichtig. Noch sicherer würde es sein, die käuflichen Späne zuvor durch Glühen in einem Luftstrome oberflächlich zu oxydieren und dann wieder in reinem Wasserstoffe zu reduzieren. Sie erscheinen dann zwar nicht blank, aber in reinstem Kupferrot. Um damit den eigentlichen Versuch auszuführen, füllt man sie in eine frische, wohl ausgetrocknete und gereinigte Röhre. Dabei ist zu erwähnen, daß, wenn man Wasserstoff aus Zink und Salzsäure entwickelt und das Gas direkt aus der

Gasentwicklungsflasche in den Apparat leitet, in der Regel geringe Mengen Salzsäure mit fortgerissen und in dem Trockenrohre nicht genügend zurückgehalten werden. In diesem Falle bildet sich etwas Chlorkupfer, welches, da es flüchtig ist, sich an der Wand der Röhre ansetzt und die Durchsichtigkeit des Glases dadurch beeinträchtigt. Auch färbt sich die Flamme des austretenden Wasserstoffs grün. Um diese störenden Nebenerscheinungen zu vermeiden, muß man das Gas zuvor noch durch ein mit Kali gefülltes Absorptionsrohr leiten oder zur Entwicklung verdünnte reine Schwefelsäure anwenden.

b) Kadmium. Die Vorbereitung des Versuchs ist genau dieselbe wie unter a). Statt des Kupferblechs bringt man aber 5–10 g Kadmium in die Röhre und zündet nur die ersten sechs Brenner der Röhrenheizlampe an. Das Metall wird nun geschmolzen, indem man das Rohr sehr vorsichtig erwärmt. Giebt man gleich zu starkes Feuer, so erhitzt sich das Glas weit über den Schmelzpunkt des Kadmiams und wird dann, wenn die Schmelzung eintritt, regelmäfsig zersprengt. (Man verhütet diesen Übelstand, wenn man das Metall in ein Porzellanschiffchen legt, doch muß man dann weit stärkere Hitze anwenden.) Die Flamme wird nun so verstärkt, dafs das Metall zum Sieden kommt. Die Kadmiumdämpfe werden von dem Wasserstoffe ein Stück mit fortgeführt und setzen sich weiterhin als glänzende Tropfen in der Röhre ab, welche krystallinisch (zu Oktaedern, Dodekaedern etc.) erstarren (KÄMMERER*).

c) Blei. Um Blei im Wasserstoffstrom zu schmelzen, wendet man eine Kugelhöhre an, das Metall wird blank geschabt, in kleine Stückchen geschnitten, in die Kugel gebracht und im übrigen der Versuch wie vorher beschrieben ausgeführt. Auch hier hat man beim Anwärmen der Röhre dieselbe Vorsicht anzuwenden, wie beim Kadmium.

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 7, S. 1724. — *Chem. Centr.-Blatt* 1875, S. 66.

DRITTES KAPITEL.

Veränderung der Luft bei ihrer Einwirkung auf Metalle.

Die Veränderung der Luft bei ihrer Berührung mit erhitzten Metallen ergibt sich aus ihrer Volumveränderung und dem Verluste der Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten. Die Verbindung des verlorengegangenen Teils der Luft mit dem Metalle wird aus der Gewichtszunahme des letzteren abgeleitet. Wiedergewinnung dieses Teils.

Entdeckung des Sauerstoffs.

Eigenschaften des Sauerstoffs. Sein Anteil an der gewöhnlichen Verbrennung. Analogie der letzteren mit der Veränderung der Metalle.

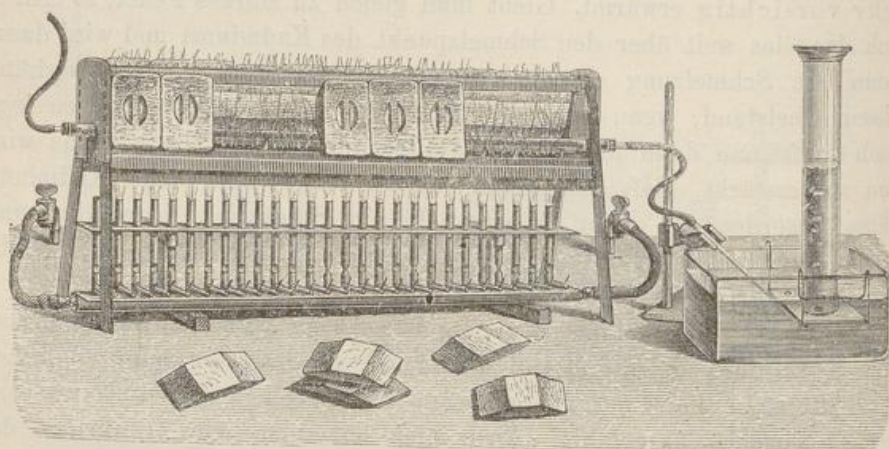


Fig. 471. Glühen von Kupfer im Luftstrome.

§ 22. Erhitzen von Kupfer im Luftstrome. (Qualitativer Versuch.)

Ein böhmisches Glasrohr, 50—60 cm lang, beiderseitig mit durchbohrten Korken verschlossen, in denen kurze Glasröhren stecken; ein mit Luft gefüllter Gasometer oder ein anderer Luftblaseapparat (Wassertrommelgebläse); Trockenapparate; ein Gasableitungsrohr, eine pneumatische Wanne, ein hoher Fußcylinder. Ein Liebig'scher Verbrennungsofen (für Holzkohle) oder ein Gaslampenofen.

Nachdem der Apparat (Fig. 471) zusammengestellt und auf seine Dichte geprüft ist, erhitzt man die Röhren anfangs schwach, dann bis zum Glühen und leitet einen Luftstrom hindurch. Zur Regulierung desselben schaltet man in dem Kautschukschlauche zwischen dem Gebläse und der Waschflasche einen Hahn (wie Fig. 333, S. 229) ein. Zuerst

läßt man das aus der Glasröhre ausströmende Gas frei austreten, bis man überzeugt sein kann, daß die Oxydation des Kupfers in der Röhre in vollem Gange ist; dann schiebt man das Gasableitungsrohr unter den Fußcylinder in der pneumatischen Wanne. Man darf die Luft nicht zu schnell passieren lassen, damit sich nicht ein Teil derselben der Einwirkung auf das Kupfer entziehe.

Muß man in Ermangelung von Gasfeuerung mit dem Kohlenofen (Fig. 472) arbeiten, so wird eine halbe Stunde vor Beginn des Unterrichts eine hinreichende Menge Holzkohlen in einem Windofen zum vollkommenen Glühen gebracht. Die Kohlenstücke werden bis auf die Größe einer Faust zerschlagen; nur vollständig glühende Kohlen legt man

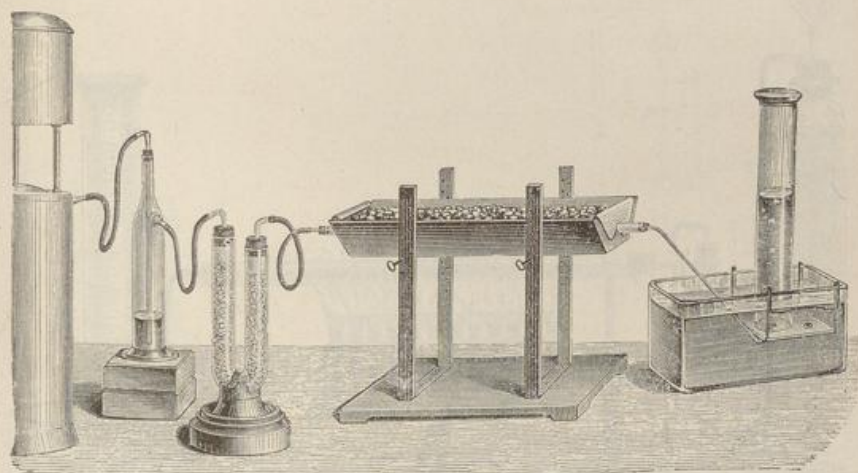


Fig. 472. Glühen von Kupfer im Luftstrome.

mittels einer gewöhnlichen Feuerzange oder Tiegelzange in den Verbrennungsofen, und zwar so, daß das böhmische Verbrennungrohr allseitig davon umgeben ist. Da der kalte Blechofen anfangs selbst erwärmt werden muß, so hören die zuerst hineingelegten Kohlen scheinbar auf zu glühen; die Glut tritt aber, wenn der Ofen vollgepackt ist, von selbst wieder ein. Man hat daher nicht nötig zu blasen oder Luft zuzuwehen, wodurch nur ein unnützes Steigern der Hitze und Umherfliegen der Aschenteile bewirkt wird. Soll der Versuch längere Zeit fortgesetzt werden,* so legt man für die allmählich abbrennenden Kohlen neue glühende nach.

* Dies wird geschehen müssen, wenn man das so erzeugte Kupferoxyd zu einem späteren Reduktionsversuche wieder benutzen will.

Die Prüfung des im Cylinder aufgefangenen Stickstoffs geschieht einfach durch Eintauchen eines brennenden Spans; zur Vergleichung taucht man den brennenden Span in einen gleichen mit Luft gefüllten Cylinder.

§ 23. Erhitzen von Kupfer im Luftstrome. (Quantitativer Versuch.)

- a) Ein böhmisches Rohr, 40—60 cm lang, zwei gleiche graduierte Cylinder von 1 Liter Inhalt, der eine mit Trichterrohr; ein Trockenrohr.
 b) Ein aus zwei Flaschen bestehender Apparat wie Figur 474.

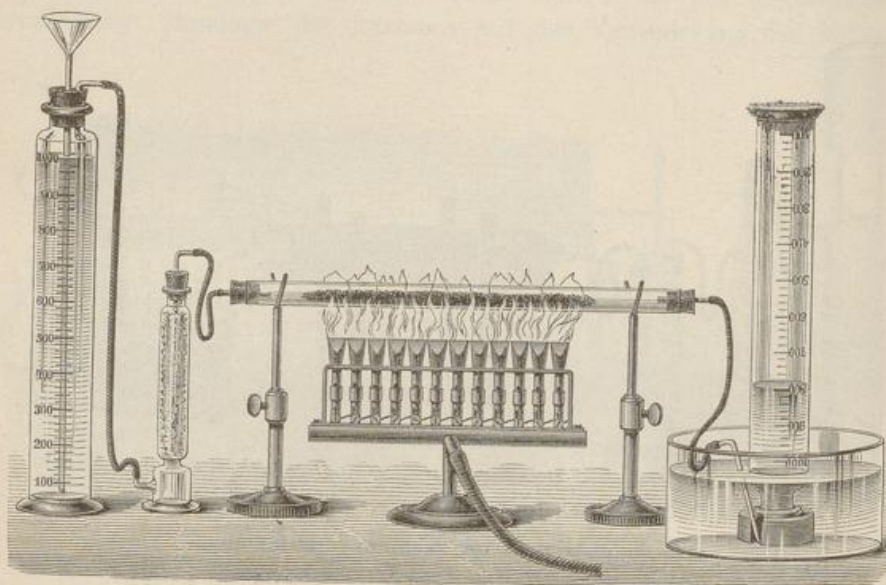


Fig. 473. Glühen von Kupfer im Luftstrome.

a) Der Apparat wird so zusammengestellt, wie Figur 473 zeigt. Der Cylinder zur linken Hand ist anfangs leer, der zur rechten mit Wasser gefüllt. Das Rohr ist mit Kupferspänen gefüllt. Bevor man die Lampe anzündet, füllt man den linken Cylinder durch das Trichterrohr mit Wasser und treibt dadurch die Luft in den rechten, wobei man beobachtet, daß das Luftvolum unverändert geblieben ist (die Differenz, welche notwendig durch das Volum des Trichterrohrs veranlaßt wird, stellt man hierbei durch Ablesen an der Teilung des zweiten Cylinders fest). Nun wird der erste Cylinder wieder entleert, der zweite gefüllt und der Apparat ganz so angeordnet wie zuvor, nur mit dem Unterschiede, daß das Ableitungsrohr nicht in die pneumatische Wanne getaucht wird.

Hierauf erhitzt man das Rohr zum Glühen, bringt die Gasausströmungsröhre, sobald aus derselben keine Blasen (wegen Ausdehnung der erwärmten Luft im Rohre) mehr austreten, unter den Cylinder in der pneumatischen Wanne, gießt langsam Wasser durch das Trichterrohr bis zur obersten Marke, zieht das Rohr wieder aus der Wanne und verlöscht die Lampe. $\frac{1}{5}$ des Luftvolums ist verschwunden, und durch Prüfung mittels eines brennenden Spans erkennt man die eingetretene Veränderung der Luft. (VAN HASSELT*.)

b) In anderer Weise läßt sich dieser Versuch nach FRIEDRICH C. G. MÜLLER** folgendermaßen ausführen. Das mit Kupfer gefüllte Rohr *AB* ist einerseits mit der Flasche *C*, andererseits mit der MARIOTTE'schen Flasche *D* verbunden. *C* faßt ungefähr 3 l und ist mit einem Hahn-

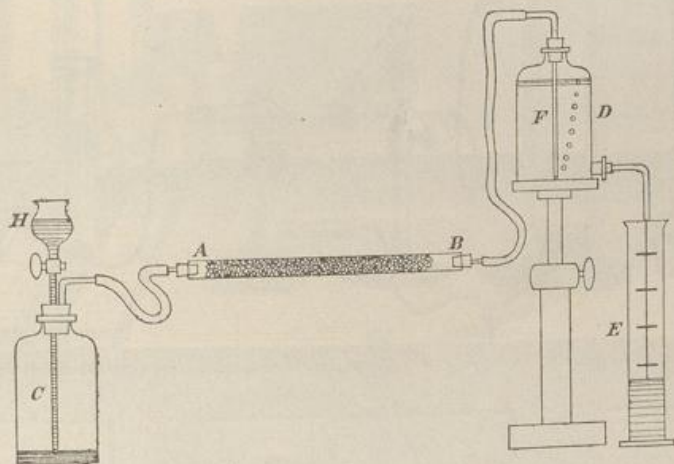


Fig. 474. Glühen von Kupfer im Luftstrome.

trichter *H* versehen. Läßt man, ohne das Rohr zu erhitzen, durch *H* eine abgemessene Menge Wasser (z. B. 500 ccm) in *C* einfließen, so wird daraus eine gleich große Menge Luft verdrängt, welche durch das Rohr *F* in die Flasche *D* eintritt und sich oberhalb des Wassers ansammelt. Hierfür fließen genau 500 ccm Wasser aus *D* aus und können in dem graduierten Fußzylinder *E* gemessen werden. Soll der Versuch beginnen, so wird bei geschlossenem Trichterhahn die Röhre *AB* so lange erhitzt, bis die Temperatur stationär geworden ist und kein Tropfen Wasser mehr aus *D* ausfließt. Dann läßt man langsam 500 ccm Wasser durch *H* herabfließen und schließt den Hahn, sobald das Niveau in der Röhre auf das des Wassers in der Flasche herabgesunken ist. Sobald sich der

* *Maandblad*, Bd. 9, S. 74. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 495.

** *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 445.

Druck im ganzen Apparat ausgeglichen hat, befinden sich im Maßcylinder etwa 395 ccm abgelaufenen Wassers. Die beiden Flaschen *C* und *D* sind durch einen Schirm so zu schützen, daß sie von der strahlenden Wärme des Ofens nicht beeinflusst werden. Der Versuch kann sogleich mehrere Male hintereinander mit demselben Resultat wiederholt werden.

Da der Stickstoff bei dieser Versuchseinrichtung ebenso wie bei der vorigen mit Wasserdampf gesättigt ist, so ist sein Volumen um das des aufgenommenen Wasserdampfs vermehrt; letzteres ergibt sich aus den Tensionstabellen und muß abgezogen werden, wenn man ein wissenschaftlich scharfes Resultat erhalten will.

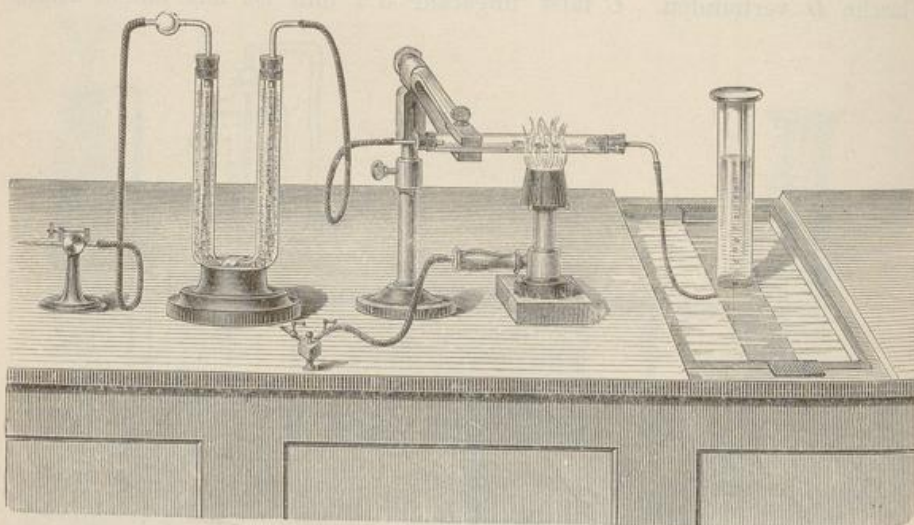


Fig. 475. Verbrennung von Magnesium im Luftstrome.

§ 24. Verbrennung von Magnesium im Luftstrome. (Quantitativer Versuch.)

Ein böhmisches Glasrohr, 25 cm lang, beiderseitig mit durchbohrten Korken verschlossen. Ein Retortenhalter, ein Trockenrohr, eine pneumatische Wanne, ein Fußcylinder, ein Präzisionshahn, eine Vorlesungswage.

Das Rohr wird am Ausströmungsende mit dem durchbohrten Kork verschlossen, ein lockerer Asbestpfropf von 2 cm Länge bis an den Kork geschoben, dann 40 cm Magnesiumband, locker zusammengewickelt, in das Rohr geschoben und auch der andere Kork aufgesetzt. Jetzt bringt man das Rohr auf der Wage ins Gleichgewicht und ordnet dann den Apparat so an, wie Figur 475 zeigt, doch darf das Gasausströmungsrohr

noch nicht in die pneumatische Wanne getaucht werden. Durch Untersetzen der Lampe erhitzt man die Stelle, wo das Magnesiumband liegt,

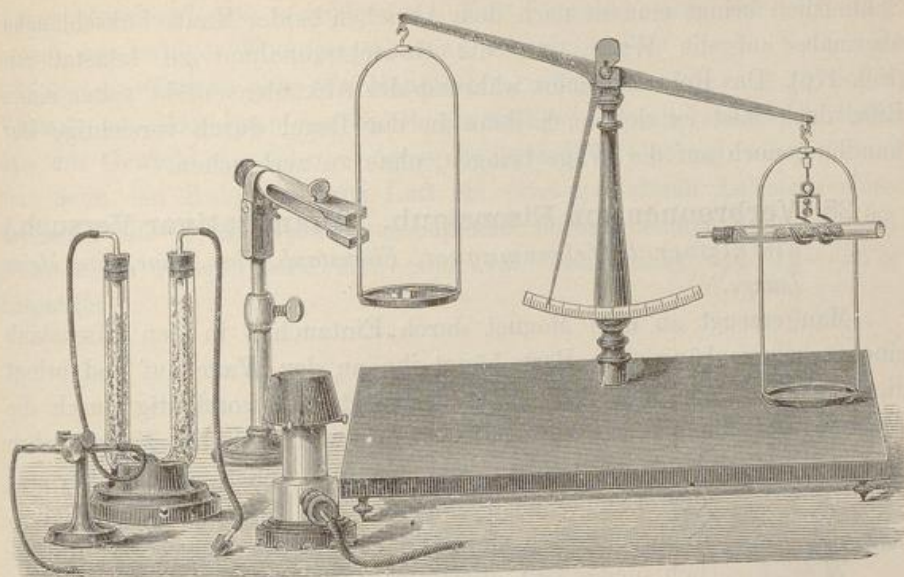


Fig. 476. Gewichtszunahme des Magnesiums beim Verbrennen.

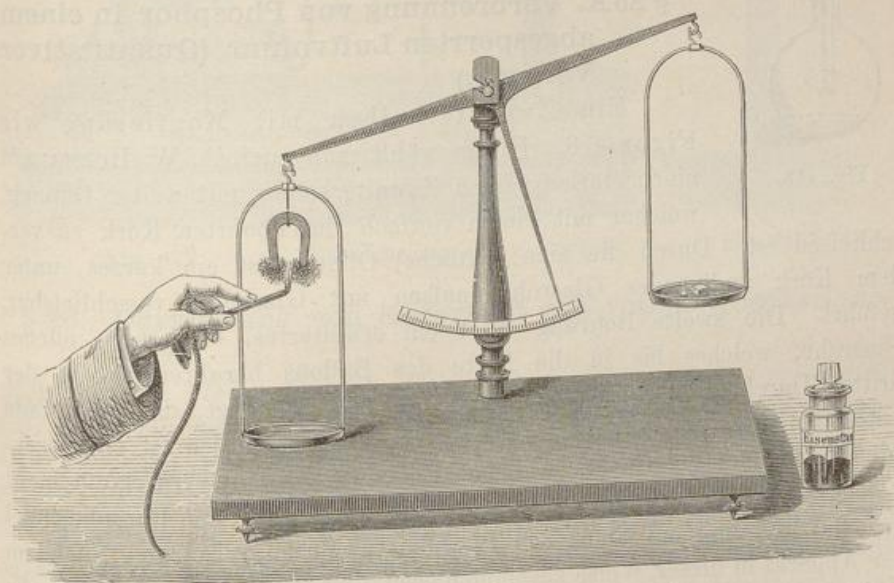


Fig. 477. Gewichtszunahme des Eisens beim Verbrennen.

anfangs schwach, dann stärker und dreht den Hahn so weit auf, daß ein langsamer Luftstrom die Röhre passiert. Sobald das Metall zu brennen beginnt, führt man den Schlauch unter den Cylinder, reguliert den Luft-

strom angemessen, verkleinert oder entfernt die Flamme ganz und läßt nach dem vollständigen Verbrennen des Magnesiums das Rohr erkalten. Schliesslich bringt man es nach dem Abziehen beider Kautschukschläuche abermals auf die Wage, um die Gewichtszunahme zu konstatieren (Fig. 476). Das Rohr bekommt während des Abkühlens nicht selten einen Rifs, doch läßt es sich auch dann in der Regel durch vorsichtige Behandlung noch auf die Wage bringen, ohne zu zerbrechen.

§ 25. Verbrennen von Eisenstaub. (Quantitativer Versuch.)

Ein kleiner Hufeisenmagnet, Eisenstaub, eine Wage, eine kleine Lampe.

Man erzeugt an dem Magnet durch Eintauchen in den Eisenstaub einen zusammenhängenden Bart, hängt ihn an der Wage auf und bringt diese ins Gleichgewicht, dann wird der Bart sehr vorsichtig durch die Flamme der Lampe erwärmt (Fig. 477), wodurch die Eisenteilchen bald ins Glühen kommen und nach der Entfernung der Lampe noch längere Zeit fortfahren zu glühen. Währenddessen sinkt die betreffende Wagschale allmählich nieder. (A. W. HOFMANN*.)



Fig. 478.

§ 25 A. Verbrennung von Phosphor in einem abgesperrten Luftvolum. (Quantitativer Versuch.)

Ein Zweiliterkolben mit Montierung wie Figur 478. Hierzu wählt man nach A. W. HOFMANN** einen starkwandigen Zweiliterkolben mit weiter Öffnung, welcher mit einem vierfach durchbohrten Kork zu verschließen ist. Durch die eine (seitliche) Öffnung ist ein kurzes, unter dem Kork endigendes Glasrohr, aufsen mit Glashahn verschließbar, geführt. Die zweite Bohrung trägt ein erweitertes, beiderseits offenes Glasrohr, welches bis in die Mitte des Ballons herabreicht. In der dritten Durchbohrung ist ein Phosphorlöffel so befestigt, daß er gerade unter dem Glasrohre steht. In die vierte Bohrung endlich ist ein Quecksilbermanometer eingesetzt. Auf dem Boden des Ballons wird eine Schicht Eisenoxyd oder eine andere Substanz geschüttet, und in den Phosphorlöffel etwas Asbest und ein Stückchen Phosphor (etwa 0,5 g) gelegt. Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengesetzt ist, saugt man am Hahnrohr mittelst der Wasserluftpumpe rasch und überzeugt sich nach Abschluß des Hahns von der Dichtigkeit aller Verschlüsse. Ist dies geschehen, so

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft* 1869, Bd. 2, S. 237.

** *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch.*, Bd. 15, S. 2656. — *Chem. Centr.-Bl.* 1883, S. 361.

wird der Apparat gewogen, ein kurzes Stück erhitzten Kupferdrahts (welches mit gewogen wurde) durch die mittlere Glasröhre geworfen und diese schnell wieder verschlossen. Der Phosphor entzündet sich und brennt mit ruhiger Flamme, während das Manometer steigt. Nach Abkühlung des Ganzen geht das Manometer zurück, zeigt also ein partielles Vakuum an. Man kann nur durch abermaliges Wiegen zunächst darthun, daß das Gewicht des ganzen Apparats unverändert geblieben ist. Öffnet man dann den Hahn, so tritt Luft ein, was man durch Aufsetzen einer kleinen Pfeife mittels Kautschukschlauchs hörbar machen kann. Durch nochmaliges Wiegen läßt sich eine Gewichtszunahme von 0,5—0,6 g konstatieren.

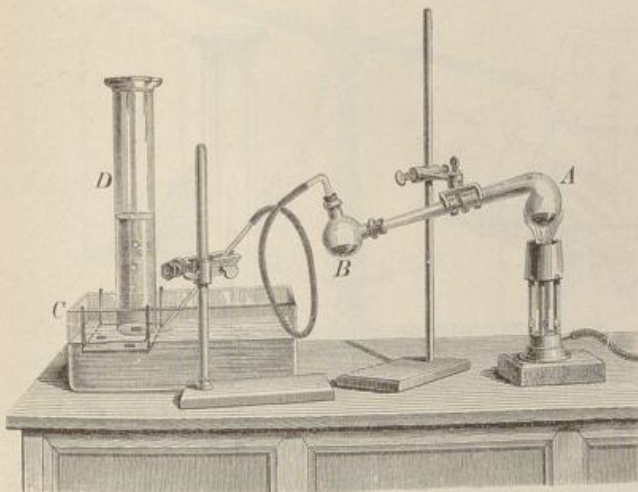


Fig. 479.

Entwicklung von Sauerstoff.



Fig. 480.

§ 26. Darstellung von Sauerstoff aus rotem Quecksilberoxyd.

Eine kleine Retorte (3) aus böhmischem Glase mit doppelt tubulierter Vorlage und Gasableitungsvorrichtung; pneumatische Wanne nebst Fußcylinder; ein Retortenhalter, eine Glasplatte. — Rotes Quecksilberoxyd, einige Holzspäne.

Man füllt die Retorte ungefähr zu einem Drittel mit Quecksilberoxyd, reinigt die Innenwand des Halses mittels einer Federfahne und setzt den Apparat, wie Figur 479 zeigt, zusammen, doch bringt man das Ausströmungsrohr erst dann in die Wanne, wenn durch Entzündung eines glimmenden Spans das Auftreten von freiem Sauerstoff konstatiert ist. Das im Halse sich ansetzende Quecksilber bringt man durch zeitweiliges Schütteln des Retortenhalses in die Vorlage. (Die Vorlage darf im Ver-

gleich zur Retorte nur klein sein, damit nicht zu viel des sich entwickelnden Sauerstoffs nötig ist, um die Luft aus ihr zu vertreiben.) Das Gas wird mittels eines glimmenden Spans geprüft (Fig. 480).

§ 27. Verbrauch von Sauerstoff beim Verbrennen eines Lichts.

Ein weites und tiefes Cylinderglas, ein Kolben von 2 l Inhalt, ein gebogener Draht mit Lichthülse. — Oder: ein Draht mit Lichthülse und Stativ, eine Krystallisationsschale, ein hoher Fußcylinder.

Benutzt man den Apparat (Fig. 481), so füllt man das cylindrische Glasgefäß mit Wasser, entzündet das Licht, bringt es in die durch die

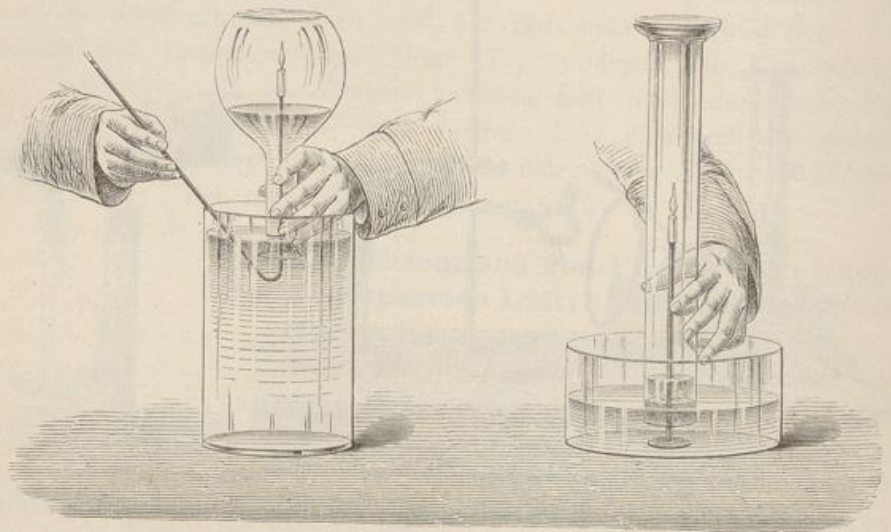


Fig. 481.

Fig. 482.

Verbrauch von Sauerstoff beim Verbrennen von Licht.

Figur dargestellte Haltung und stürzt den leeren Kolben darüber. Nachdem das Licht verloschen, wird es durch Eintauchen des Drahts in das Wasser herausgezogen, die Flasche mit einer Glasplatte bedeckt, aus dem Wasser genommen und das rückständige Gas geprüft. — Die durch Figur 482 illustrierte Ausführung des Versuchs ist bequemer, gestattet aber eine nachträgliche Prüfung des Gases nicht, weil man den Cylinder von der Lichthülse abheben muß. Doch läßt sich derselbe Zweck auch hier erreichen, wenn der Fuß der Lichthülse aus einer ebenen Metallplatte besteht, welche groß genug ist, um die untere Öffnung des Cylinders zu bedecken.

§ 28. **Gewichtszunahme beim Verbrennen einer Kerze.**

Ein Glaszylinder, in der Mitte mit Metallsieb, oben mit Aufhängevorrichtung und unten mit Lichthülse. Eine Wage. Natriumhydrat in Stücken.

KOLBE war der erste, der die Gewichtszunahme einer Kerze beim Verbrennen durch einen Vorlesungsversuch zur Anschauung brachte.* Die Kerze wird auf einem mehrfach durchbohrten Kork befestigt, mit dem man die untere Öffnung eines gewöhnlichen Lampencylinders verschließt. Oben werden durch eine Wasserluftpumpe die Verbrennungsgase abgesogen und gehen 1. durch ein leeres U-Rohr, 2. durch ein Kölbchen mit Kalkwasser, 3. durch zwei Natronkalkröhren. Sämtliche Apparate sind

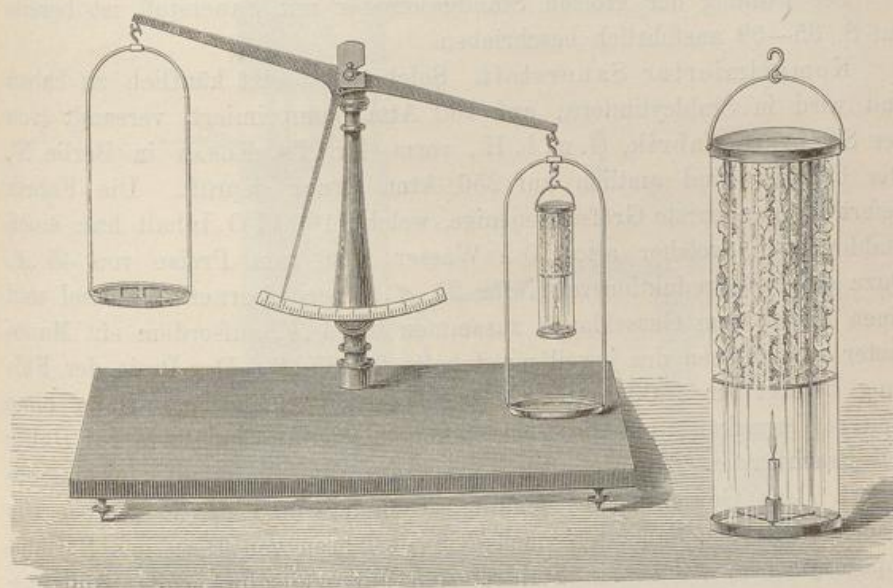


Fig. 483. Gewichtszunahme beim Verbrennen von Licht. Fig. 484.

an einem Glasstabe befestigt und an einer Wage ins Gleichgewicht gebracht. Dieser Apparat zeigt nicht nur die Gewichtszunahme, sondern zugleich die Bildung von Kohlensäure und Wasser. Da der Schüler aber die Bekanntschaft mit diesen Verbrennungsprodukten noch nicht gemacht hat, so genügt eine von V. MEYER** vorgeschlagene Vereinfachung dieses Apparats, welcher in Figur 484 abgebildet ist. Der Cylinder, in welchem das Licht brennt, ist in $\frac{1}{3}$ seiner Höhe durch ein weitmaschiges starkes Drahtnetz in zwei Teile geteilt. Der obere Teil wird mit haselnußgroßen Stücken von Natriumhydrat gefüllt, der Apparat auf der Wage, nachdem

* *Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 2, S. 630. — *Chem. Centr.-Bl.* 1870, S. 1.

** *Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 9, S. 1666. — *Chem. Centr.-Bl.* 1877, S. 2.

man einen Pappdeckel auf die Schale, an welcher der Cylinder hängt, gelegt hat, ins Gleichgewicht gebracht und nun das Licht entzündet. Während der Verbrennung sinkt die Wagschale langsam nieder, bis sie aufschlägt. Das Natriumhydrat schmilzt durch die Wärme der Flamme bald und fließt herunter. Aus diesem Grunde wird die Pappscheibe untergelegt. Man kann das Abtropfen vermeiden, wenn man auf das Drahtnetz zuerst eine Schicht grober Stücke von zerschlagenem gebranntem Kalk legt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Cylinder entleert, gereinigt und aufbewahrt.

§ 29. Darstellung von Sauerstoff im grossen.

Die Füllung der grossen Standgasometer mit Sauerstoff ist bereits auf S. 35—39 ausführlich beschrieben.

Komprimierter Sauerstoff. Solcher ist jetzt käuflich zu haben und wird in Stahlcylindern, auf 100 Atm. komprimiert, versandt (von der Sauerstofffabrik, G. m. b. H., vorm. Dr. TH. ELKAN in Berlin N). Die Cylinder sind amtlich auf 250 Atm. Druck geprüft. Die Fabrik liefert als gangbarste Grösse diejenige, welche 1000 l O Inhalt hat: einen Stahlcylinder, welcher also 10 l Wasser faßt zum Preise von 45 *M.* Dazu ein Druckreduktionsventil für 25 *M.*, einen eisernen Schlüssel und einen Nippel zum Gasschlauch zusammen für 4 *M.*, ausserdem ein Manometer zum Messen des jeweiligen Inhalts für 35 *M.* Der Preis der Füllung beträgt für 1000 l 10 *M.* Der Versand erfolgt per Bahn ohne weitere Verpackung und die Rücksendung als leere Emballage zur Hälfte des Frachtsatzes. Die Cylinder werden auf Wunsch auch leihweise geliefert. Das Gewicht eines gefüllten Cylinders beträgt 20 Ko. — Die Fabrik stellt den Sauerstoff nach dem Verfahren von BRIN aus Bariumsuperoxyd her, welches in Stahlretorten auf Weissglut erhitzt und ausgepumpt und darnach wieder bei Rotglut mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht wird.

§ 30. Darstellung von Sauerstoff im kleinen.

1. Aus chlorsaurem Kali.

Eine Retorte (4 oder 5) oder ein Kolben mit flachem Boden (sogen. Erlenmeyer'scher Kolben) mit Gasableitungsvorrichtung oder ein 45—50 cm langes, 2—3 cm weites, an der einen Seite zugeschmolzenes Glasrohr (Sauerstoffrohr), ein Gasometer. — Gepulvertes chlorsaures Kali, gepulverter Braunstein.

Die Bereitung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali (Fig. 485) ist, wenn man mit der nötigen Ruhe und Vorsicht arbeitet, eine ganz gefahrlose Operation; vor allen Dingen hat man sich vor Beginn des

Versuchs zu überzeugen, daß die Schläuche und Röhren für die Gasableitung vollkommen frei und übrigens weit genug sind, um selbst großen Gasmengen bequem den Durchtritt zu gestatten. Das chloresaure Kali wird fein gepulvert und mit zwei Drittel seines Gewichts ebenfalls fein gepulverten Braunsteins gemischt, welchen man vorher durch Glühen im eisernen Löffel oder auf dem Platinbleche prüft, ob er rein, d. h. frei von brennbaren Substanzen ist, die nicht selten durch irgend welche Zufälligkeiten beigemischt sind. Nach dem Mischen prüft man von neuem, ob die Sauerstoffentwicklung ruhig und nicht etwa explosionsartig verläuft; sollte letzteres der Fall sein, so ist das Gemenge unbrauchbar und

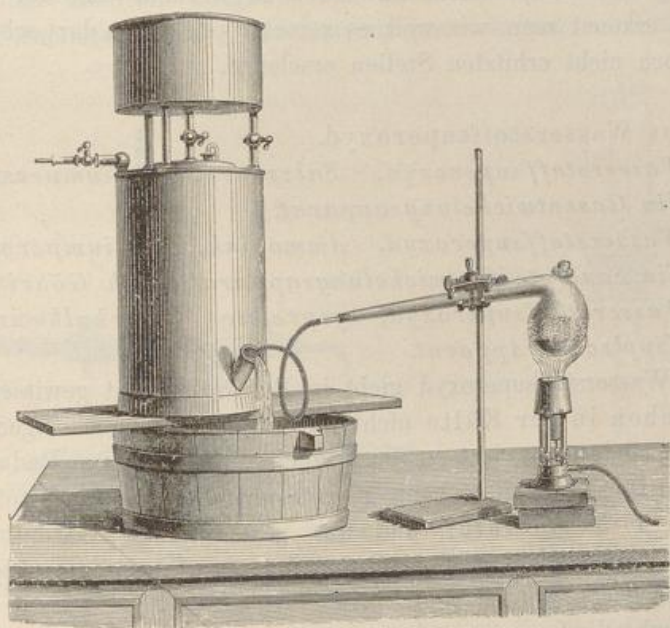


Fig. 485. Darstellung von Sauerstoff im kleinen.

mufs beseitigt werden, indem man es ins Wasser wirft. Zur Füllung eines gewöhnlichen Gasometers reichen 30—50 g chloresaures Kali und 20 bis 32 g Braunstein aus. Da sich bei der Zersetzung des mit Braunstein gemischten Salzes etwas Chlor entwickelt, so läßt man das Gas zuerst durch eine mit Kalilauge gefüllte Flasche streichen.

Als Gasentwickelungsgefäß nimmt man entweder eine Retorte oder besser einen ERLLENMEYER'schen Kolben, der seines ebenen Bodens wegen eine mehr gleichmäßige Erwärmung des Gemenges gestattet. Die Entwicklung beginnt schon bei sehr gelinder Wärme, deshalb mache man die Flamme anfangs nur klein. — Die meisten Versuche mit Sauerstoff im kleinen lassen sich auch ganz gut ohne Anwendung eines Gasometers

ausführen, wenn man sich zur Entwicklung des oben genannten Sauerstoffrohrs bedient. Dasselbe wird mit dem Gemenge zu $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ gefüllt, mit dem durchbohrten Korke verschlossen und dann horizontal auf dem Tische aufgeklopft, so daß sich oberhalb des Gemenges ein Kanal bildet. Man bringt das Rohr mittels des Retortenhalters (Fig. 486) oder zweier Röhrenträger in eine horizontale Lage und erhitzt das Gemenge mit einer gewöhnlichen Lampe, von der offenen Seite anfangend, an jeder Stelle so lange, bis keine weitere Sauerstoffentwicklung mehr stattfindet, und rückt dann die Lampe allmählich nach dem geschlossenen Ende hin. Die Entwicklung beginnt sogleich und kann in jedem Augenblicke durch Entfernung der Lampe leicht unterbrochen werden. An der Farbe des Gemenges erkennt man, wie weit es zersetzt ist, da es dort schwärzer als an den noch nicht erhitzten Stellen erscheint.

2. Aus Wasserstoffsperoxyd.

- a) *Wasserstoffsperoxyd, Salzsäure, Kaliumpermanganat. Ein Gasentwicklungsapparat.*
- b) *Wasserstoffsperoxyd, Ammoniak, Kaliumpermanganat. Ein Sauerstoffentwicklungsapparat nach Göhring.*
- c) *Wasserstoffsperoxyd, gepresste Chlorkalkwürfel, ein Kipp'scher Apparat.*

Das Wasserstoffsperoxyd giebt in Berührung mit gewissen höheren Oxyden schon in der Kälte nicht nur die Hälfte seines eigenen Sauerstoffs ab, sondern bewirkt zugleich auch eine partielle Reduktion des letzteren. Dies Verhalten kann man benutzen, um Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und aus gewöhnlichen Gasentwicklungsapparaten darzustellen, wofür in den letzten Jahren verschiedene Methoden angegeben worden sind.

a) Nach W. LINDNER läßt man zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Wasserstoffsperoxyd eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat fließen, worauf sofort die Gasentwicklung beginnt, während das Permanganat zum Manganosalz reduziert wird.

b) GÖHRING* schlägt vor, das Wasserstoffsperoxyd durch Ammoniakzusatz alkalisch zu machen und dazu eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat fließen zu lassen. Letzteres wird hierbei zu Mangansperoxyd reduziert, welches in braunen Flecken in der Flüssigkeit schwimmt. Um den Gang der Gasentwicklung zu regulieren, wendet man eine Flasche von der in Figur 487 abgebildeten Form an. Dieselbe hat einen

* *Chemiker-Zeitung*, Bd. 12, S. 1659 und Bd. 13, S. 660. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, I, S. 125 und 1889, II, S. 114.

Inhalt von 2—2½ l und ist an der Außenfläche mit einer Skala versehen, welche in Kubikcentimeter geteilt ist. Sie wird bis zu einem Teilstriche gefüllt, welcher die anzuwendenden ccm H₂O₂ und mit 10 multipliziert die resultierende Menge Sauerstoff angiebt.

In den Kork der Flasche sind drei Büretten eingesetzt, von denen die eine mit Ammoniakflüssigkeit, die andere mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (5 g in 1 l) und die dritte mit einer konzentrierten Phosphorsäurelösung gefüllt ist. Das Ammoniak versetzt man mit etwas Phenolphthalein. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so läßt man aus der Ammoniakbürette so viel Alkali zufließen, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert, und kann nun durch Zusatz weniger Tropfen Permanganatlösung die Sauerstoffentwicklung in Gang bringen,

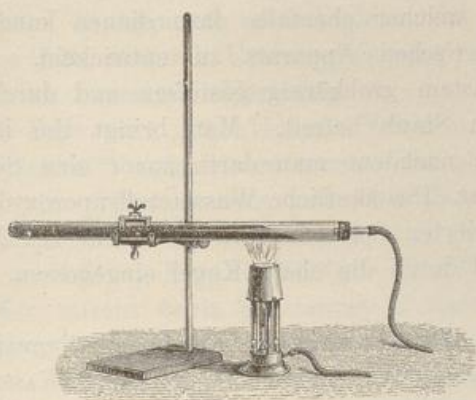


Fig. 486.

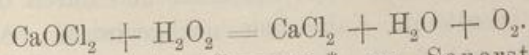
Sauerstoffentwickelungsrohr. Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsperoxyd.



Fig. 487.

die selbstthätig ihren Fortgang nimmt. Um sie zu unterbrechen, läßt man Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zufließen; ein erneutes Alkalischemachen bringt die Entwicklung wieder in Gang. Der Sauerstoff ist ammoniakhaltig und muß durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure geleitet werden.

c) Auch mit Chlorkalk entwickelt Wassersperoxyd Sauerstoff nach der Gleichung



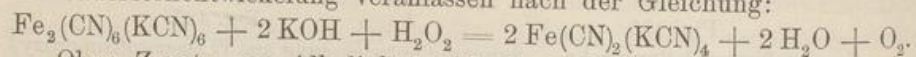
Diese Reaktion benutzt VOLHARD,* um Sauerstoff aus dem KIPP'schen Apparat zu entwickeln. Der Chlorkalk wird durch starken Druck zu Würfeln gepreßt (s. Darstellung von Chlor), welche man in die

* *Liébig's Annalen*, Bd. 253, S. 246. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, II, S. 633.

mittlere Kugel des Apparats bringt. Als Zersetzungsflüssigkeit dient eine käufliche Lösung von Wasserstoffsperoxyd, welche man mit so viel Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, als nötig ist, um das freie Alkali des Chlorkalks zu neutralisieren. Ein Liter Wasserstoffsperoxydlösung, welche 2,87% H_2O_2 enthält, würde 170 g 35%igen Chlorkalk in Anspruch nehmen; es ist jedoch zweckmäßig, einen Überschuss von Chlorkalk anzuwenden, sonst wird die Entwicklung nach einiger Zeit träge. Man nimmt daher auf 1 l H_2O_2 -Lösung 300 g Chlorkalk und setzt 57 ccm rohe Salzsäure vom spez. Gewicht 1,17 oder 53 ccm rohe Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,365 hinzu. Das Gas ist nicht rein, sondern enthält außer etwas Chlor in der Regel auch etwas Kohlensäure, da der Chlorkalk, besonders wenn er längere Zeit aufbewahrt worden ist, nicht frei von Calciumkarbonat ist.

Ein anderes Mittel, um das Wasserstoffsperoxyd katalytisch zu zersetzen, ist der Braunstein, welcher ebenfalls dazu dienen kann, um Sauerstoff mit Hilfe des KIPP'schen Apparats zu entwickeln. Nach BAUMANN* wird bester Braunstein grobkörnig gestossen und durch ein 2 mm Maschensieb von allem Staub befreit. Man bringt ihn in die mittlere Kugel des Apparats, nachdem man darin zuvor eine Schicht faserigen Asbest unterbreitet hat. Das käufliche Wasserstoffsperoxyd wird unter Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure (150 ccm H_2SO_4 auf 1 l H_2O_2 -Lösung) versetzt und durch die obere Kugel eingegossen. Der Sauerstoff ist rein.

Endlich kann auch rotes Blutlaugensalz (Ferricyankalium) in alkalischer Lösung in Berührung mit Wasserstoffsperoxyd nach KASSNER** eine Sauerstoffentwicklung veranlassen nach der Gleichung:



Ohne Zusatz von Alkali löst sich das Salz ruhig in dem Superoxyd auf; sobald man die Mischung aber mit Alkali versetzt, tritt sofort O-Entwicklung ein, welche so lange fortgeht, bis das KOH im Sinne der obigen Gleichung verbraucht ist.

Man kann sich dieser Reaktion bedienen, um aus jeder gewöhnlichen Gasentwicklungsflasche Sauerstoff in regelmässigem Strome darzustellen. Die Flasche wird mit einer Lösung von 53 g Ferricyankalium in 100 ccm 3prozentigem Wasserstoffsperoxyd beschickt und durch das Trichterrohr allmählich eine verdünnte Kalilösung nachgegossen. Aus der obigen Menge Salz erhält man 2 l Sauerstoff, welche ganz rein, mindestens nicht wie der aus Chlorkalk entwickelte chlor- und kohlensäurehaltig ist.

* *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1890, S. 79. — *Chem. Centr.-Blatt* 1890, I, S. 625.

** *Chemiker-Zeitung*, Bd. 13, S. 1302. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, II, S. 840.

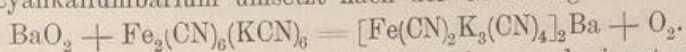
3. Aus Bariumsuperoxyd.

a) *Gepresste Würfel aus Bariumsuperoxyd und Braunstein, Salzsäure, ein Kipp'scher Apparat. — Gepresste Würfel aus Chlorkalk und Bariumsuperoxyd, Salzsäure, ein Kipp'scher Apparat.*

b) *Gepulvertes Ferricyankalium, Bariumsuperoxyd, ein Gasentwickelungsapparat.*

a) Schon G. NEUMANN* hat empfohlen, zur Sauerstoffentwicklung gepresste Würfel aus 2 Teilen Bariumsuperoxyd und 1 Teil Braunstein zu benutzen, indem man dieselben im KIPP'schen Apparat mit Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht zur Reaktion bringt. Später hat VOLHARD** statt des Braunsteins Chlorkalk, ebenfalls mit BaO_2 zu Würfeln gepresst, zu dem gleichen Zwecke angewandt. Beide Methoden haben jedoch ihre Nachteile, denn nach der ersten kann sich leicht ein explosives Gemenge bilden, und bei der zweiten hört die Entwicklung nach Schließen des Hahns im Apparate nicht sogleich auf, sondern setzt sich noch eine zeitlang fort, wodurch Unzuträglichkeiten entstehen. Auch ist in beiden Fällen der Sauerstoff chlorhaltig.

b) Eine viel glücklichere Verwendung des Bariumsuperoxyds ist von KASSNER*** aufgefunden worden, welcher gezeigt hat, daß sich dieses Oxyd unter Abgabe seines ganzen Sauerstoffs mit Ferricyankalium in Ferrocyankaliumbarium umsetzt nach der Gleichung



Man mischt beide Substanzen in Pulverform und nimmt auf 1 Teil Bariumsuperoxyd $2\frac{1}{2}$ Teile Ferricyankalium. Nach KASSNER's Angaben soll man das Gemenge vorrätig halten und beim Gebrauche eine entsprechende Menge in einen gewöhnlichen Gasentwickelungskolben bringen und darin mit Wasser übergießen. Die Gasentwicklung beginnt sogleich und setzt sich unter Aufschäumen ruhig fort. Ich habe indes gefunden, daß sich das Gemenge beim Aufbewahren zersetzt, und ziehe es vor, die beiden Substanzen einzeln aufzubewahren und erst beim Gebrauch zu mischen. In welcher Weise dies zu geschehen hat, hängt von dem Zwecke des Versuchs ab. Handelt es sich bloß darum, einen Ballon mit Sauerstoff zu füllen, so schüttet man für je 1 l Rauminhalt 12,5 g Bariumsuperoxyd und 50 g Ferricyankalium, beide gepulvert, hinein, mischt sie durch Schütteln, übergießt mit Wasser und läßt den Ballon, lose bedeckt, einige Zeit stehen. Man kann dann sofort die im folgenden Paragraphen zu beschreibenden Verbrennungsversuche mit Schwefel, Phosphor, Stahlfeder etc.

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 20, S. 1584. — *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 975.

** *Liebig's Annalen*, Bd. 253, S. 246. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, II, S. 633.

*** *Zeitschrift f. angew. Chemie* 1890, S. 418. — *Chem. Centr.-Blatt* 1890, II, S. 539.

darin vornehmen, wobei noch der Vorteil erwächst, daß die sauren Verbrennungsprodukte von der alkalischen Lösung grolsenteils absorbiert werden. Soll der Sauerstoff in einem Gasometer aufgefangen werden, so schüttet man die nötige Menge Bariumsuperoxyd in eine Gasentwicklungsf Flasche mit Trichter- oder Sicherheitsrohr, gießt etwas Wasser hinzu, mengt beides durch Schwenken, setzt den Stöpsel auf und gießt durch das Trichterrohr eine gesättigte Lösung des Eisensalzes, von welchem man etwa die 2½fache Menge des Superoxyds braucht, nach. Die Entwicklung des Gases geht so ruhig und gleichförmig von statten, wie die von Kohlensäure aus Marmor.

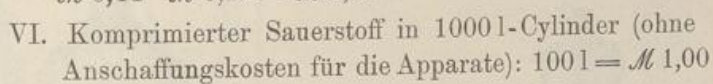
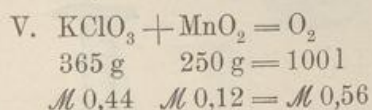
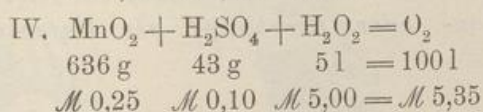
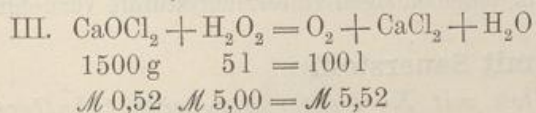
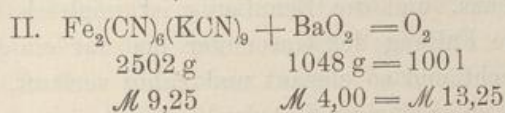
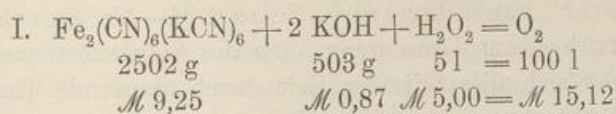
Nachdem diese zahlreichen neueren Methoden der Sauerstoffdarstellung bekannt geworden sind, kann man in Verlegenheit geraten, welche derselben im gegebenen Falle anzuwenden sei. Daher sind vielleicht folgende Bemerkungen am Platze.

Hat man keine gröfseren Vorratsgefäße für Sauerstoff und will nur das Verhalten desselben zu glimmenden, bezw. brennenden Körpern im Kolben zeigen, so wählt man mit Vorteil das KASSNER'sche Verfahren in der Form, wie es soeben beschrieben worden ist. Auch zum Füllen kleiner Gasometer (bis zu 10 l) dürfte dasselbe zu empfehlen sein; hierzu braucht man 120 g Bariumsuperoxyd und 300 g Eisensalz. Für unterbrochene Entwicklung ist das Verfahren von GÖHRING (Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat mit Ammoniakzusatz) unter Anwendung des Apparats (Fig. 487) geeignet, doch erhält man bei der angegebenen Gröfse desselben bei einmaliger Füllung nicht mehr als 20—25 l Gas. Zu gleichem Zwecke dient die Methode von BAUMANN (Braunstein und Wasserstoffsuperoxyd mit Schwefelsäure), sowie die von VOLHARD (Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd und Salz- oder Salpetersäure), beide unter Benutzung des KIPP'schen Apparats. Doch ist im letzten Falle der Sauerstoff chlorhaltig und muß durch Kalilauge gewaschen werden.

Werden gröfsere Mengen gebraucht, so kommt der Kostenpunkt in Frage, und hierin stehen sich die Methoden nicht gleichwertig gegenüber, sie zeigen vielmehr grofse Unterschiede, wie sich aus der hier folgenden Zusammenstellung ergibt. Es sind dabei folgende Preise pro kg (bei H_2O_2 pro l) zu Grunde gelegt:

Braunstein (80 prozentig) gröblich gekörnt	kg	M	0,35
„ „ feinpulvrig	„	„	0,45
Ferricyankalium	„	„	3,70
Kaliumhydrat	„	„	1,75
Bariumsuperoxyd (75 prozentig)	„	„	4,00
Chlorkalk (35 prozentig)	„	„	0,35

Schwefelsäure	kg	<i>M</i> 0,20
Kaliumchlorat	„ „	1,20
Wasserstoffsperoxyd (3 prozentig)	1 l „	1,00



Hiernach schwanken die Herstellungskosten für 100 l Sauerstoff zwischen *M* 15,12 und *M* 0,56,

wobei noch zu bemerken ist, daß die Ausbeuten nach I—IV die theoretischen sind, während die praktischen mehr oder weniger dahinter zurückbleiben. Ich erhielt z. B. nach II aus 10,4 g Bariumsperoxyd und 250 g Ferricyankalium, beide frisch bezogen von TROMMSDORFF, nicht, wie die Gleichung verlangt, 10 l, sondern immer nur 8, wonach sich der Preis für 100 l auf *M* 16,56 stellt. Hiernach sind die Preisunterschiede zwischen I—IV einerseits und V und VI andererseits zu bedeutend, als daß jene vier ersten Methoden bei der Darstellung des Sauerstoffs im großen in Frage kommen könnten. Die Methoden I, III und IV, bei denen Wasserstoffsperoxyd gebraucht wird, verlangen überdies so große Mengen Flüssigkeit, daß schon hierin ein Hindernis für ihre Anwendung zu gedachtem Zwecke liegt.

Man hat demnach nur die Wahl zwischen V und VI. Die Möglichkeit, nach VI komprimierten Sauerstoff zu erwerben, dürfte für alle Schulen, welche nicht im Besitze großer Gasometer sind, von besonderem Werte sein, da ihnen hierdurch für letztere unter Aufwand verhältnismäßig geringer Anlagekosten ein guter Ersatz geboten ist. Die dazu

nötigen Installationsvorrichtungen können ein für allemal selbst in kleinen Hörsälen leicht hergestellt werden. Wenn man aber bei Neueinrichtungen die Wahl zu treffen hat, so kann ich nur anraten, sich für große Standgasometer von der auf Seite 31—35 beschriebenen Form zu entscheiden. Denn wenn auch die Anlagekosten etwas höher sind, so gleicht sich dies mit der Zeit durch dauernde Ersparnis an den Herstellungskosten aus, und die Benutzung ist ungleich bequemer, während die jedesmalige Füllung der Gasometer bei nur einiger Übung fast gar keine Mühe macht und so elegant und ruhig verläuft, daß man sie ohne alle Störung in einer einzigen Unterrichtsstunde vornehmen kann.

§ 31. Versuche mit Sauerstoff.

Ein Glasballon mit Korbuntersatz, eine tubulierte Glasglocke mit Thon- oder Blechnapf als Untersatz, ein

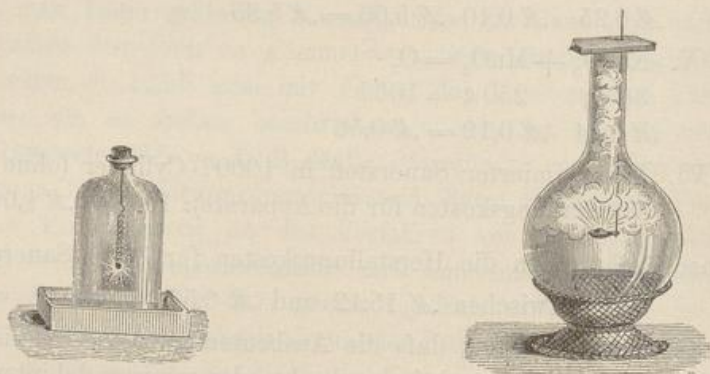


Fig. 488. Eisen in Sauerstoff verbrannt. Fig. 489. Schwefel in Sauerstoff verbrannt.

Cylinderglas mit Glasplatte als Deckel, eine Porzellanschale nebst Messer, zwei Phosphorlöffelchen, mit dem Drahte in einem dünnen Brette befestigt, eine Uhrfederspirale in einem Korke befestigt, der in den Tubulus der Glasglocke paßt und seitlich eingeschnitten ist, ein eiserner Draht. — Schwefel, Phosphor.

a) Die Uhrfederspirale verbrennt man in der Glasglocke; diese wird in der pneumatischen Wanne nach Verschluss des Tubulus mit Sauerstoff gefüllt und dann mittels des Untersetznapfes aus dem Wasser gehoben. Die Uhrfederspirale wird an ihrem untersten Ende mit einem kleinen Stückchen Feuerschwamm oder Zunder verbunden (Zunder bereitet man, indem man einen großen Haufen baumwollene oder leinene Lappen oder auch Papier in einem Blechkästchen entzündet und, sobald die brennenden Stücke durch Verkohlung schwarz erscheinen, durch festes

Aufdrücken eines Deckels auslöscht) und nach Entzündung des Zunders in die Glocke gebracht (Fig. 488). Diese erscheint nach Beendigung des Versuchs mit Eisenoxyduloxyd überzogen. Man reinigt sie sogleich mit verdünnter Salzsäure und wäscht mit Wasser nach.

b) Schwefel wird verbrannt, indem man ein erbsengroßes Stück in den Phosphorlöffel bringt, einen schmalen Streifen Zunder so unterlegt, daß er etwa 4—5 mm seitlich hervorragt, letzteren zum Glimmen bringt und den Löffel in den Ballon senkt (Fig. 489).

c) Auch den Phosphor kann man auf diese Weise verbrennen, doch springt der Ballon hierbei leicht. Sicherer ist es, ein Cylinderglas

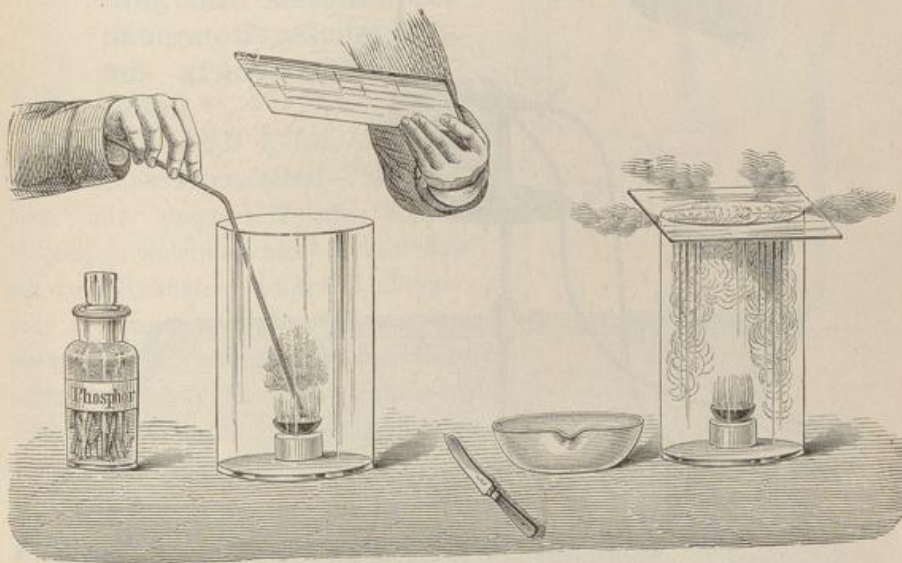


Fig. 490. Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff.

(Fig. 490) zu benutzen. Man schneidet von einer Phosphorstange ein 5 mm dickes Stück unter Wasser vorsichtig* ab, nimmt es mit der Pinzette heraus, trocknet es durch Andrücken von Fließpapier (nicht Reiben!) sorgfältig ab, legt es in ein kleines Thonschälchen, welches man auf einem Chamotteuntersatze in das Cylinderglas bringt, macht den Eisendraht warm (nicht glühend), berührt den Phosphor damit ganz leise und deckt die Glasplatte auf. Das Cylinderglas füllt sich bald mit weißem Rauche, von welchem ein Teil unter der Glasplatte hervorgeblasen wird.

* Man fasse außer Wasser den Phosphor nur mit der Pinzette an und hüte sich beim Schneiden davor, daß nicht etwa ein Splitter unter den Fingernagel kommt. Sollte dies geschehen sein, so taucht man die Hand unter Wasser und beseitigt den Splitter.

Nachdem sich der Rauch völlig gesetzt hat, nimmt man das Thonschälchen mit der Zange heraus und sieht zu, ob noch unverbrannter Phosphor vorhanden ist; solcher wird nachträglich entzündet und dann das Schälchen sogleich wieder gereinigt.

Nach dem, was im vorigen Paragraphen (S. 344) ausgeführt wurde, ist für die Füllung der zu den Versuchen *a—c* dienenden Apparate — wenn man keinen Sauerstoff vorrätig hat — das KASSNER'sche Verfahren besonders gut geeignet.

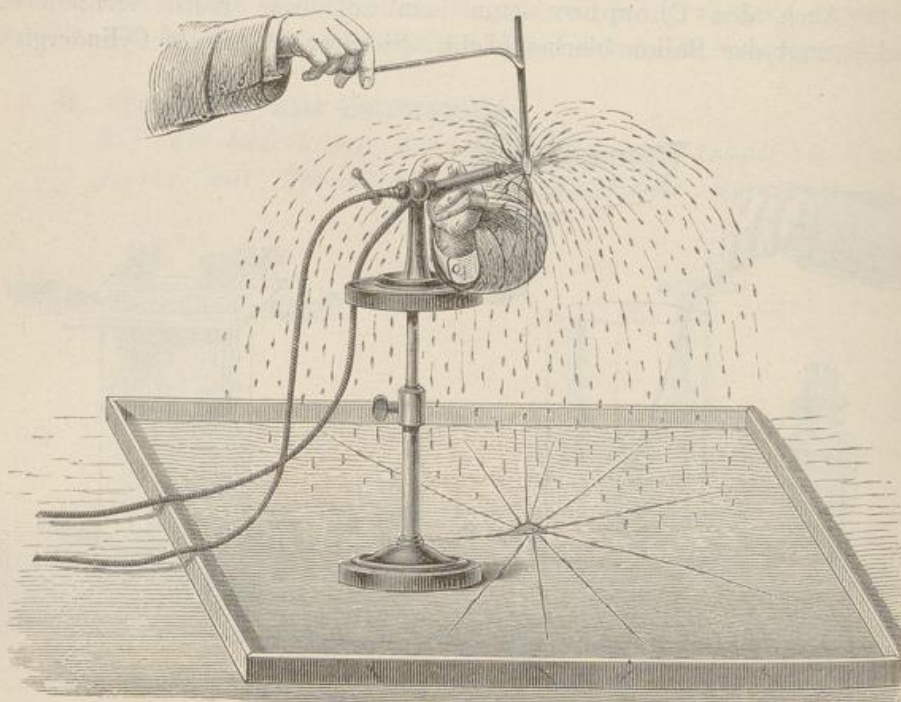


Fig. 491. Sauerstoffgebläselampe.

§ 32. Verbrennungsversuche mittels der Sauerstoffgebläselampe.

Ein Gasgebläse (Fig. 112, 113 oder 114), Drähte aus Eisen, Stahl, Kupfer und Messing von 1—3 mm Dicke, runde Gufseisenstäbe von 1 cm Dicke, ein Platindraht von 2 mm Dicke, dicke Kupfermünzen, ein dicker massiver Glasstab, ein flacher Holzkasten als Untersatz.

Die Versuche mit der Sauerstoffgebläselampe sind sehr effektiv, sie lassen sich aber nur mit einigem Erfolge ausführen, wenn man über einen mehrere 100 Liter fassenden Gasometer verfügt. Die Gebläselampe wird zuerst senkrecht mit der Öffnung nach oben gestellt und das Gas entzündet, dann bläst man durch sehr langsames Öffnen des Hahns *b*

(a. a. O.) Sauerstoff ein und erhält eine mit blendendem Glanze leuchtende Flamme. Verstärkt man dann die Sauerstoffzufuhr unter entsprechender Ermäßigung des Gasstroms, so hört das Leuchten der Flamme auf, während sie sich zugleich auf 20—30 cm verlängert. Mit dieser Flamme lassen sich in wenigen Sekunden die oben genannten Metalldrähte schmelzen, wobei der Stahl und das Gufseisen unter prachtvollem Funkensprühen verbrennt (Fig. 491), die dicken Kupfermünzen kommen rasch zur lebhaften Rotglut und lassen sich leicht mit der Stichflamme durchbohren. Der massive Glasstab schmilzt zu Thränen, die man in Wasser fallen läßt.

§ 32 A. **Apparat zur Beobachtung und Messung der Sauerstoffausscheidung aus grünen Pflanzenteilen.***

Das Glasgefäß *K* hat die Form eines ERLÉNMEYER'schen Kolbens, oben mit eingeschlifftem hohlen Stöpsel, in welchem durch Schliff das mit zwei Hähnen versehene Auffangrohr *S* eingesetzt ist. *W* ist eine pneumatische Wanne, welche den Glasstöpsel umgiebt. Der obere Hahn von *S* ist einfach durchbohrt, der untere doppelt und kann *S* sowohl mit *K* als auch mit dem durch Gummischlauch verbundenen Trichterrohr in Verbindung setzen. Der übrige Teil ist von selbst verständlich. Man füllt *K* mit Blättern, gießt die Flasche bis an den Stöpsel mit kohlensaurem Wasser voll, setzt *W* und *S* auf und stellt das Ganze

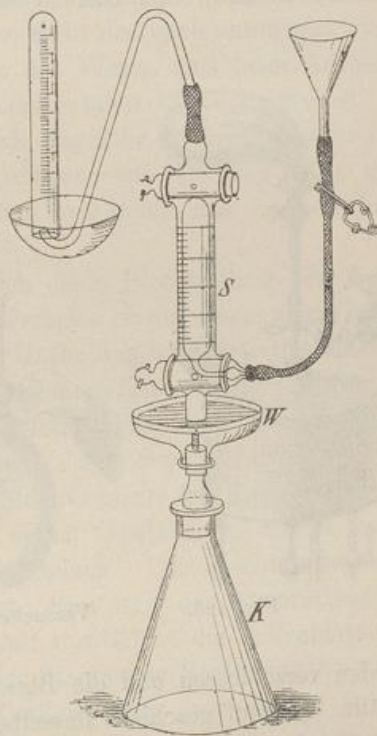


Fig. 492. Sauerstoff aus grünen Blättern.

in die Sonne, während der obere Hahn von *S* geschlossen, der untere aber so gestellt ist, daß *S* mit *K* in Verbindung steht. Hat sich eine genügende Menge Gas in *S* angesammelt, so kann man es in den neben aufgestellten Cylinder überführen, indem man es durch Eingießen von Wasser in das Trichterrohr verdrängt.

§ 33. **Knallgas.**

Eine tubulierte Glasglocke (500—800 ccm) mit aufgesetztem Kork und Rohr mit Quetschhahn, eine hinreichend große Schweins- oder

* Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 22, S. 545. — Chem. Centr.-Blatt 1884, S. 105.

Rindsblase mit angebundenem Hahnrohre, ein langer Draht mit Lichthülse, eine eiserne Schale.

Die Blase wird in Wasser eingeweicht und durch Ausdrücken völlig von Luft entleert. Das Hahnrohr, mit welchem sie verbunden ist, hat an seinem Ende ein flaches Näpfchen zur Erzeugung der Seifenblasen. Dieses wird abgeschraubt und das Rohr in den Kautschukschlauch der Glasglocke gesteckt. Jetzt füllt man letztere aus einem Gasometer oder in der pneumatischen Wanne mit Wasserstoff, öffnet zuerst den Hahn an der Blase, dann den Quetschhahn und taucht die Glocke ganz unter Wasser, wodurch das Gas in die Blase getrieben wird. Beide Hähne

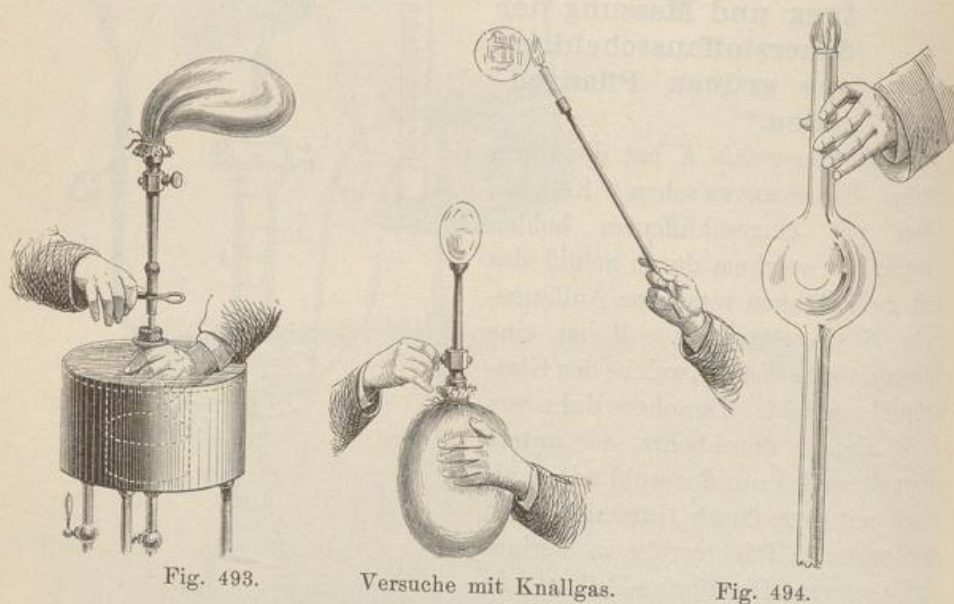


Fig. 493.

Versuche mit Knallgas.

Fig. 494.

werden verschlossen und die Blase mit einer zweiten Glocke Wasserstoff gefüllt. Hierauf geschieht dasselbe einmal mit Sauerstoff. Dann schraubt man das Näpfchen wieder an das Rohr. Durch Auflösen von getrockneter und geschabter Marseiller Seife in warmem, destilliertem Wasser und Zusatz von Glycerin, sowie etwas Ammoniak bereitet man eine geeignete Lösung zur Erzeugung von Seifenblasen.* Man füllt hierauf, indem man

* Nach SCHULLER (*Wiedemann's Annalen*, Bd. 19, S. 254) bereitet man sich eine gute, haltbare Seifenlösung folgendermaßen: Schmierseife (Kaliseife) wird erst auf Glasplatten in dünne Schichten verteilt und lange Zeit an der Luft getrocknet, dann nach erfolgtem Zerbröckeln mit der zum Bedecken nötigen Menge von absolutem Alkohol übergossen und in der Kälte digeriert. Die filtrierte Lösung kann beliebig lange aufbewahrt werden und giebt mit der vierzigfachen Menge einer zehnprozentigen Glycerinlösung eine sehr gute Mischung.

die Blase senkrecht hält, das Nöpfchen mittels eines Glasröhrchens mit der Seifenlösung, erzeugt durch vorsichtigen Druck eine Blase und löst dieselbe von dem Nöpfchen durch einen seitlichen Ruck. Die Blasen steigen rasch auf. Ein zur Seite stehender Assistent entzündet während dessen die Blase, indem er dieselbe von oben und von der Seite (nicht von unten) her mit dem Lichte faßt. Bei einiger Übung gelingt dies fast jedes Mal.

REMSSEN* empfiehlt, die Entzündung in folgender Weise zu bewirken. Einer der größten Glastrichter wird etwa 5—6 Fufs über dem Experimentiertische mittels Draht an der Zimmerdecke umgekehrt aufgehängt. Ein Gasbrenner wird nun in der Mitte des nach unten gerichteten Teils des Trichters fixiert, und zwar in der Weise, daß beim Anzünden des Gases die Flamme sich in einer horizontalen Ebene ausbreitet. Es ist jetzt nur nötig, die Seifenblasen sich ungefähr senkrecht unter dem Trichter von der Pfeife losreißen zu lassen; sie kommen dann ganz sicher in Berührung mit der Flamme und entzünden sich. (S. die Tafel am Ende des Werks, Figur 13.)

Statt dieses Glastrichters wende ich einen Blechtrichter von der in Figur 24 (Tafel) abgebildeten Form an. Derselbe ist auf einem mit eisernem Fufs versehenen, 1,7 m langen eisernen Gasleitungsrohr befestigt, welches oben rechtwinklig umgebogen ist und an seinem Ende in eine kreisförmige hohle Röhre von Kupferblech endigt. Die letztere ist innen mit vielen dicht nebeneinander stehenden Löchern versehen, durch welche das Gas so auströmt, daß die einzelnen Strahlen nach dem Centrum des Kreises gerichtet sind. Man erhält dadurch einen Kranz feiner Gasflammen, welche zuerst nach innen gerichtet sind und dann aufsteigen. Der Blechtrichter wird über den kreisförmigen Brenner gehängt. Man stellt den Apparat auf den Rand des Experimentiertisches und kann nun leicht die Seifenblasen so aufsteigen lassen, daß sie sicher mit der Flamme in Berührung kommen.

Das in der Blase rückständige Knallgas bläst man in das Seifenwasser, nachdem man dasselbe in eine eiserne Schale gegossen hat, und entzündet den großblasigen Schaum mit einem langen Späne.

§ 34. Explosive Gemenge aus Wasserstoff und Luft.

Ein hoher Fufscylinder, eine Glasplatte. Eine Explosionspipette (Kugeldurchmesser 30 mm, Rohrdurchmesser 8 mm, Rohrlänge unten 8, oben 15 cm, das obere Ende zu einer nicht zu feinen Spitze verjüngt). Eine Glasglocke, 30 cm hoch, 8 cm weit, mit einem 9 mm weiten Halse, pneumatische Wanne, Wasserstoffapparat.

* *Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch.*, Bd. 11, S. 234. — *Chem. Centr.-Bl.* 1875, S. 227.

Am kräftigsten explodiert ein Gemenge von zwei Volumen Wasserstoff und fünf Volumen Luft. Die Explosion läßt sich auf verschiedene Art bewirken.

a) Im Cylinder. Der Fußcylinder wird in der pneumatischen Wanne zu $\frac{2}{7}$ mit Wasserstoff gefüllt, dann senkrecht aus dem Wasser gehoben, sogleich unten mit der Glasplatte bedeckt, einige Male hin und her geschwenkt und dann aufrecht auf den Tisch gestellt, worauf man nach Abziehen der Glasplatte das Gas mittels eines Fidibus entzündet.

b) Mittels der Explosionspipette* (Fig. 494). Diese wird durch einen Kautschukschlauch mit dem Gasometer verbunden, die Luft aus ihr durch Wasserstoff völlig verdrängt, dann abgezogen, senkrecht gehalten und das Gas oben rasch entzündet. Die von unten eintretende Luft



Fig. 495. Laden der elektrischen Pistole.

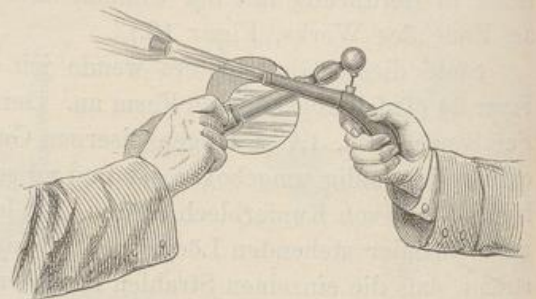


Fig. 496. Abschießen der elektrischen Pistole.

mischt sich mit einem Teile des noch vorhandenen Wasserstoffs, und nach kurzer Zeit tritt eine Explosion ein.

c) In der Glasglocke und d) mit dem umgekehrten Heber. Beide Versuche sind schon oben S. 324 beschrieben.

§ 35. Elektrische Pistole.

Eine elektrische Pistole mit angebundenem Kork, ein kleines Kölbchen mit granuliertem Zink und Säure zur Wasserstoffentwicklung. Eine kleine Elektrisiermaschine, eine Influenzmaschine oder ein Elektrophor aus Hartgummi mit Fuchsschwanz und kleiner Leydener Flasche oder ein Funkeninduktor.

* Die obere Öffnung der Explosionspipette muß verjüngt sein, damit das Wasserstoffgas nicht zu schnell ausströmt.

Die Pistole ist eine Blechröhre von beliebiger Form, unten geschlossen. Der durch eine Seitenwand geführte Draht trägt innen eine kleine Kugel, ist gut isoliert und so befestigt, daß die Kugel etwa 1 mm von der Blechwand absteht. Zum Füllen benutzt man ein kleines Kölbchen mit aufgesetztem Glasrohr, mit Zink und verdünnter Säure beschickt. Die Pistole wird einige Sekunden über das Glasrohr gehalten (Fig. 495), so daß die Öffnung des letzteren bis in den oberen Teil der Pistole reicht. (Die hierzu nötige Zeit lernt man leicht durch einige Probeversuche kennen.) Dann setzt man den Stöpsel auf und läßt den elektrischen Funken überschlagen, wozu man sich entweder der in Figur 496 dargestellten kleinen Elektrisiermaschine oder eines Induktionsapparats oder auch der

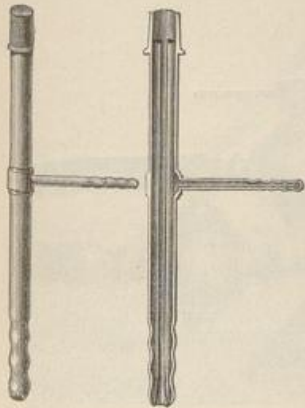


Fig. 497. DANIELL'scher Hahn.

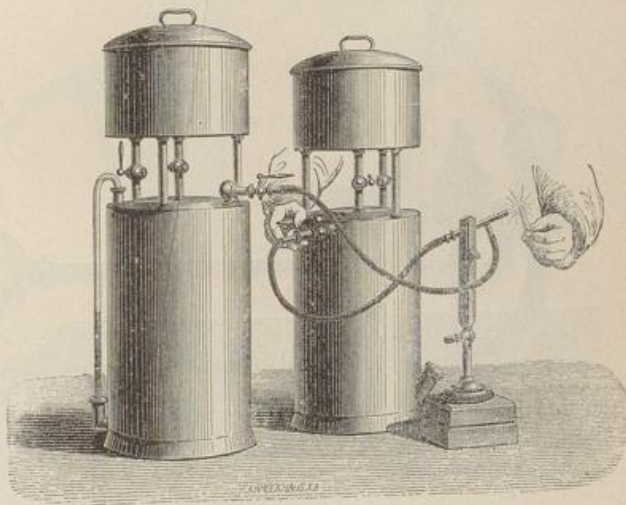


Fig. 498. DRUMMOND'sches Licht.

Leydener Flasche bedient. Letztere stellt man sich aus einem großen Probierröhre her, indem man dessen umgebogenen Rand gerade absprengt. Die äußere Wand wird bis auf 2 cm Abstand vom Rande mit Stanniol überzogen, das Innere mit starker Gummilösung ausgeschwenkt und sogleich mit Eisenpulver ausgeschüttelt. Dann entfernt man letzteres auf 2 cm Breite vom Rande ab durch Auswischen und läßt gut trocknen. Ein nicht zu dicht schließender Kork wird mittels eines Messingdrahts, der oben eine Kugel trägt, durchbohrt, das untere Ende des Drahts mit mehreren feinen Drähten verbunden und der Kork mit warmem Siegellack in die Öffnung des Rohrs eingesetzt, auch der äußere Rand des letzteren noch mit Siegellack überzogen. Das Abschließen der Pistole geschieht, indem man den nach außen ragenden Draht mit der Kugel der Leydener Flasche berührt. Bevor man den Versuch ausführt, überzeugt man sich,

dafs im Innern die richtige Schlagweite für den Funken vorhanden, und nicht etwa durch einen Zufall der Draht in seiner isolierenden Hülse nach aufsen oder innen verschoben ist. Man entladet deshalb die Leydener Flasche zuerst durch die mit Luft gefüllte Pistole, indem man durch die Öffnung beobachtet, ob der Funken im Innern auch wirklich überspringt.

§ 36. Knallgasgebläse; Drummond'sches Licht.

Ein Daniell'scher Hahn nebst Röhrenhalter oder ein Knallgasgebläse, Sauerstoff- und Wasserstoffgasometer.

Um die bedeutende Hitze der Knallgasflamme zu zeigen, genügt für den Versuch im kleinen ein DANIELL'scher Hahn (Fig. 497). Für gröfsere

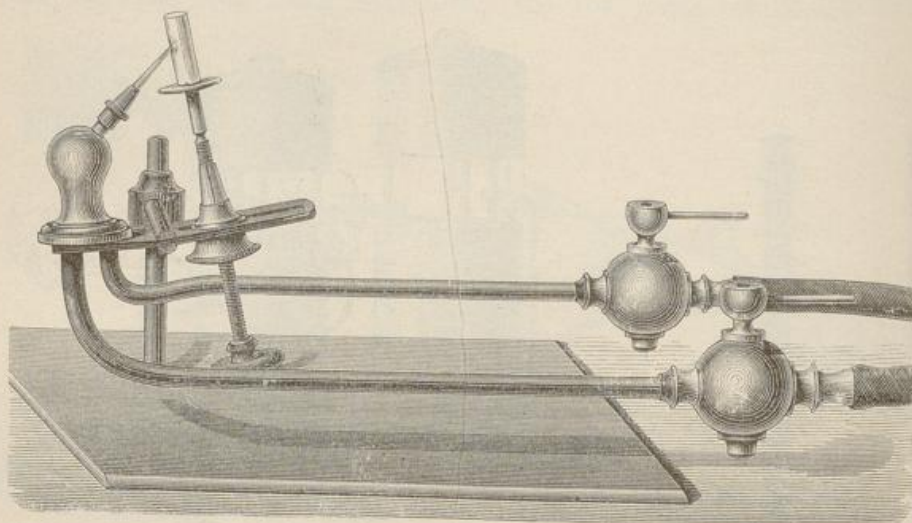


Fig. 499. Knallgasgebläse für DRUMMOND'sches Licht.

Wirkungen ist das Knallgasgebläse (Fig. 499) zu empfehlen. Beide sind nach dem gleichen Prinzip konstruiert, derart, dafs Wasserstoff und Sauerstoff sich erst unmittelbar vor ihrem Austritte mischen, so dafs eine Explosion des gefährlichen Gasgemenges unmöglich ist, wenn man sich von der Reinheit der beiden Gase zuvor überzeugt hat und die Gashähne erst in dem Augenblicke der Entzündung des Gases öffnet und sogleich nach Beendigung des Versuchs beide wieder schließt. Der DANIELL'sche Hahn wird in einen Röhrenhalter geklemmt (Fig. 498). Die beiden Gase müssen bei diesem Gebläse unter annähernd gleichem Drucke stehen. Man öffnet zuerst den Wasserstoffhahn, entzündet die Flamme und bläst sogleich danach Sauerstoff ein, indem man die beiden Gasströme passend reguliert. Man kann mit dem Knallgasgebläse dieselben Versuche ausführen, wie mit der Sauerstoffgebläselampe (Seite 348), doch benutzt man

es meist nur zur Erzeugung des DRUMMOND'schen Lichts. Die hierzu nötigen Kalkcylinder schneidet man sich aus Wiener Kalk 2 cm dick und 4—5 cm lang. Das Knallgasgebläse (Fig. 499) ist derart konstruiert, daß man den Cylinder auf- und abschieben, um seine Achse drehen und dadurch ein Licht von längerer Dauer erzeugen kann.

Man kann das Knallgasgebläse anstatt mit Wasserstoff auch mit Leuchtgas speisen, doch darf dies nicht direkt aus der Gasleitung entnommen werden, weil hier der Druck zu schwach ist; man muß es deshalb zuerst in den Gasometer füllen.

Statt der Kalkcylinder, welche den Nachteil haben, daß sie sich

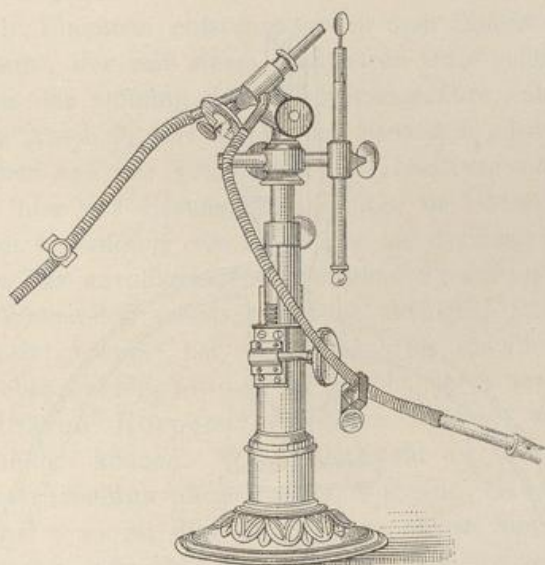


Fig. 500. LINNEMANN'sche Leuchtgas-Sauerstofflampe.

bald unter Kohlensäureabgabe ätzend brennen und zerfallen, wendet man mit Vorteil Stifte aus gebrannter Magnesia oder Zirkonerde an. Besonders die letzteren geben ein Licht von hohem Glanze und bedeutender Intensität (s. unten).

§ 36 A. Knallgasgebläse nach Linnemann für Leuchtgas und Sauerstoff.*

Bei diesem Gebläse, welches in Figur 500 in äußerer Ansicht und in Figur 501 in natürlicher Größe im Durchschnitt abgebildet ist, tritt das

* Monatshefte für Chemie, Bd. 6, S. 899. — Chem. Centr.-Blatt 1886, S. 261.
23*

Leuchtgas durch das Rohr α und der Sauerstoff durch das Rohr β ein, der Brenner ist eine schwach konisch verjüngte und am Ende zusammengezogene Düse, welche im Innern cylindrisch gebohrt ist. In ihrer Mitte befindet sich das haarfein gebohrte, dickwandige Ausströmungsrohr für den Sauerstoff, welches nahe an seinem oberen Ende mit einer, dem cylindrischen Teil der Brenndüse angepaßten Erweiterung umgeben ist. Diese ist außen mit sechs kleinen Längsrinnen und drei Querrinnen versehen, welche das Leuchtgas passieren muß und sich dadurch im ganzen Querschnitt der Ausflußöffnung gleichmäßig verteilt. Eine solche Einrichtung ist notwendig für das richtige Funktionieren der Flamme. Das

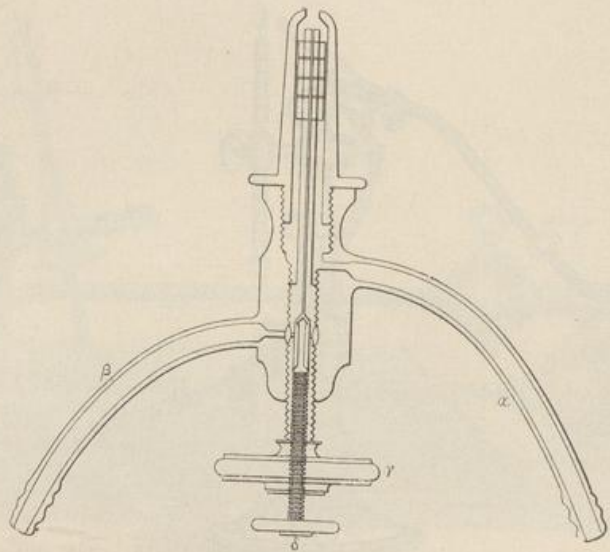


Fig. 501. LINNEMANN'sche Lampe.

untere Ende der Sauerstoffdüse ist außen mit einem Schraubengewinde versehen und kann durch den Schraubenkopf γ gegen die Ausflußöffnung des Gases richtig eingestellt werden. Der Sauerstoff gelangt aus dem Rohr β mit Hilfe einer Aussparung in der Schraube δ durch vier kleine Öffnungen in das Innere der Sauerstoffdüse und kann durch δ genau geregelt werden. Es ist wichtig, daß der Sauerstoff einen mindestens 10—15fachen Überdruck gegen das Leuchtgas hat, damit letzteres nicht schon innerhalb der Brennerdüse sich mit ihm mischt, sondern erst außerhalb derselben Feuer fängt. Durch Drehen der beiden Schrauben γ und δ hat man es ganz in der Hand, die Flamme nach Belieben zu formieren.

Diese Lampe eignet sich vorzüglich, um unter Anwendung von Zirkonstiften oder Zirkonscheiben ein außerordentlich intensives Licht

zu erzeugen, welches in Projektionsapparaten Verwendung finden kann. Sie wird zu diesem Zwecke von dem Verfertiger in zwei Formen geliefert: 1. auf Stativ mit Regulierungsschrauben zur Richtigeinstellung auf den Zirkonstift und zum Höher- und Tieferstellen des letzteren mittels Zahnstange und Trieb und 2. in einer kleineren Form, die sich für den Gebrauch im Scioptikon eignet.

§ 37. Umgekehrte Flammen. Verbrennung von Sauerstoff.

Ein hoher Fufscylinder mit Stativ, ein Apparat für umgekehrte Flammen (Fig. 503 oder 507), Wasserstoff oder Leuchtgas, Sauerstoff oder Luft.

Umgekehrte Flammen entstehen, wenn man Sauerstoff oder Luft in einen Raum leitet, der mit einem brennbaren Gase gefüllt ist, und das Gasgemenge an der Öffnung der Ausströmungsröhre entzündet; es hat dann ganz den Anschein, als brenne der Sauerstoff oder die Luft. Der Vorgang ist aber von der gewöhnlichen Verbrennung nur dadurch verschieden, daß hier das Brennmaterial immer im Überschufs vorhanden ist, weshalb (bei Anwendung von Leuchtgas) bei der umgekehrten Flamme leicht Produkte der unvollkommenen Verbrennung auftreten, was bei Anwendung von Wasserstoff selbstverständlich unmöglich ist.

In Wahrheit „brennt“ bei der umgekehrten Flamme der Sauerstoff oder die Luft ebensowenig, wie bei der gewöhnlichen, wenn man nämlich unter „brennbaren Körpern“ diejenigen versteht, welche sich mit Sauerstoff verbinden können. Wenn gleichwohl die Chemiker sich ganz allgemein so auszudrücken pflegen, daß sie sagen: „Sauerstoff brennt im Wasserstoff“, so ist dies nur in dem obigen Sinne zu verstehen.

Am einfachsten läßt sich die umgekehrte Flamme zeigen, wenn man den hohen Fufscylinder (Fig. 502) mit Wasserstoff oder Leuchtgas füllt, verkehrt am Stativ aufhängt, ein langes Sauerstoffausströmungsrohr bereit hält, den Wasserstoff an der unteren Öffnung entzündet und nun das Sauerstoffrohr, nachdem der Hahn des Gasometers bereits geöffnet war, von unten her in dem Cylinder in die Höhe schiebt. Es zeigt sich dann am oberen Ende des Rohrs im Innern des Cylinders die umgekehrte Flamme. Beim Herausziehen verlöscht diese und kann durch abermaliges Aufschieben von neuem erzeugt werden, bis der Wasserstoff zum größten Teile verbrannt und der Cylinder mit Wasserdampf gefüllt ist. Führt man das Rohr vor Öffnung des Sauerstoffhahns in den Cylinder, so kann selbstverständlich keine Flamme auftreten, vielmehr erfolgt, wenn man den Hahn öffnet, nach einiger Zeit eine Explosion.

Die Erzeugung umgekehrter Flammen ist zu einem beliebten Vorlesungsversuche geworden, und man hat die hierzu dienenden Apparate

in mancherlei Weise modifiziert. J. THOMSEN* empfiehlt zuerst folgenden Apparat: Man fertigt zwei 1 cm lange und 1 mm weite Platinröhrchen durch Zusammenrollen von ganz dünnem Platinblech, schmilzt diese in enge Glasröhren ein und steckt letztere 1—1,5 cm voneinander entfernt in einen Kautschukpfropfen. Das eine Rohr verbindet man mit dem Sauerstoffgasometer, das andere mit dem des Wasserstoffs, öffnet beide Hähne, zündet den Wasserstoff an und steckt dann den Kork in die

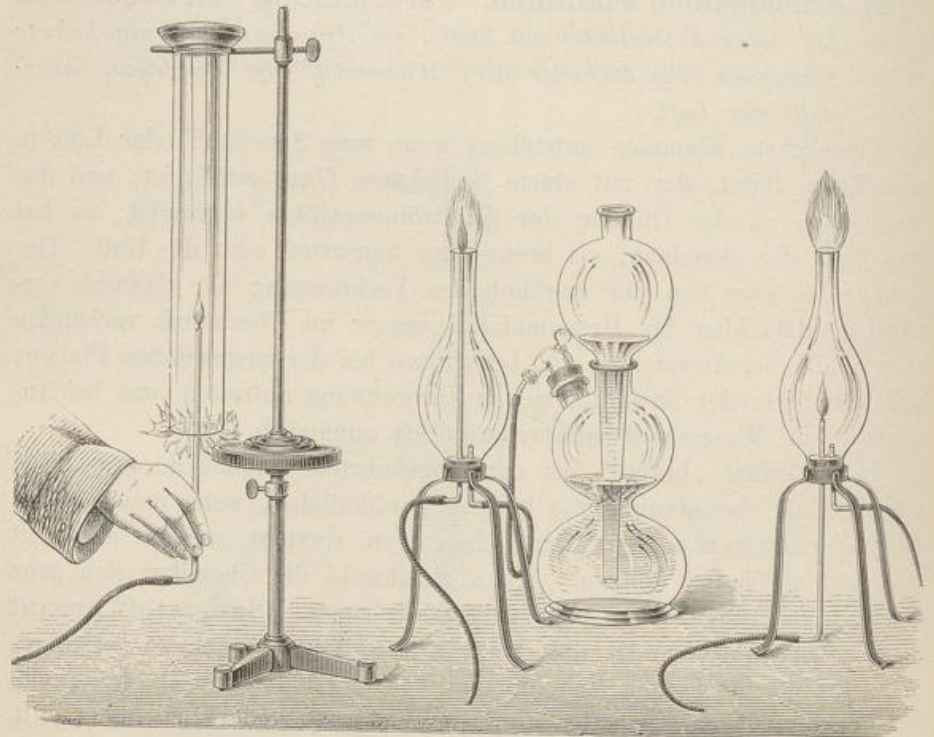


Fig. 502.

Fig. 503.
Umgekehrte Flammen.

Fig. 504.

untere Öffnung eines 10—15 cm langen, oben stark verjüngten, offenen Glascylinders. Der Wasserstoff brennt nun im Sauerstoff. Dreht man jetzt den Sauerstoffhahn langsam zurück, so dehnt sich die Wasserstoffflamme stark aus und verschwindet anscheinend einige Augenblicke, dann aber tritt die Flamme an der Sauerstoffröhre hervor, und nun „brennt der Sauerstoff“ fortwährend im Wasserstoff. Öffnet man jetzt den Sauerstoffhahn allmählich wieder, so zieht sich die Flamme nach dem Wasserstoffrohre hinüber, und es brennt dann wieder der Wasserstoff im Sauer-

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 930. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 817.

stoff. Das Phänomen läßt sich beliebig oft wiederholen. Während der Sauerstoff brennt, tritt ein Überschufs von Wasserstoff aus der oberen Mündung des Cylinders und läßt sich entzünden, so daß man gleichzeitig die Verbrennung des Wasserstoffs an der Luft und die des Sauerstoffs im Wasserstoff demonstrieren kann (Fig. 18 auf der Tafel am Ende des Werks).

Dieser Versuch kann auch mit bauchigen, oben offenen Cylindern ausgeführt werden, wie Figur 503 und 504 zeigt. Die Handhabung dieses Apparats wird leicht verständlich sein. Durch Öffnen des Hahns des Wasserstoffentwicklungsapparats füllt man den bauchigen Cylinder und zündet das austretende Gas an; dann läßt man Sauerstoff durch das lange Glasrohr in das Innere der Flamme treten, wodurch die umgekehrte Flamme treten, wodurch die umgekehrte Flamme innerhalb der gewöhnlichen entsteht, und zieht das Glasrohr langsam nieder. Durch Regulieren der beiden Glashähne wandert die Flamme abwechselnd von dem einen Rohre

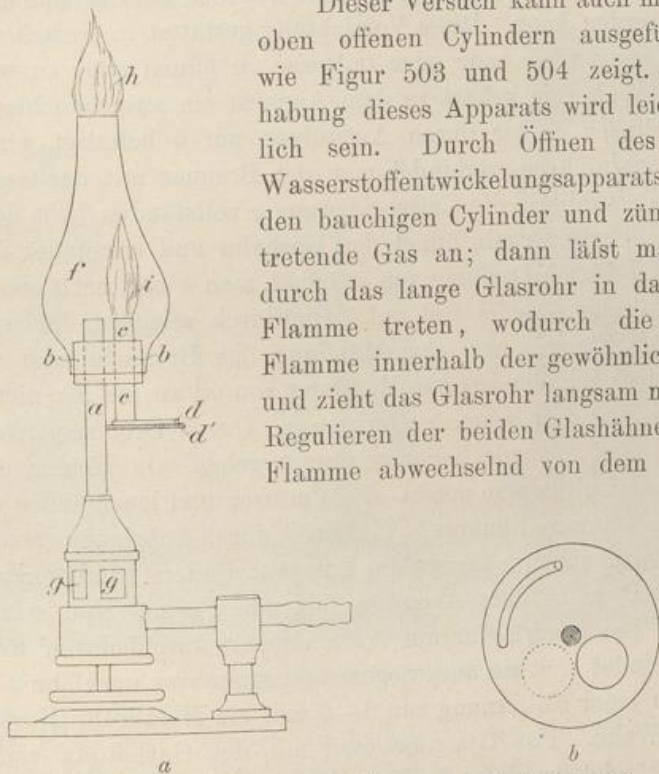


Fig. 505. Umgekehrte Flammen nach HABERMANN.

zum anderen. Die Glasröhrenenden werden durch eine Umhüllung mit dünnem Platinblech geschützt.

Statt dieser Anordnung empfiehlt HABERMANN* folgende Konstruktion (Fig. 505 a):

Auf den oberen Teil eines Bunsenbrenners, dessen Flamme durch Abstellung der Luftzuführungsöffnungen *g* leuchtend gemacht werden kann, ist mittels einer Bohrung ein doppelt durchbohrter Korkpfropf *d* angebracht, der in der anderen Bohrung ein 6 cm langes Rohr *c* trägt, das ungefähr ebenso lichtweit ist, wie die Brennröhre und dieser auf 2—3 mm

* *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1892, S. 323. — *Chem. Centr.-Blatt* 1892, II, S. 195.

nahe gerückt ist; *c* ist annähernd in gleicher Höhe mit der Brennermündung und besteht aus einem Metallrohr, das am unteren Ende zwei excentrische Metallscheiben *dd'* trägt. *dd'* hat in der Fortsetzung des Rohrstücks Löcher von dem Querschnitt des Rohrs. *d* ist am unteren Ende von *c* angelötet; *d'* ist an *d* mittels eines im Centrum angebrachten Stifts befestigt und um diesen drehbar. Ein zweiter in *d* angebrachter in einem Schlitz von *d'* eingreifender Stift bewirkt, daß *d'* um höchstens 90° gedreht werden kann. Diese Vorrichtung gestattet in einfacher Weise, die untere Öffnung von *c* ganz oder teilweise zu öffnen oder zu schliessen (Fig. 505*b*). Weiterhin gehört zu dem Apparat ein ausgebauchter Petroleumlampencylinder *f*, der durch Aufstülpen auf *b* befestigt wird. Um den Versuch auszuführen, verbindet man den Brenner mit der Gasleitung,



Fig. 506.

schließt die Luftregulierung *g* vollständig, hebt den Glaszylinder ab, öffnet den Gashahn und entzündet das Gas. Durch Drehung von *d'* öffnet man *c* und setzt den Zylinder *f* auf *b* fest auf. Hierdurch verschwindet sofort die Flamme von der Mündung des Brenners und wandert nach der oberen Mündung von *c*, wo sie als nichtleuchtende Flamme weiterbrennt. Durch Drehen von *d'* kann man *i* jede beliebige Größe geben. Je kleiner man die Luftflamme macht, desto größer und leuchtender wird die äußere Flamme *h*. *i* läßt sich durch Anbringung eines Glühkörpers (Drahtnetz etc.) im Innern des Lampencylinders leuchtend machen.

V. WARTHA* giebt dem Apparate folgende Form: Man setzt einen weitbauchigen Lampencylinder auf einen doppelt durchbohrten Kork. In dem Kork befindet sich ein ausgezogenes Glasrohr von ungefähr 2—3 mm Weite, und in einer Entfernung von 5—6 mm ein Metallrohr (Korkbohrer) von 12 mm Weite. Das Glasrohr wird mit der Gasleitung verbunden, das Gas angezündet, so daß die Flamme 5—6 cm hoch ist, der Zylinder aufgestülpt und der Gashahn vollends geöffnet. Die Gasflamme verlischt, und die Luft brennt nun. Man zündet dann das aus dem (mit einer Schutzkappe von Kupferblech versehenen) Zylinder ausströmende Gas an und hat die umgekehrte Erscheinung von dem im Zylinder geschehenden Prozesse. Dreht man den Gashahn langsam wieder zurück, so verschwindet die Flamme an der Zylinderöffnung, und die Luftflamme wandert an die Gasöffnung. Durch das weite Luftrohr kann man, wenn man den Gasstrom so geregelt hat, daß aus ihm eine voluminöse Luftflamme, und oben aus der Zylinderöffnung eine Gasflamme brennt, ein zweites engeres (2 mm weites) Glasrohr von unten her einführen, welches mit

* Poggendorff's Annalen, Bd. 141, S. 470. — Chem. Centr.-Blatt 1871, S. 113.

einem anderen Gasleitungshahne verbunden ist, so daß aus ihm eine kleinere (1—2 cm hohe) Flamme brennt. Diese letztere wird dann innerhalb der Luftflamme so brennen, wie in atmosphärischer Luft. Schiebt man das Rohr weiter in den Cylinder hinauf, so verlöscht die kleine Flamme, entzündet sich aber bald wieder, sobald man es zurückzieht.

Auf eine andere Modifikation des Apparats, welche HIRMES* empfiehlt, sei hier nur hingewiesen.

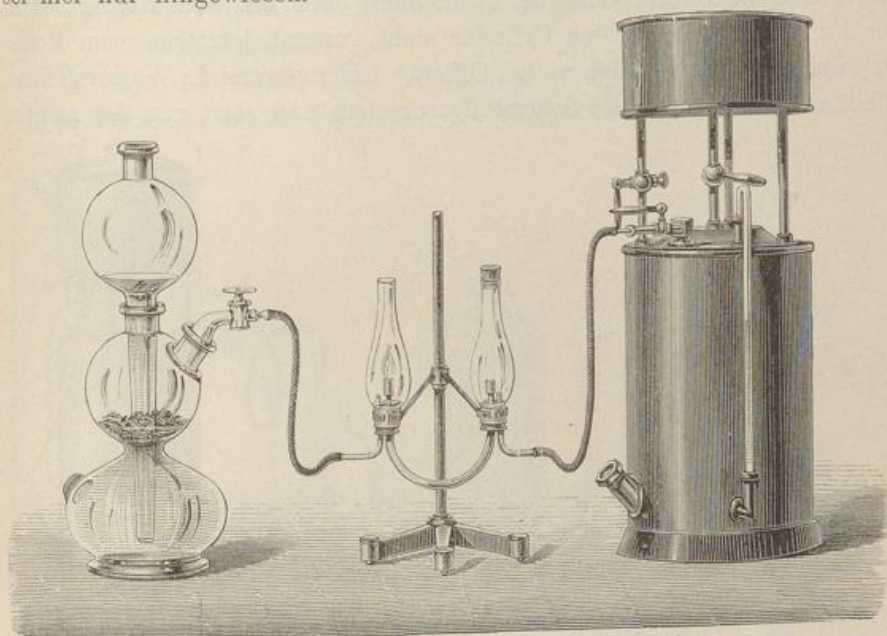


Fig. 507. Umgekehrte Flammen.

A. W. HOFMANN** wendet ein Kugelrohr von 5—600 cm Inhalt mit weiten Rohrenden an. Das untere kürzere Rohr dient zur Einleitung von Wasserstoff oder Leuchtgas; das obere längere Ende ist mit einem doppelt durchbohrten Kork zu verschließen: In der einen Bohrung steckt das Sauerstoffzuführungsrohr, welches bis in die Kugel hineinreicht und am unteren Ende nach oben umgebogen ist, so daß die Ausströmungsöffnung etwa in der Mitte der Kugel steht; außerdem trägt der obere Kork noch ein Gasableitungsrohr. Die Ausführung des Versuchs ist wie vorher: Man füllt den Apparat durch das untere Rohr mit Wasserstoff oder Leuchtgas, entzündet dies an der oberen offenen Röhre, setzt das Sauerstoffrohr ein und verschließt die Öffnung mit einem Kork. Die Verbrennung des Sauerstoffs geht in dieser Weise ganz gefahrlos und ruhig von statten.

* *Chemical News*, Bd. 24, S. 84. — *Chem. Centr.-Blatt* 1871, S. 578.

** *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch.*, Bd. 15, S. 2656. — *Chem. Centr.-Bl.* 1883, S. 361.

Endlich gebe ich in Figur 507 den Apparat in der Form, wie ihn HEUMANN empfiehlt. Die beiden Glasylinder sind solche, wie sie zu Petroleumlampen noch hier und da gebraucht werden, das gebogene Glasrohr, welches beide verbindet, ist mindestens 1 cm weit und an seinen beiden Enden mit schützenden Blechhülsen versehen. Man öffnet den Hahn des Wasserstoffgasometers ganz, läßt alle Luft aus dem Cylinder zur Linken austreiben, verschließt ihn dann oben mit dem Korce, der in der Figur auf dem rechten Cylinder steht, nimmt letzteren vom Korce ab, entzündet das aus der weiten Öffnung frei austretende Wasserstoffgas, öffnet auch den Hahn des Sauerstoffgasometers und setzt nun den zweiten

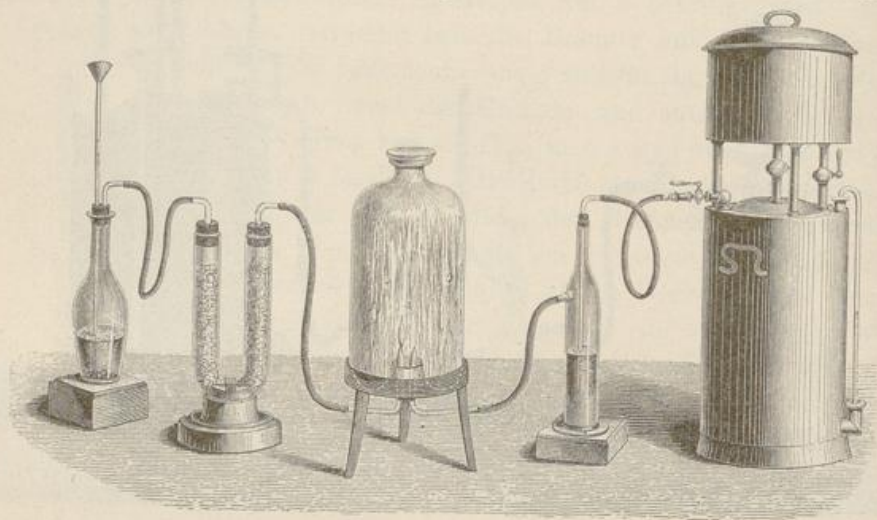


Fig. 508. Bildung von Wasser.

Cylinder wieder auf (unverschlossen). Es brennt jetzt der Wasserstoff im Sauerstoff. Um die umgekehrte Flamme zu erzeugen, nimmt man den Kork vom linken Cylinder ab und setzt ihn auf den rechten, worauf die Flamme sich bald in das weite Rohr zurückzieht, durch dieses hindurchschlüpft und nun im anderen Cylinder erscheint; doch brennt jetzt der Sauerstoff im Wasserstoff. Durch abwechselndes Verschließen und Öffnen der beiden Cylinder kann man diesen Vorgang beliebig oft wiederholen.

Zu allen diesen Versuchen kann man ebenso gut Wasserstoff wie Leuchtgas anwenden; letzteres hat den Vorzug, daß die Flammen auf größere Entfernung hin sichtbar sind.

§ 38. Bildung von Wasser durch Verbrennung von Wasserstoff.

- a) Eine tubulierte Glocke mit Stöpsel und Gaseinströmungsröhren, auf Dreifuß (Fig. 508).

- b) Eine Woulfe'sche Flasche mit zweifach gebogenem Trichterrohr und Kühlapparat (Fig. 509).
 c) Ein Apparat nach Ossipoff (Fig. 510).
 d) Ein Daniell'scher Hahn mit angesetztem U-Rohr (Fig. 511).
 e) Ein Apparat nach Mixer.
 f) Ein Y-förmiges Platinrohr nach Piccard.
 g) Eine Platinretorte nach A. W. Hofmann. Wasserstoff- und Sauerstoffapparate.
 a) Ein seit langer Zeit gebräuchlicher Apparat zur Demonstration dieses Prozesses ist in Figur 508 dargestellt. Man hebt die Glocke von

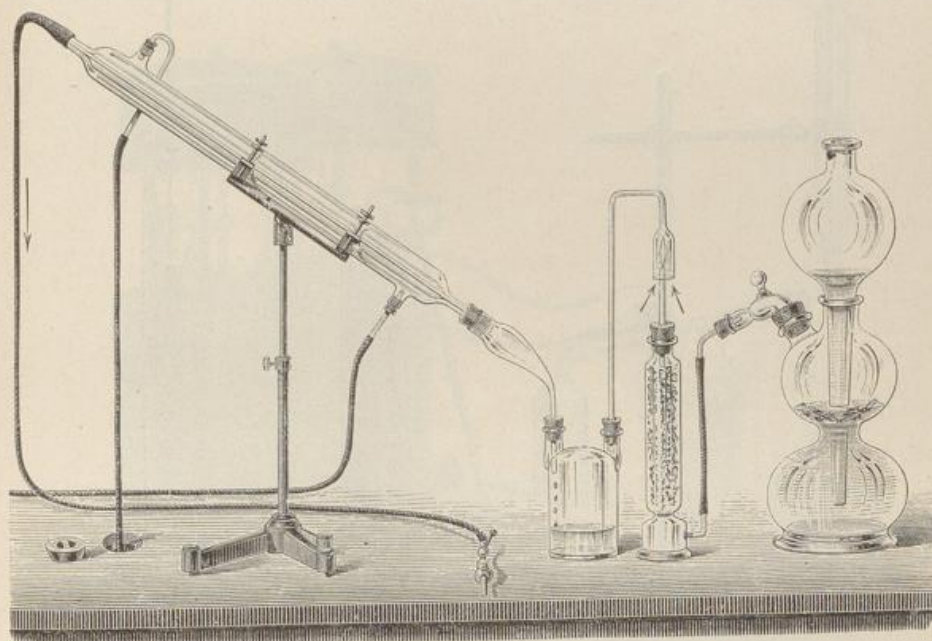


Fig. 509. Bildung von Wasser.

dem Dreifuß, entzündet das ausströmende Wasserstoffgas, dreht den Sauerstoffhahn auf und setzt die Glocke wieder auf. Durch das Auftreten eines Beschlags erkennt man die Bildung des Wassers. Die Glocke wird aber bald so heiß, daß der Versuch unterbrochen werden muß.

b) WÖHLER* beschreibt einen Apparat, welcher im wesentlichen aus einem umgekehrten Trichter besteht, dessen langes Rohr horizontal umgebogen und mit einer weiten U-Röhre verbunden ist. Letztere steht mit einem Aspirator in Verbindung. Der wohlgetrocknete Wasserstoff brennt

* *Annalen der Chemie und Pharm.*, Bd. 157, S. 111. — *Chem. Centr.-Blatt* 1871, S. 145.

unter dem Trichter, und der dabei entstehende Wasserdampf wird mittels des Aspirators in das U-Rohr gesaugt, worin er sich kondensiert. Ähnlich wirkt der in Figur 509 dargestellte Apparat, dessen Einrichtung ohne Beschreibung verständlich ist. Es ist zu empfehlen, die WOLFFE'sche Flasche in eine Schale mit Wasser zu stellen.

c) Kompensiöser und leichter zu handhaben ist der Apparat von OSSIPOFF (Fig. 510), dessen Wirkungsweise aus der Figur zu erkennen ist.

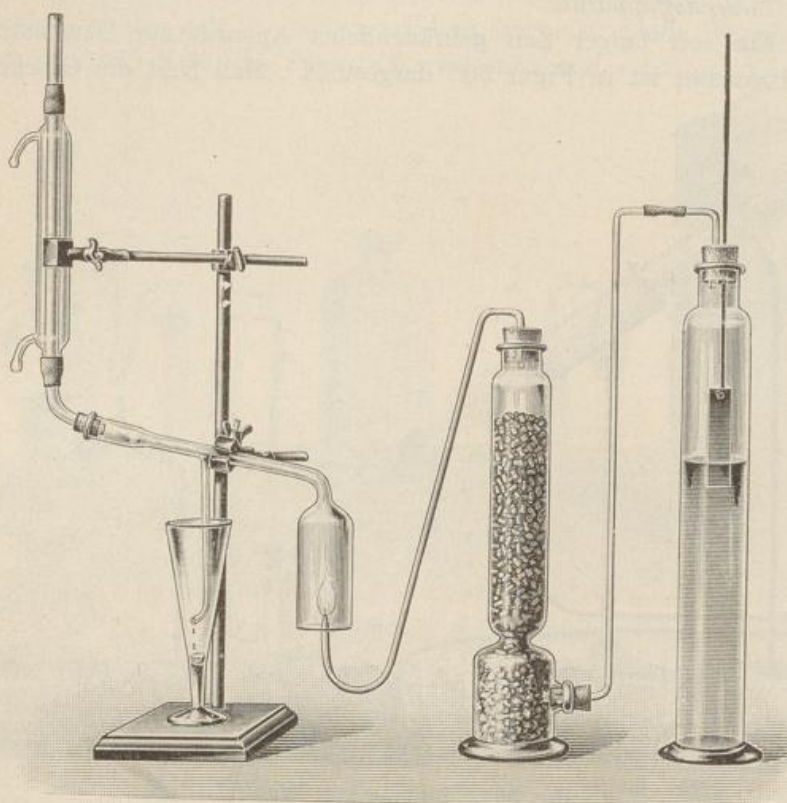


Fig. 510. Bildung von Wasser.

d) Nach F. C. G. MÜLLER* läßt man das Gas aus einem DANIELL'schen Hahn brennen, welcher in einen Glasvorstofs eingesetzt ist (Fig. 511). Dieser ist mittels Kork mit einem U-Rohre verbunden, von welchem eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre abführt. Man reguliert, bevor man den DANIELL'schen Hahn mittels eines Korks einsetzt, die Flamme und senkt das ganze Rohr in Wasser. Das Kelchglas mit dem Sperrwasser dient dazu, um zu erkennen, ob eines der beiden Gase im Überschufs ist,

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 9, S. 1629.

und man kann hiernach die Gasströme so regulieren, daß kein unverbranntes Gas austritt.

e) Die folgende, von MIXTER* beschriebene Abänderung dieses Versuchs dürfte zu empfehlen sein (s. d. Tafel am Ende dieses Werks, Fig. 25): Ein Ballon mit gewölbtem Boden von 1 Liter Inhalt mit weitem und kurzem Halse ist mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen Bohrung der Brenner des DANIELL'schen Hahns und ein Glasrohr von 5 mm äußerer Weite und 15 cm Länge geführt sind. Letzteres endigt dicht am Korke. Dieser Ballon wird an einem hohen eisernen Stativ verkehrt aufgehängt, so daß der Brenner des DANIELL'schen Hahns nach oben, das Glasrohr nach unten gerichtet ist.

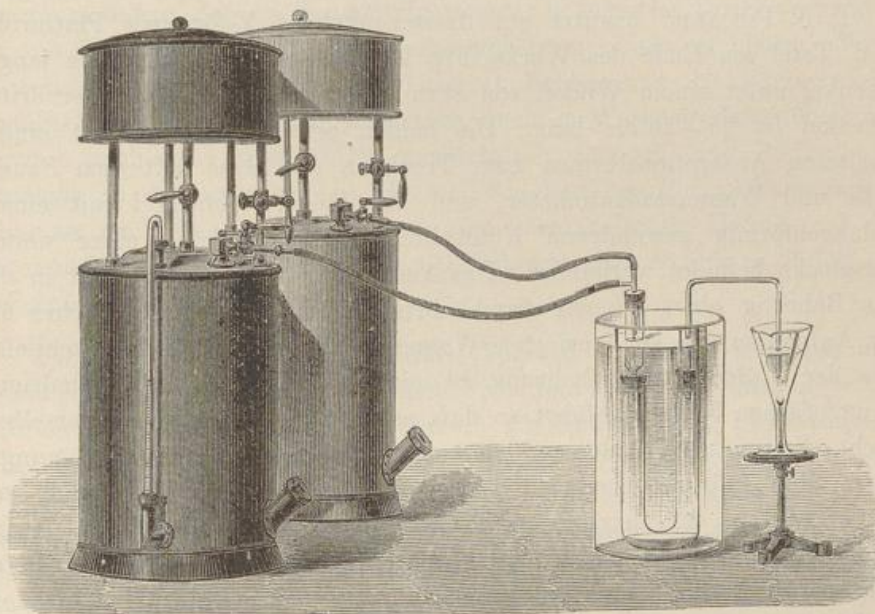


Fig. 511. Bildung von Wasser.

Durch dasselbe Stativ wird unterhalb des Ballons eine umgekehrte tubulierte Glasglocke getragen, welche als Kühlapparat dient, und deren Achse genau in der Verlängerung des Glasrohrs liegt. In den Tubulus ist mittels eines durchbohrten Korke ein weites Kühlrohr eingesetzt, in dessen oberes Ende man die Glasröhre des Ballons mittels Kork luftdicht einführt. Endlich ist auch noch das untere Ende der Kühlröhre mit einem etwa 6 cm langen, offenen Glasrohre durch Kork verbunden. Um den Versuch zu beginnen, nimmt man den Ballon vom Korke, zündet das

* *American Chemical Journal*, Bd. 2, S. 246. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 259.

Wasserstoffgas an und öffnet den Sauerstoffhahn, darauf setzt man den Kolben wieder auf. Die Wasserdämpfe werden im Kühlrohre kondensiert und das Wasser fließt in ein untergesetztes Becherglas. Sobald sich eine hinreichende Menge Wasser angesammelt hat, stellt man das Glas so, daß das untere Ende des Kühlrohrs ins Wasser eintaucht, und kann nun durch Stellung der beiden Gashähne die Flamme so regulieren, daß weder Sauerstoff, noch Wasserstoff austritt. Bei der Ausführung ist keine weitere Vorsicht nötig, als etwa in dem Falle, daß die Flamme während des Versuchs durch Zufall verlöscht. Dann muß man den Ballon, bevor man ihn wieder über die von neuem angezündete Flamme bringt, zuvor gehörig ausblasen, um das darin angesammelte Knallgas zu entfernen.

Zu den folgenden beiden Versuchen sind Platinapparate nötig.

f) J. PICCARD* benutzt ein dreischenkliges Y-förmiges Platinrohr (s. d. Tafel am Ende des Werks, Fig. 11), dessen kürzere (14 cm lange) Schenkel unter einem Winkel von etwa 40° zusammentreffen. Der dritte Schenkel ist 25—26 cm lang. Die beiden ersteren werden mit eingeschalteten Absorptionstürmen zum Trocknen der Gase mit dem Sauerstoff- und Wasserstoffgasometer, und der längere Schenkel mit einem schlangenförmig gewundenen Kühlrohre, welches sich in einer weiten Glasglocke befindet, verbunden. Das Ausflusende des letzteren ist in die eine Bohrung eines doppelt durchbohrten Korks eingesetzt, welcher ein zur Aufnahme des kondensierten Wassers bestimmtes Gläschen schließt. Aus der anderen Durchbohrung ist ein Rohr nach einer zweihalsigen WOLFE'schen Flasche geführt, so daß es bis fast auf den Boden derselben reicht. Im zweiten Tubulus endlich steckt ein aufrechtes Gasausströmungsrohr. Man füllt nun zunächst den ganzen Apparat mit Wasserstoff und zündet ihn an dem letztgenannten Ausströmungsrohre an; dann bringt man den längeren Schenkel des Platinrohrs nahe an der Stelle, wo es sich verzweigt, durch eine untergesetzte Lampe zum Glühen, leitet Sauerstoff ein und entfernt hierauf die Lampe. Das Platinrohr gerät hierdurch an der Vereinigungsstelle der beiden Gase in lebhaftes Weißglühen und leuchtet weithin. Durch Regulierung der Gasströme gelingt es auch hier wieder leicht, den Versuch so zu leiten, daß in der WOLFE'schen Flasche keine Gasblase austritt, also auch die Flamme an ihrem Ausströmungsrohre gänzlich verlöscht.

Zur Beachtung möge hier in betreff der Ausführung des Versuchs nachträglich noch folgendes empfohlen werden. Leitet man, wie vorgeschrieben, zuerst Wasserstoff durch den ganzen Apparat, um die Luft zu verdrängen, so würde es ganz unvermeidlich sein, daß ein mehr

* *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 10, S. 180. — *Chem. Centr.-Bl.* 1877, S. 242.

oder weniger großer Anteil des Gases (je nach der Stärke des Stroms) auch in den für die Zuleitung des Sauerstoffs bestimmten Schenkel eindringt, von hier aus in den Trockenturm diffundiert und sich mit dem darin enthaltenden Sauerstoff zu Knallgas mischt. Die Folge wäre, daß beim darauf vorzunehmenden Erhitzen des Platinrohrs eine heftige Explosion eintreten würde, welche sehr bedenkliche Folgen haben könnte. Man vermeidet diesen Zufall sicher, wenn man über das mit dem für den Sauerstoff bestimmten Platinschenkel verbundene Kautschukrohr (zwischen Glasrohr und Absorptionsturm) einen Quetschhahn schiebt, welcher so lange geschlossen bleibt, bis die Verbrennung beginnen soll. Man erhitzt dann zuerst das Platinrohr an der Kreuzungsstelle der Röhren zum Glühen und öffnet nun erst den Quetschhahn; doch muß man sich vorher überzeugt haben, daß im Sauerstoffgasometer genügender Druck vorhanden ist, um das Gas sicher in den Wasserstoffstrom hinein zu blasen. Wohl zu beachten ist auch, daß bei längerer Fortsetzung des Versuchs der Gasdruck weder im Sauerstoffgasometer, noch im Wasserstoffentwicklungsapparat nachlasse, damit nicht nachträglich dennoch eine Bildung von Knallgas im Apparate erfolge. (Es sind das dieselben Vorsichtsmaßregeln, die man auch bei der Handhabung des DANIELL'schen Hahns und der Sauerstoffgebläselampe, sowie bei der Synthese der Salzsäure [§ 79] nie aus den Augen lassen darf.)

g) A. W. HOFMANN* führt diesen Versuch in ähnlicher Weise aus, indem er statt des dreischenkigen Platinrohrs die von ihm in seiner „Einleitung in die moderne Chemie“ (5. Aufl. S. 202) beschriebene Platinretorte zur „Bildung von Wasser in großem Stil“ benutzt (s. d. Tafel am Ende des Werks, Fig. 14). Zum Einleiten der Gase (Sauerstoff und Wasserstoff) dienen zwei Thonpfeifenrohre, welche bis nahe auf den Boden der Retorte reichen. Man läßt unter Anwendung derselben Vorsichtsmaßregeln, welche oben für die Benutzung des PICCARD'schen Rohrs angegeben wurden (Überschieben eines Quetschhahns über das Kautschukrohr, welches den Sauerstoff zuführt), zuerst Wasserstoff durch die Retorte strömen, bis alle Luft aus dem ganzen Apparat verdrängt ist, erhitzt dann die Retorte zum Glühen und öffnet, nachdem man sich überzeugt hat, daß im Sauerstoffgasometer ein genügender Druck vorhanden ist, den Quetschhahn. Das Ausströmungsrohr wird mit der Kühlschlange verbunden.

Beide Versuche sind im höchsten Grade effektiv und dadurch besonders anschaulich, daß man das vollständige Verschwinden der beiden

* *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 12, S. 1122. — *Chem. Centr.-Bl.* 1879, S. 496.

Gase bei ihrer Verbindung zu Wasser beobachten kann. Notiert man den Wasserstand in den Gasometern in dem Augenblicke, in welchem die Gasströme richtig reguliert waren, so läßt sich auch das volumetrische Verhältnis der beiden Gase bestimmen.

§ 39. Glühen von Platin in Wasserstoff.

Sehr dünnes Platinblech, Platinschwamm, ein Wasserstoffgasometer, eine Döbereiner'sche Zündmaschine.

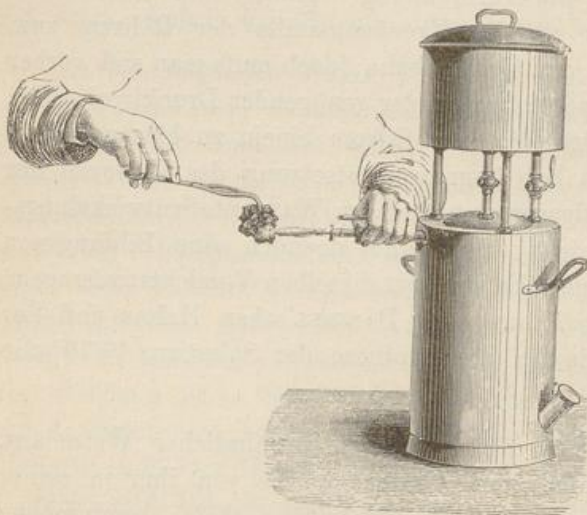


Fig. 512.

Erglühen von Platinblech in Wasserstoff.



Fig. 513.

DÖBEREINER'SCHE ZÜNDMASCHINE.

Wenn ein Platinblech in einem feinen Strahle ausströmenden Wasserstoffs erglühen soll, muß es äußerst dünn gewalzt sein. Man braucht es dann nur bauschig zusammendrücken, und mittels der Zange dem ausströmenden Gase entgegenzuhalten (Fig. 512). Sicherer gelingt der Versuch mit Platinschwamm in der DÖBEREINER'SCHEN ZÜNDMASCHINE (Fig. 513).

VIERTES KAPITEL.

Einige nichtmetallische und metallische brennbare Körper (Natur der Oxyde).

I. Nichtmetalle.

§ 40. Kohlenstoff, Darstellung durch Glühen organischer Körper.

Ein Platintiegel mit Deckel und Drahtdreieck. — Sägespäne oder Holzschnitzel, Zucker, baumwollene, leinene und wollene Lappen, Feder-, Knochen-, Leder- und Hornschnitzel.

Die genannten Substanzen werden einzeln in den Tiegel gebracht, dieser mit dem Deckel verschlossen und erhitzt. Dabei ist zu beobachten, daß in allen Fällen brennbare Dämpfe entweichen, deren verschiedenartigen Geruch man bei zeitweiliger Entfernung der Lampe und Ausblasen der Flamme wahrnimmt. Ferner ist auf die Unschmelzbarkeit und die Unveränderlichkeit des Rückstands selbst beim stärksten Glühen hinzuweisen.

§ 41. Kohlenstoff, Absorptionsvermögen für gelöste Substanzen und Gase.

a) *Eine eiserne Schale, ein Trichter nebst Faltenfilter, Lackmuslösung, Heidelbeersaft oder Rotwein.*

b) *Eine Quecksilberwanne nebst Quecksilber, ein Glasrohr, 2½—3 cm weit, 15 cm hoch. Ein Kolben zur Entwicklung von Ammoniakgas nebst Trockenapparaten.*

a) Absorption gelöster Stoffe. Knochenkohle wird in einer eisernen Schale gut ausgeglüht (Fig. 514) und dann noch warm auf ein Faltenfilter gebracht. Man färbt Wasser mit einem Pflanzenfarbstoff (Heidelbeersaft, Lackmus oder Rotwein) schwach und gießt es auf die Kohle (Fig. 515). Das Filtrat erscheint, wenn die Färbung nicht zu intensiv war, in der Regel schon beim ersten Durchlaufen farblos, jedenfalls aber nach einmal oder mehrmals wiederholtem Aufgießen auf die Kohle. Sicherer gelingt die Entfärbung, wenn das gefärbte Wasser mit Knochenkohle eine Zeitlang gekocht und dann filtriert wird.

b) Absorption von Gasen. Das Glasrohr wird mit Quecksilber gefüllt und in der Wanne verkehrt aufgestellt. Hierauf entwickelt man aus einem Kolben durch Kochen von Ammoniakflüssigkeit Ammoniakgas, leitet dasselbe, um es zu trocknen, durch ein mit gebranntem Kalke gefülltes Absorptionsrohr und läßt es in dem mit Quecksilber gefüllten Rohre aufsteigen, bis dasselbe damit gefüllt ist. Hierauf glüht man ein Stück zuvor zurechtgeschnittene Holzkohle (Buchsbaumkohle) im be-

deckten Platintiegel stark, nimmt es glühend heraus, taucht es sogleich unter das Quecksilber und bringt es in das mit Gas gefüllte Rohr. Als bald beginnt die Absorption unter Aufsteigen des Quecksilbers (Fig. 516). Die Kohle muß rundlich geschnitten sein, so daß sie sich im Glase nicht festsetzen kann. — Da durch diesen Versuch nur die Absorptionsfähigkeit der Kohle für Gase gezeigt werden soll, ist Ammoniakgas, welches am stärksten (90 Volume auf 1 Volum Kohle) absorbiert wird, gewählt worden, obgleich es im Unterrichte noch nicht vorgekommen ist. Man braucht es dem Schüler einfach nur als ein „Gas“ zu bezeichnen, wenn man sich geniert, es mit Namen zu nennen. Wer sich aber auch hieran stößt, muß Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff nehmen, welche indes in viel

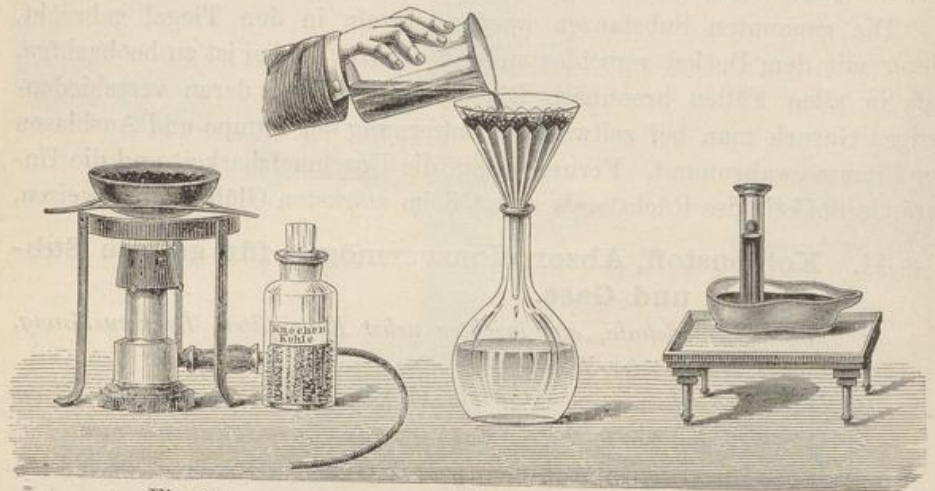


Fig. 514.

Fig. 515.

Fig. 516.

Absorption von Farbstoffen durch Kohle. Absorption von Gasen durch Kohle.

geringerem Maße absorbiert werden (Sauerstoff 9 Volume, Stickstoff 6,5 Volume, Wasserstoff 1,25 Volume der Kohle).

§ 42 A. Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff, Eigenschaften der Kohlensäure.

Ein Verbrennungsrohr, mehrere gewöhnliche hohe Fußcylinder, ein weiter Fußcylinder, dazu ein Gestell mit 4 Lichtern, eine Gasausströmungsröhre, eine pneumatische Wanne. Ein ungebogener Draht mit Lichthülse, zwei weite Cylindergläser, ein Heber, eine 1 m lange, einseitig geschlossene Glasröhre mit Stempel (Fig. 522). Gut ausgeglühte, gröblich gepulverte, staubfreie Holzkohle, (eventuell ein Kohlensäureentwicklungsapparat.

Das Verbrennungsrohr wird zum Teil mit der Holzkohle gefüllt und das Gasausströmungsrohr in einen hohen Fußcylinder gesteckt. Hierauf

erhitzt man die Holzkohle von aussen her zum Glühen und leitet Sauerstoff in nicht zu raschem Strome ein, wobei man nach einiger Zeit mit einem brennenden Holzspäne das Gas im Cylinder prüft (Fig. 517). Wendet man den Cylinder mit Lichtgestell an, so sieht man in kurzer Zeitfolge die vier Lichter der Reihe nach von unten her verlöschen.

Wenn die Kohle dem zugedickten Ende des Verbrennungsrohrs zu nahe liegt, so geschieht es leicht, daß der Kork durch fortspringende glühende Kohlenteilchen in Brand gerät, was zu vermeiden ist. Man schiebt deshalb zwischen Kork und Kohle beiderseitig einen lockeren Asbestpfropfen ein. Ferner kommt das Glasrohr durch die intensive Hitze

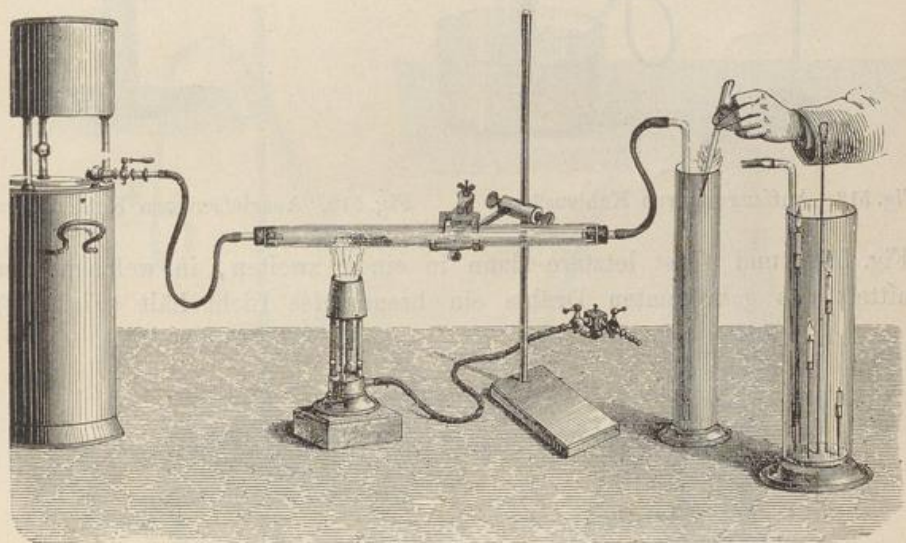


Fig. 517. Verbrennung von Kohlenstoff.

der verbrennenden Kohle leicht in die Gefahr, während des Versuchs zu springen. Um sich hiergegen zu sichern, schiebt man ein etwa 10 cm langes Platinblech, nachdem man es über einem Glasrohre zu einer Röhre geformt, so in die Verbrennungsröhre, daß es sich dicht an die innere Wand derselben legt und diese ganz auskleidet. Man richtet es dann bei dem Versuche so ein, daß die Kohle nur innerhalb des Platinblechs zum Verbrennen kommt. Will man grössere Mengen von Kohlensäure entwickeln, so bringt man das Platinblech nahe der Einströmungsöffnung des Rohrs an, füllt letzteres ganz oder fast ganz mit Kohle, setzt den Asbestpfropfen und dann den durchbohrten Kork auf, der mit dem Sauerstoffgasometer verbunden wird. Durch Schütteln bringt man die Kohle dicht an den Asbest. Ist die Kohle innerhalb des Platinblechs nahezu verbrannt, so schüttelt man neue Mengen von hinten vor.

a) Das hohe spezifische Gewicht der Kohlensäure läßt sich auch durch Ausgießen derselben zeigen. Man füllt einen Cylinder in der pneumatischen Wanne über warmem Wasser mit Kohlensäure

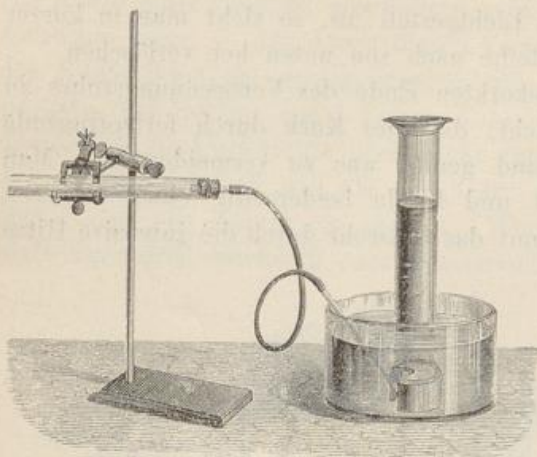


Fig. 518. Auffangung von Kohlensäure.

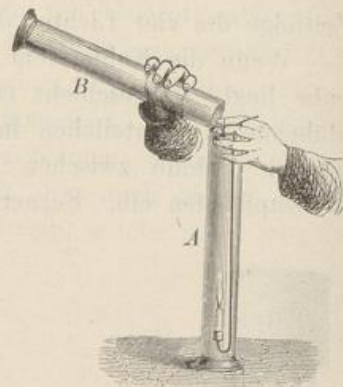


Fig. 519. Ausgießen von Kohlensäure.

(Fig. 518) und gießt letztere dann in einen zweiten, in welchen man mittels des gekrümmten Drahts ein brennendes Licht hält (Fig. 519).

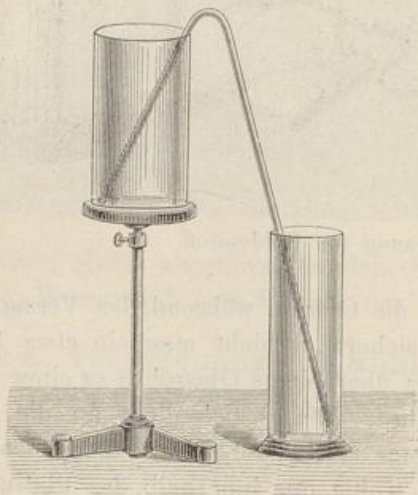


Fig. 520. Ausfließen von Kohlensäure durch den Heber.



Fig. 521. Absorption von Kohlensäure durch Wasser.

Um die Flamme nicht etwa durch eintropfendes Wasser zu verlöschen, bedecke man den mit Kohlensäure gefüllten Cylinder zuerst unter Wasser mit einer Glasplatte, stelle ihn auf den Tisch, lege hierauf statt der Glasplatte ein doppelt zusammengelegtes Stück Fließpapier auf den Cylinder

und auf dieses wiederum die Glasplatte; hierauf halte man ihn einige Zeit verkehrt, bis sich das Wasser in das Fließpapier gezogen hat. — Wie man die Kohlensäure mittels eines Hebers aus einem Glase in ein anderes fließen lassen kann (BÖTTGER), zeigt Figur 520. Das obere Glas wird gefüllt, indem man das äußere Rohr des Hebers mit dem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbindet, das Gas also von unten her einleitet, bis ein in das Glas hineingehaltener brennender Span verlöscht. Dann zieht man den Gaseinleitungsschlauch ab, setzt rasch einen zweiten Cylinder unter und weist durch Eintauchen eines brennenden Spanes nach, daß die Kohlensäure in letzterem immer höher steigt.

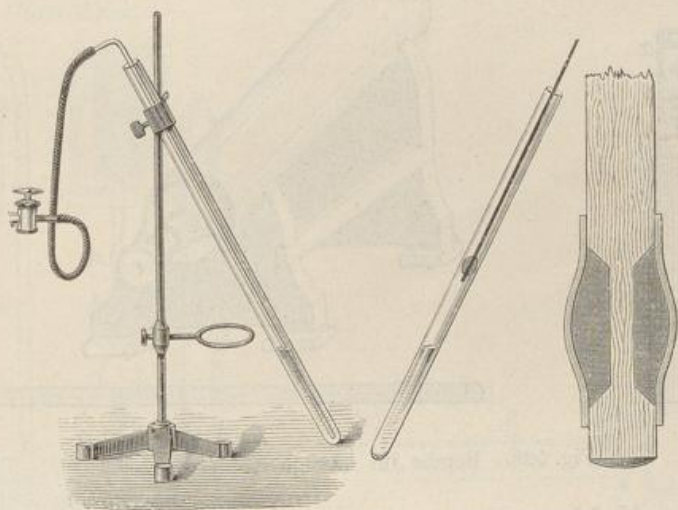


Fig. 522. Einpressen von Kohlensäure in Wasser.

Seifenblasen schwimmen auf Kohlensäure, wenn man sie in einen großen, senkrecht aufgestellten Trichter fallen läßt, den man von unten her bis zum Überfließen mit Kohlensäure füllt (KESSLER).

b) Die Absorption durch Wasser wird demonstriert, indem man einen mit Stöpsel verschließbaren Cylinder ganz mit Kohlensäure füllt, dann in kaltes Wasser taucht, etwas von diesem eintreten läßt, unter Wasser den Stöpsel aufsetzt (Fig. 521), tüchtig schüttelt, abermals unter Wasser taucht u. s. f. — Daß durch starken Druck mehrere Volume Kohlensäure in das Wasser eingeprefst werden können, wird durch den in Figur 522 abgebildeten Apparat gezeigt. Eine dickwandige Röhre von etwa 1 m Länge wird an dem einen Ende zugeschmolzen; dann stellt man einen dazu passenden Stempel in folgender Weise her: Ein starker Holzstab wird nahe an seinem Ende eingekerbt und mit weichem Bindfaden umwickelt, so daß sich ein Bauch bildet. Über diesen schiebt man ein

weiches Kautschukrohr, so daß sich der Stempel mit gelinder Reibung luftdicht in das Glasrohr einschieben läßt. Hierauf füllt man das Rohr etwa 20 cm hoch mit Wasser und leitet Kohlensäure ein, bis dieselbe oben überfließt, worauf man das Rohr langsam herauszieht, während die Kohlensäureentwicklung noch fortgesetzt wird. Nach Einführung des Stempels drückt man den letzteren etwa 20 cm nieder, schüttelt, drückt von neuem, schüttelt wieder etc., bis das ganze Gas von dem Wasser aufgenommen ist. Zieht man dann den Stempel wieder heraus, so entweicht die eingepresste Kohlensäure unter Aufschäumen (HEUMANN).

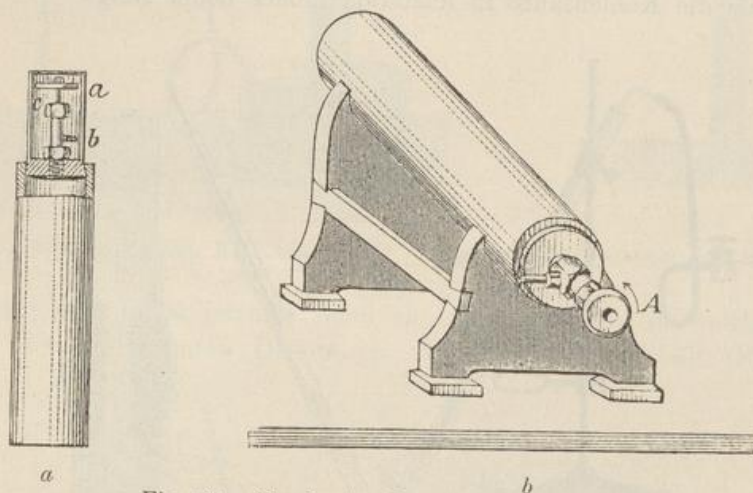


Fig. 523. Bombe für flüssige Kohlensäure.

Flüssige Kohlensäure. — Die Leichtigkeit, mit der man sich jetzt komprimierte Kohlensäure in flüssigem Zustand verschaffen kann, gestattet es, die zahlreichen, mit derselben anzustellenden Versuche in den experimentellen Schulunterricht zu ziehen. Am vorteilhaftesten sind Bomben von 4—8 kg Inhalt in Stahl (Fig. 523 a). Man braucht dazu als Hilfsapparate noch einen Nippel (Schlauchansatz), einen Schlüssel, einen Tuchbeutel mit Holzring und einen Hornlöffel zum Entleeren des Tuchbeutels in eine grössere Porzellanschale. Die Flasche ist in eine solche Lage zu bringen, daß das mit dem Ventil versehene Ende ungefähr 2 dm tiefer liegt als der Boden der Flasche (Fig. 523 b). Nach der Entfernung der aufgeschraubten Schutzkappe des Ventils und Aufsetzen des Nippels wird der Holzring schräg nach oben gehalten, damit der Kohlensäurestrom den Tuchbeutel trifft. Man öffnet das Ventil allmählich, bis die Kohlensäure mit lebhaftem Zischen ausströmt, worauf sich in dem Beutel die feste Kohlensäure sammelt. Man bringt diese unter Zerdrücken im Tuche mit dem Hornlöffel in eine Porzellanschale, und erhält einen Schnee, mit

dem sich die Versuche rasch hintereinander ausführen lassen. Im übrigen sei auf die Ausführungen von SCHWALBE* verwiesen: Vorversuche zum Nachweis der Identität der festen Kohlensäure mit der gasförmigen, Experimente zur Demonstration der Spannungsverhältnisse bei der komprimierten Kohlensäure; elektrische Versuche, kalorische Versuche, Verhalten der Körper bei niederen Temperaturen, optische Versuche, das chemische Verhalten der Körper bei niederen Temperaturen; Versuche über die technische Verwertung der komprimierten Kohlensäure.

§ 42 B. Diffusion.

Zwei poröse Thonzellen mit aufgekitteten Deckeln und gebogenen Glasröhren.

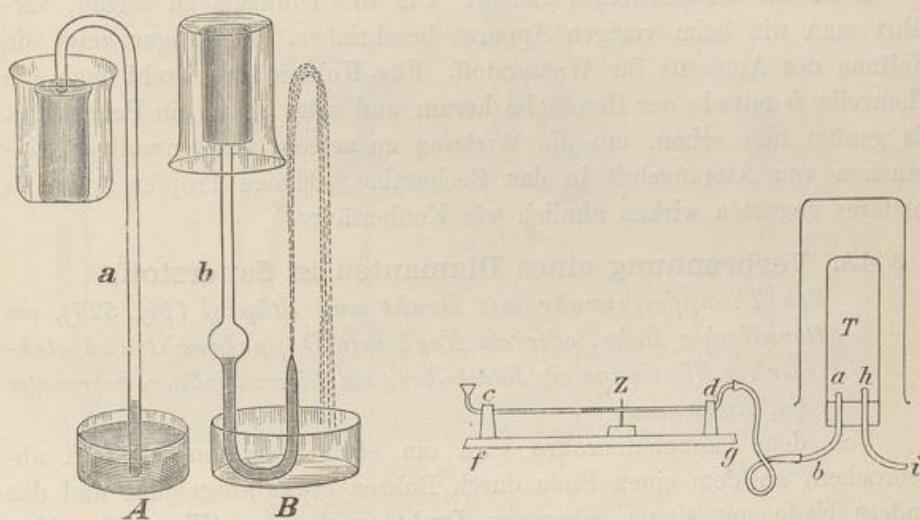


Fig. 524.

Diffusionsapparate.

Fig. 525.

Um die Diffusion von Gasen, die leichter oder schwerer als Luft sind, durch poröse Scheidewände zu zeigen, bedient man sich gewöhnlich des in Figur 524 abgebildeten Apparats. Zwei poröse Thonzellen sind mit Korkstöpseln dicht verschlossen, in welchen zwei Glasröhren von der Form *a* und *b* eingekittet sind. Die Zusammenstellung des Apparats, wie sie in *A* gezeichnet ist, dient zur Diffusion der Kohlensäure von außen in das Innere der Zelle. Das Becherglas wird mit Kohlensäure gefüllt; da diese langsamer nach innen als die Luft nach außen diffundiert, so entsteht ein luftverdünnter Raum und das Wasser steigt in *a* empor.

Um die Diffusion von Wasserstoff zu zeigen, wird das Glas verkehrt über die Thonzelle gestülpt, wie Figur *B* zeigt, und Wasserstoff unter das Becherglas geleitet. Sehr rasch steigt der Druck im Innern der

* *Zeitschr. für phys. u. chem. Unterricht*, Bd. 9, S. 61. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, I, S. 355.

Zellen und treibt das Wasser aus der verjüngten Öffnung der Glasröhre *d* in einem Strahl empor.

DVORAK* (Fig. 525) empfiehlt folgenden Diffusionsapparat, der in der Handhabung gewisse Bequemlichkeiten darbietet. Die Thonzelle *T* ist durch einen Korkstöpsel dicht verschlossen; derselbe trägt in der Durchbohrung *a* ein gebogenes Glasrohr *b* und in der anderen Durchbohrung *h* einen gebogenen Glasstab *z*, welcher als Handhabe dient. Die Glasröhre *b* ist mit dem 2 mm weiten und 45 cm langen Glasrohr *cd* durch einen möglichst biegsamen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *cd* wird durch Holzkeile in horizontaler Lage gehalten und hat im Innern einige Tropfen gefärbten Weingeistes als Index.

Z ist ein verschiebbarer Zeiger. Um die Diffusion zu zeigen, verfährt man wie beim vorigen Apparat beschrieben. Die Figur zeigt die Haltung des Apparats für Wasserstoff. Für Kohlensäure dreht man die Thonzelle *D* mittels der Handhabe herum und setzt sie in ein Becherglas. Es genügt hier schon, um die Wirkung zu zeigen, ein einmaliges Einhauchen von Atmungsluft in das Becherglas. Einige Tropfen Äther in letzteres gegossen wirken ähnlich wie Kohlensäure.

§ 43. Verbrennung eines Diamanten in Sauerstoff.

Ein Thonpfeifenrohr mit Draht und Stöpsel (Fig. 526), ein Daniellscher Hahn, oder ein Kork mit Doppeldraht und elektrischer Zündung; ein Literkolben; ein Diamantsplitter, gebrannter Gips, Kalkwasser.

Von dem Thonpfeifenrohre wird ein etwa 5 cm langes Stück abgebrochen, an dem einen Ende durch Bohren etwas ausgehöhlt und das andere Ende mit einem gebogenen Drahte verbunden (Fig. 526). Man bereitet durch Anrühren mit Wasser einen dicken Gipsbrei, bringt wenig davon in die Höhlung des Pfeifenrohrs, läßt etwas trocknen und drückt mittels der Pincette den Diamantsplitter ein, so daß er mindestens zur Hälfte hervorragt. Dann schiebt man das andere Ende des Drahts in den Kork und läßt den Gips vollständig erhärten. Um den Diamant zu entzünden, bedient man sich des Knallgasgebläses in der Weise, wie Figur 527 zeigt, und schiebt den Draht in den Ballon, welchen man verstopft (Fig. 528). Nach dem Abbrennen des Diamanten gießt man etwas Kalkwasser in den Ballon und schüttelt.

Andere Methoden zur Ausführung dieses Versuchs sind folgende:

a) Durch den durchbohrten Kork eines Literkolbens (s. d. Tafel am Ende des Werks, Fig. 26) führt man zwei isolierte starke Leitungsdrähte

* *Zeitschrift für phys. u. chem. Unterricht*, Bd. 6, S. 193. — *Chem. Centr.-Blatt* 1893, I, S. 922.

senkrecht bis etwa in den halben Flaschenbauch hinab. Die äußeren (oberen) Enden können mit den Polen einer galvanischen Batterie in Verbindung gesetzt werden, die inneren (unteren) sind etwas auseinandergebogen und durch einen schmalen Streifen dünnen Platinblechs oder einen feinen (zu einer Cylinderspirale gewundenen) Platindraht verbunden. Der Diamant wird auf den Blechstreifen gelegt (oder in die Spirale eingeschoben). Der Kork hat außerdem noch zwei Durchbohrungen; die eine zum Einleiten von Sauerstoff, die andere zum Ableiten des Gases. Letztere ist mit einem Gasableitungsrohre verbunden, welches in Kalkwasser taucht. Man beginnt den Versuch, indem man, nachdem der Diamant an seinen Ort gebracht ist, den Ballon mit kohlensäurefreiem

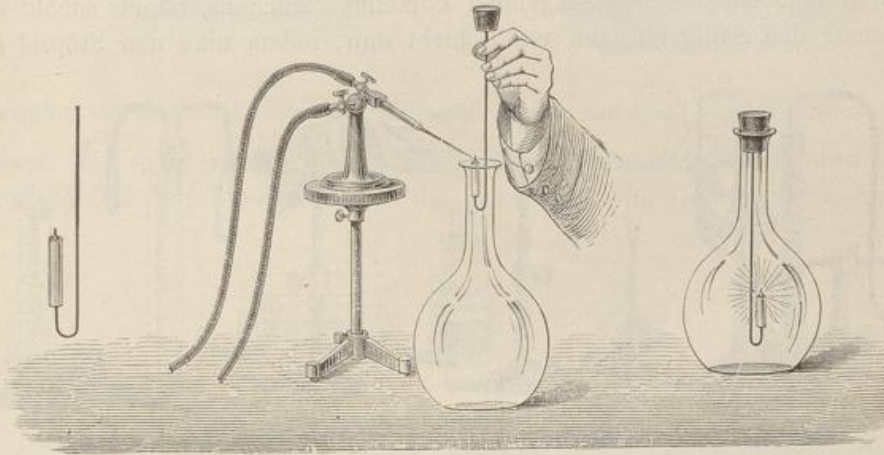


Fig. 526.

Fig. 527.

Fig. 528.

Verbrennen von Diamant in Sauerstoff.

Sauerstoff füllt und dann den elektrischen Strom schließt. Indem sich der Diamant durch den glühenden Platinstreifen entzündet und mit lebhaftem Glanze verbrennt, erfolgt eine Trübung des Kalkwassers (C. J. WOODWARD*).

b) Man kann die Entzündung des Diamantsplitters auch durch Magnesium bewirken. Zu diesem Zwecke wird er auf ein kleines Stück Magnesiumband und dieses auf einen dünnen Thonscherben gelegt und mit ihm in eine Verbrennungsröhre geschoben, welche mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht. Nach Austreibung der Luft aus der Röhre durch Sauerstoff wird jener von außen durch die Flamme einer Gaslampe erhitzt, bis das Magnesium zu brennen beginnt; dieses entzündet den Diamant. Das austretende Gas leitet man in Kalkwasser. Die Magnesia hält man im Rohre durch einen Asbestpropfen zurück (BLINDOW**).

* *Chemical News*, Bd. 25, S. 127. — *Chem. Centr.-Blatt* 1872, S. 305.

** *Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch.*, Bd. 9, S. 19. — *Chem. Centr.-Blatt* 1876, S. 179.

§ 44. Schwefel. Eigenschaften der schwefligen Säure.

Ein weites Verbrennungsrohr, mehrere Porzellanschiffchen, ein Sauerstoffgasometer, ein Präzisionshahn, ein Trockenrohr, eine kleine Gaslampe, ein Fußcylinder mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsvorrichtung, ein zweiter Fußcylinder mit Wasser, eine grössere Krystallisationsschale. Schwefel.

Zwei oder drei Porzellanschiffchen mit Schwefel werden in der Weise in die Röhre gebracht, daß man das letzte vorerst noch halb herausragen läßt; der Stöpsel, welcher diese Seite des Rohrs zu verschließen bestimmt ist, ist mit einem Glasrohre durchbohrt, welches nach der inneren Seite etwa 10 cm über den Kork herausragt. Man entzündet den Schwefel durch Erhitzen des herausragenden Porzellanschiffchens, öffnet, sobald er brennt, den Sauerstoffhahn und schiebt nun, indem man den Stöpsel in

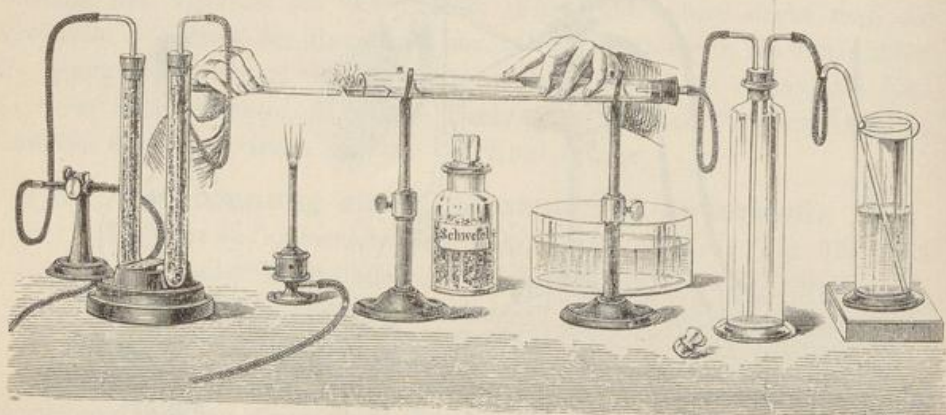


Fig. 529. Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff.

die Hand nimmt, mit dem Gaseinströmungsrohre selbst das Schiffchen ganz in die Röhre (Fig. 529), worauf man den Stöpsel fest einsetzt. Der Schwefel muß vor der Einführung des Sauerstoffs bereits brennen und darf nicht erst im Rohre durch Erhitzen von aussen her entzündet werden, weil sich in diesem Falle ein explosives Gemenge von Sauerstoff und Schwefeldampf bilden würde. Bei der Verbrennung destilliert ein Teil des Schwefels ab und sublimiert im hinteren Teile des Rohrs zu Schwefelblumen. Man hält diese durch einen eingeschobenen Asbestpfropfen zurück. Wird der Versuch längere Zeit fortgesetzt, so kann es vorkommen, daß die Schwefelblumen den Asbestpfropfen luftdicht überziehen. Man achte deshalb darauf, daß aus dem Rohre im Wassergefäß am Ende des Apparats fortwährend Gas austritt, und hebe es zu diesem Zwecke von Zeit zu Zeit an die Oberfläche. Sobald man hier keinen Gasaustritt mehr bemerkt, schließt man den Sauerstoffhahn.

Die Eigenschaften der schwefligen Säure (hohes spezifisches Gewicht, Verlöschen von Flammen, Absorption durch Wasser, Fig. 530)



Fig. 530.

Absorption von schwefliger Säure durch Wasser.

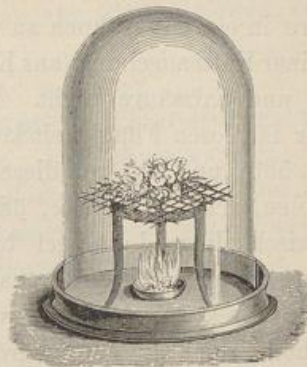


Fig. 531.

Bleichen durch schweflige Säure.

lassen sich in derselben Weise, wie bei der Kohlensäure beschrieben ist, zeigen. Das Bleichungsvermögen des schwefligsauren Gases erkennt man

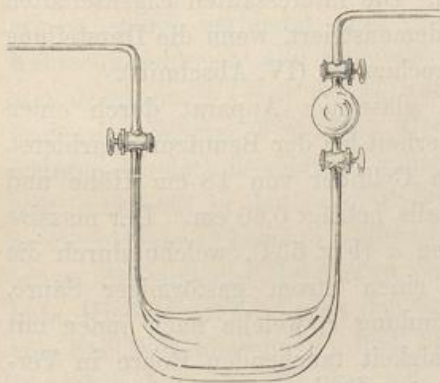


Fig. 532.

Apparate zur Kondensation von schwefliger Säure.

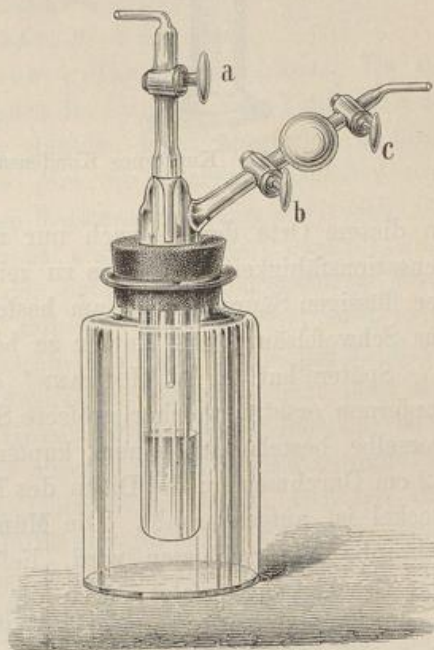


Fig. 533.

durch Einwirkung desselben auf bunte Blumen unterhalb einer Glasglocke, in welcher Schwefel brennt (Fig. 531).

Die Kondensation der schwefligen Säure bewirkt man in einem der Apparate Figur 532 oder 533. Jener ist von WÖHLER, dieser von A. W. HOFMANN konstruiert. Beide beruhen darauf, daß man die schweflige Säure in ein mit Hähnen zu verschließendes weites Glasrohr leitet, welches in einer Kältemischung (aus Kochsalz und Schnee oder gepulvertem Glaubersalz und Salzsäure) steht. Nachdem darin eine hinreichende Menge zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert ist, schließt man die Hähne *a* und *b* (Fig. 533), und um von dieser Flüssigkeit etwas aus dem Apparate herauszuholen, schließt man *c*, öffnet *b* und neigt das Gefäß so, daß sich die dazwischenliegende Kugel teilweise füllt. Nachdem man *b* wieder geschlossen und *c* geöffnet hat, läßt sich die schweflige Säure ausgießen. Da die direkte Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff nicht die geeignetste Methode zur Darstellung größerer Mengen dieses Gases ist, so wird man

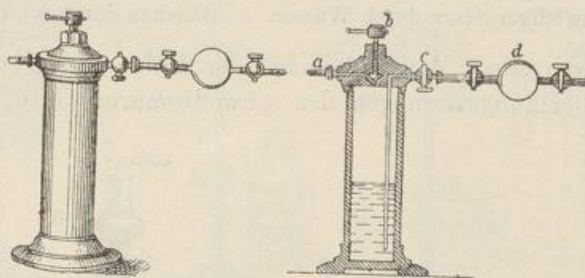


Fig. 534. Kupfernes Kondensationsgefäß für schweflige Säure.

an diesem Orte den Versuch nur zu dem Zwecke ausführen, die Kondensationsfähigkeit des Gases zu zeigen. Die interessanten Eigenschaften der flüssigen Säure werden am besten demonstriert, wenn die Darstellung aus Schwefelsäure und Kupfer zu besprechen ist (IV. Abschnitt).

Später hat A. W. HOFMANN* den gläsernen Apparat durch einen kupfernen ersetzt, welcher größere Sicherheit bei der Benutzung darbietet. Derselbe besteht aus einem kupfernen Cylinder von 18 cm Höhe und 5,2 cm Durchmesser; die Dicke des Metalls beträgt 0,60 cm. Der massive Deckel ist aufgeschraubt. Die Mündung *a* (Fig. 534), welche durch die Schraube *b* verschlossen wird, liefert einen Strom gasförmiger Säure. Die Beschickung erfolgt durch die Mündung *c*, welche nach innen mit einem bis unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchenden Rohre in Verbindung steht; sie liefert dann auch beim Öffnen einen Strahl des verflüssigten Gases. Zur Ansammlung begrenzter Mengen Flüssigkeit dient

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 15, S. 2667. — *Chem. Centr.-Blatt* 1883, S. 362.

eine Glaskugel *d* mit zwei angekitteten Metallhähnen, welche an die Mündung *c* angeschraubt werden kann. In diesem Apparate läßt sich das verflüssigte Schwefeldioxyd lange aufbewahren. Das Metall wird dadurch nicht angegriffen, wenn nur das Gas vor dem Einleiten völlig trocken war.

§ 45. Phosphor. Verbrennung in Sauerstoff; Phosphorsäure.

- a) Gelber Phosphor, amorpher Phosphor. Eine Porzellanschale (10), ein Phosphorlöffelchen mit Draht. Glasröhrenstücke, 25 cm lang, von verschiedener Weite, ein Kautschukschlauch, eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, ein tiefer Napf für kaltes Wasser.
- b) Eine starkwandige Glasröhre, 8–10 mm weit, 25 cm lang, an einem Ende zugeschmolzen. Eine eiserne Röhre, in welche diese Glasröhre hineingeschoben werden kann, 20 cm lang.
- c) Ein Eisenblech, 1,5 mm dick, 3 cm breit, 15 cm lang.
- d) Eine große tubulierte Glasglocke, ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr (Fig. 535), ein Chamotteuntersatz, eine matt geschliffene Glas- tafel, eine Trockenröhre, ein Hahn, Sauerstoff.
- e) Ein Kelchglas, ein Messingrohr, 3–4 mm weit.

a) Formen und Zerteilen von gelbem Phosphor. Da der gelbe Phosphor beim Aufbewahren selbst im Dunkeln sich bald mit einer undurchsichtigen, mehr oder weniger dunklen Haut überzieht, so formt man frische Stücke in folgender Weise: Mehrere Stangen Phosphor werden in einer Porzellanschale unter warmem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, zum Schmelzen gebracht und einige Zeit damit gelinde erhitzt; dann verbindet man eines der offenen Glasröhrenstücke durch Kautschukschlauch und Quetschhahn mit der Waschflasche, und zwar mit dem ins Wasser derselben tauchenden Rohre (s. die Tafel am Ende des Werks, Fig. 21). Über das andere Rohr schiebt man den anderen Kautschukschlauch, nimmt diesen in den Mund, hält das Glasrohr senkrecht in den in einer Schale unter warmem Wasser befindlichen geschmolzenen Phosphor, öffnet den Quetschhahn durch Drücken und saugt, bis sich das Rohr etwa zur Hälfte mit flüssigem Phosphor gefüllt hat. Hierauf schließt man den Quetschhahn, zieht den Kautschukschlauch von der Waschflasche ab und bringt das Rohr vorsichtig (so daß kein Phosphor heraustropft, was man leicht erreicht, indem man das Rohr mittels eines Löffelchens heraushebt) in den nebenstehenden tiefen Napf mit kaltem Wasser, bis der Phosphor darin erstarrt ist, worauf man ihn mit einem Drahte unter Wasser herausstößt. Man wiederholt den Versuch, bis der Phosphor verbraucht ist. Will man kleine Stücke Phosphor

herstellen, ohne denselben zu schneiden, so schöpft man von dem unter Wasser geschmolzenen Phosphor mittels eines Löffelchens mit gebogenem Stiel etwas heraus, jedoch so, daß noch eine Schicht Wasser im Löffel darüber steht, und läßt ihn in dem kalten Wasser erstarren.

Es ist bereits oben (S. 347) gesagt, daß man den Phosphor außer Wasser niemals mit der Hand, sondern nur mittels einer Pincette oder eines Stückes feuchten Fließpapiers anfassen darf.

b) Amorpher Phosphor. Die Umwandlung des gelben Phosphors in roten geschieht (nach HEUMANN) am besten und raschesten in der folgenden Weise: Das dickwandige, an einem Ende zugeschmolzene Glasrohr wird bis zu einer Höhe von 4—6 cm mit abgetrockneten Phosphorstückchen gefüllt und dann 10—15 cm vom Ende entfernt mittels der Gebläselampe zugeschmolzen, indem man die betreffende Stelle des Rohrs völlig erweicht und innerhalb der Flamme das andere Stück langsam abzieht, wobei man dafür sorgt, daß die Wand der abgezogenen Spitze nicht zu dünn wird. Durch nachträgliches Einhalten in die Gasflamme zieht sich die Spitze noch etwas zusammen. Man beruht das glühende Ende sofort, indem man es nach Abdrehung des Luftstroms in die Gasflamme hält. Hiernach läßt man erkalten. Alsdann schiebt man die Glasröhre in die eiserne Röhre hinein, legt sie in ein bereits auf 100—150° geheiztes Luftbad und steigert die Hitze bis auf 300°, welche Temperatur man 5—10 Minuten lang erhält; dann verlöscht man die Lampe, öffnet die Thüre des Luftbads und läßt erkalten. Der Apparat ist so aufzustellen, daß, wenn die Röhre ja springen sollte (was bei genügender Vorsicht und hinreichender Erfahrung in der Behandlung geschlossener Röhren kaum zu befürchten ist), hierdurch niemand gefährdet werden kann; auch halte man einen genügenden Wasservorrat (Schlauch mit Spritzenrohr von der Wasserleitung) bereit, um den brennenden Phosphor sogleich zu löschen.

c) Das verschiedene Verhalten des amorphen und gewöhnlichen Phosphors beim Erwärmen zeigt man, indem man von jenem ein klein wenig im Löffel direkt in der Flamme erhitzt, anfangs schwach, dann stärker. Die Entzündung beginnt erst nach längerer Zeit. Oder besser: Man nimmt ein 1—1,5 mm dickes, 3 cm breites und 15 cm langes Eisenblech, bringt in der Entfernung von 5 cm von beiden Enden auf die eine Hälfte etwas roten und auf die andere etwas weißen Phosphor, legt das Blech in horizontaler Lage auf den Ring eines Stativs und setzt genau unter die Mitte einen einfachen BUNSEN'schen Brenner, so daß dessen Flamme das Blech gerade berührt. Es wird sich dann der weiße Phosphor sehr bald, der rote aber erst nach längerer Zeit entzünden. Man arbeite unter dem Abzug.

d) Darstellung von Phosphorsäure. Auf eine ebene, matt geschliffene Glastafel setzt man einen Chamotteuntersatz mit Porzellanschälchen, spannt dann die rechtwinklig gebogene Glasröhre so in einen Röhrenhalter, daß sie, in den Tubulus der Glocke eingeführt, den Rand des Schälchens gerade berührt, und verbindet ihr anderes Ende unter Einschaltung eines Hahns mit dem Sauerstoffgasometer. Dann hebt man die Glocke nebst Glasröhre wieder von der Platte ab, bringt ein Stück gut getrockneten Phosphor in das Schälchen, setzt die Glocke auf, rückt den Röhrenhalter so, daß die Glasröhre innerhalb der Schale ganz dicht beim Rande mündet, füllt die Glocke rasch mit Sauerstoff und zündet den Phosphor durch Berührung mit einem warmen Drahte an (Fig. 535). Man beachte, daß kein brennender Phosphor am Drahte hängen bleibt, und hüte sich, wenn dies doch geschehen sollte, vor einem Wegspritzen desselben auf die Haut. Den offenen Tubulus bedeckt man mit einem

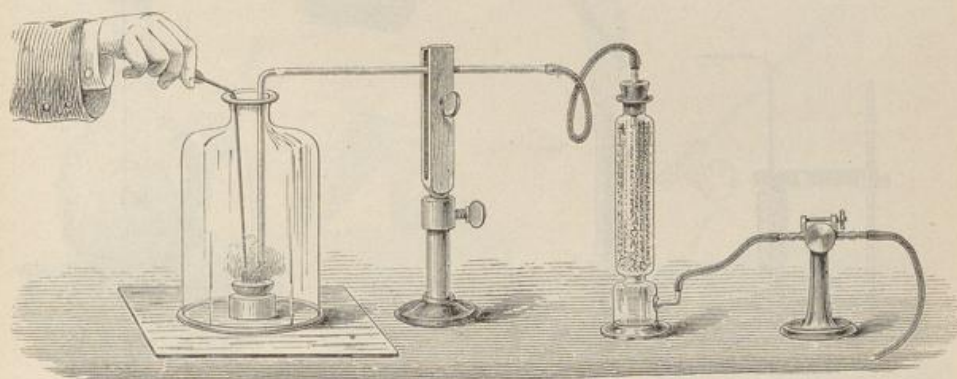


Fig. 535. Darstellung von Phosphorsäure.

ausgeschnittenen Stücke Asbestpappe, welches man durch ein Gewicht beschwert. Man reguliert den Sauerstoffstrom so, daß die Verbrennung mit nicht zu großer Intensität verläuft, andernfalls geht leicht ein Teil des Phosphors in den amorphen Zustand über, wodurch die an sich schneeweiße Phosphorsäure braun gefärbt werden würde. Nach Vollendung der Verbrennung wird der Sauerstoffstrom abgestellt und der Apparat, wie er ist, eine Zeitlang stehen gelassen, bis sich der Phosphorsäurerauch genügend gesetzt hat. Nach Abheben der Glocke ist die Glasplatte mit einer mehrere Millimeter dicken Schicht von Phosphorsäure bedeckt, welche nach ganz kurzer Zeit durch Anziehen von Wasser feucht und durchscheinend wird. Man stellt die Glocke verkehrt auf einen Dreifuß, setzt ein Becherglas unter und spritzt mit der Spritzflasche die Glasplatte und die innere Wand der Glocke ab, wobei ein starkes Zischen hörbar wird.

e) Die Verbrennung von Phosphor unter Wasser wird in der Weise ausgeführt, daß man ein Kelchglas zu zwei Dritteln mit heißem Wasser füllt, einige Phosphorstücke hineinwirft und mittels eines 3—4 mm weiten Messingrohrs, das man in einen Retortenhalter spannt, Sauerstoff bis dicht auf den Phosphor leitet. Sobald die aus dem Messingrohre austretenden Sauerstoffblasen den unter Wasser geschmolzenen Phosphor berühren, verbrennt derselbe mit lebhafter Flamme. Man setzt den Versuch so lange fort, bis keine Flammen mehr entstehen (Fig. 536). Das Wasser reagiert sauer und erscheint durch eine reichliche Menge brauner Flocken (amorpher Phosphor) getrübt.

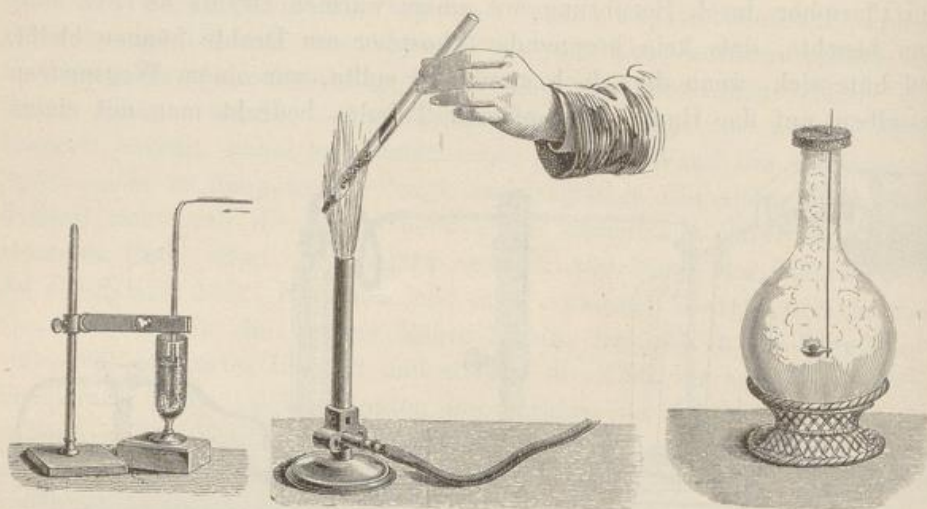


Fig. 536. Verbrennen von Phosphor in Wasser.

Fig. 537. Verdampfen und Sublimieren von Arsen.

Fig. 538. Verbrennen von Arsen in Sauerstoff.

Um größere Mengen von Phosphorsäure darzustellen, bedient man sich eines an zwei Seiten tubulierten Kolbens (ein solcher ist weiter hinten in § 243 abgebildet). Durch den gut schließenden oberen Kork steckt man ein 15—20 mm weites Glasrohr, welches oben mit einem Kork verschlossen werden kann und an seinem unteren Ende ein mittels dreier 10 cm langer Platindrähte aufgehängtes Porzellanschälchen von 4 cm Durchmesser trägt. Das Rohr ist so tief in den Bauch des Kolbens eingesenkt, daß der obere Rand der Porzellanschale mit den seitlichen Tubulaturen des Ballons in gleicher Höhe sich befindet. Durch die eine Tubulatur wird mittels Kork ein etwa 4—5 mm weites Glasrohr eingeführt, so daß dessen inneres Ende gerade über den Rand der Porzellanschale reicht; das äußere Ende ist mit einem Chlorcalciumturme verbunden. Durch die zweite Tubulatur ist ebenfalls ein wenigstens 10 mm

weites, kurzes Rohr geführt, welches in den Hals einer weiten tubulierten Vorlage eingepaßt ist. Von der Tubulatur der letzteren endlich geht ein 4—5 mm weites Rohr zu einem Aspirator (Wasserluftpumpe oder Saugrohr des Wassertrommelgebläses). Man beginnt den Versuch damit, daß man ein erbsengroßes Stück Phosphor durch das senkrechte Rohr des Ballons von oben herab in die Porzellanschale wirft, dasselbe mittels eines warmen Drahtes entzündet und das Rohr wieder schließt. Der Phosphor brennt mit ruhiger Flamme weiter, bis der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft fast verbraucht ist. Ehe er jedoch verlöscht, setzt man den Aspirator in Thätigkeit, um die Flamme wieder anzufachen, und reguliert den Luftstrom so, daß eine nicht allzu lebhafte Verbrennung stattfindet und keine erheblichen Mengen Phosphorsäure in die Vorlage, jedenfalls aber nicht in das Abzugsrohr der letzteren eingesogen werden.



Fig. 539. Verbrennen von Arsen auf Kohle.



Fig. 540. Verbrennen von Antimon auf Kohle.

Wird die Flamme des Phosphors schwächer, so wirft man ein neues Stück gut abgetrockneten Phosphor durch das Rohr ein u. s. f.

Bei allen Versuchen mit Phosphor Sorge man dafür, daß in den Apparaten nicht Reste von unverbrannter Substanz zurückbleiben.

§ 46. Arsen, Arsenspiegel, arsenige Säure.

- a) Arsen. Ein Arsenröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase.
- b) Ein Ballon mit Korbuntersatz, ein Phosphorlöffelchen.
- c) Ein böhmisches Rohr mit Porzellanschiffchen; ein großer, seitlich tubulierter Ballon. Sauerstoff.
- d) Ein Probierrglas; arsenige Säure.
- e) Ein Lötrohr mit Kohle.

Das käufliche Arsen ist in der Regel mit einer grauen Haut bedeckt. Um dieselbe zu beseitigen, kocht man es (nach BÖTTGER) mit einer mäsig konzentrierten Lösung von doppelt chromsaurem Kali und etwas Schwefelsäure, wäscht es hierauf gut mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Äther ab und schmilzt es zur Aufbewahrung in ein Glasröhrchen ein.

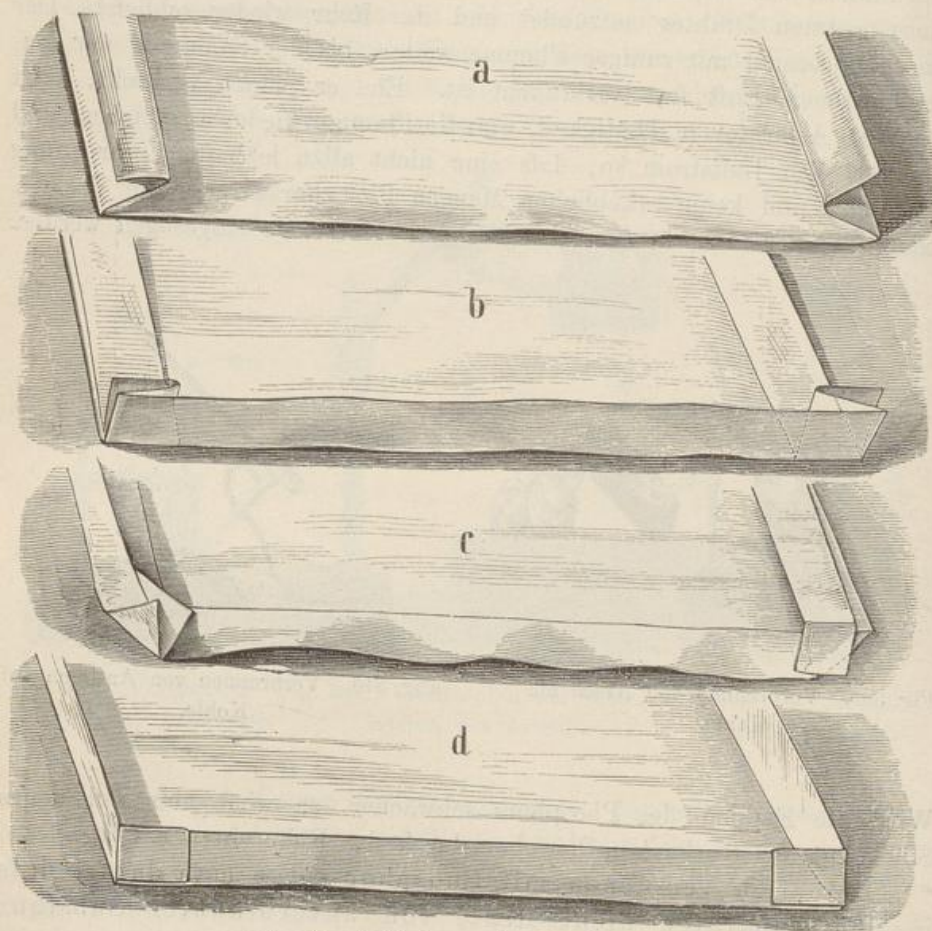


Fig. 541. Anfertigung der Papierkapsel.

a) Der Arsenspiegel wird erzeugt, wenn man einige Körnchen Arsen in die Röhre bringt und diese in der Flamme stark erhitzt (Fig. 537).

b) Verbrennung in Sauerstoff. Der mit Sauerstoff gefüllte Ballon wird auf den Korbuntersatz gesetzt und mit einer Glasplatte bedeckt; dann füllt man das Phosphorlöffelchen mit Arsen, entzündet dieses mittels der Lötrohrflamme und führt den Löffel in den Ballon

(Fig. 538). Mit bläulichgrauem Lichte und unter Entwicklung eines wellig geringelten weissen Rauches erfolgt die Verbrennung.

c) Um zugleich die Verbrennung des Arsens und die Sublimation des entstandenen Arsenrioxyds zu zeigen, bringt man etwas Arsen mittels eines Porzellanschiffchens in ein böhmisches Rohr, führt das eine Ende desselben mittels eines durchbohrten Korks in den seitlichen Tubus des Ballons, welcher auch zur Sublimation des Schwefels benutzt wird (s. w. u., S. 399) und verbindet das andere Ende mit einem Sauerstoffgasometer. Erhitzt man nun das Glasrohr an der Stelle, wo das Porzellanschiffchen steht, so beginnt das Arsen zu brennen, und die Dämpfe der arsenigen Säure schlagen sich als weisser Überzug an der Wand des Ballons nieder.

d) In kaltem Wasser ist das Arsenrioxyd nur schwer löslich, doch rötet die Lösung, welche man erhält, wenn man das im Ballon sublimierte Verbrennungsprodukt mit Wasser schüttelt, einige Tropfen hinzugefügter Lackmustinktur deutlich, aber schwach. Größere Mengen lösen sich beim Sieden (Übergang in die glasige Modifikation). Man erhitze in einem Reagensglase etwas arsenige Säure mit Wasser längere Zeit zum Sieden und filtriere heifs in ein anderes Reagensglas; aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten reichliche Mengen festen Trioxyds wieder aus.

e) Um das Arsen auf Kohle zu verbrennen und dabei gleich den knoblauchartigen Geruch des Arsens zur Wahrnehmung zu bringen, bedient man sich des Lötrohrs (Fig. 539).

§ 47. Antimon; Verbrennung.

Ein Ambofs mit Hammer, ein eiserner Mörser, ein Lötrohr nebst Kohle, ein großer Bogen glattes und steifes Papier. — Antimon.

Die Sprödigkeit des Antimons wird durch Hämmern auf dem Ambofs und durch Pulvern im Mörser gezeigt. Man schmilzt hierauf einige Gramm Antimon im Kohlengrübchen und erhitzt die geschmolzene Kugel zum lebhaften Rotglühen (Fig. 540). Zuvor hat man den Papierbogen auf die in Figur 541 dargestellte Weise mit einem aufgebogenen, senkrechten Rande umgeben. Die Kohle mit dem glühenden Kügelchen wird 1—2 cm über die Mitte des Bogens gehalten und das Kügelchen auf diesen herabgeworfen. Das flüssige Metall teilt sich in sehr viel kleine Tröpfchen, welche glühend nach allen Richtungen herumhüpfen und ihre Spuren durch Verkohlen des Papiers zurücklassen (Fig. 542).

§ 48. Bor; Borsäure.

a) *Krystallisierte reine Borsäure, ein Becherglas (6), ein Schutzblech, ein Hornlöffel.*

- b) Ein Platintiegel, ein großer Hempel'scher Ofen oder eine Gebläselampe.
 c) Asbest, eine kleine Porzellanschale; ein kleines Kochfläschchen mit aufgesetztem, offenem Glasrohre, ein kleines Sandbad, Alkohol mit Schwefelsäure.

a) Löslichkeit der Borsäure und Reaktion. Borsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Man füllt das Becherglas bis zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser, erhitzt es auf dem Schutzblech zum Sieden und trägt die Borsäure löffelweise unter Umrühren ein, solange auf neuen Zusatz noch Lösung erfolgt. Dann bewirkt man durch Einsetzen in kaltes Wasser die Abkühlung. Hierbei krystallisiert der größte Teil der Borsäure wieder aus. Die Mutterlauge rötet blaues Lackmus- und bräunt gelbes Curcumapapier.

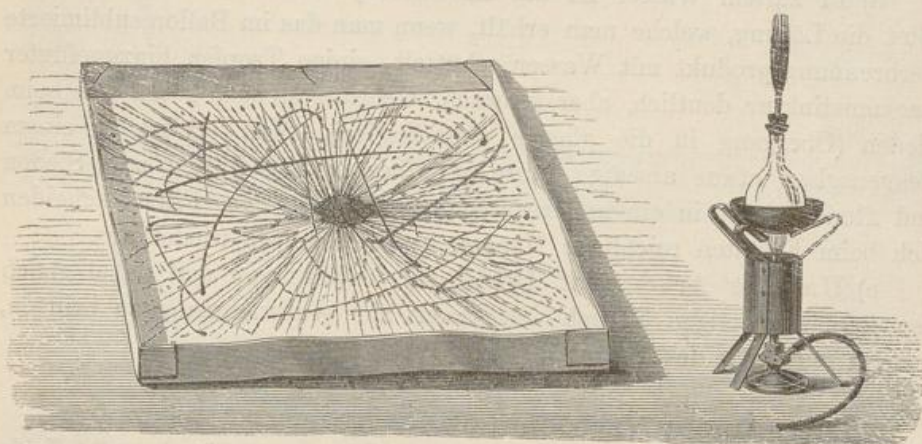


Fig. 542. Ausgießen des geschmolzenen Antimons.

Fig. 543. Verbrennen von Borsäureäther.

b) Schmelzung und Wassergehalt. Im Platintiegel (den man zuerst nur zur Hälfte füllt) schmilzt Borsäure schon bei gelinder Wärme, wobei ihr Krystallwasser unter Aufschäumen entweicht. Hierauf setzt man noch ein- oder zweimal neue Mengen von Borsäure zu und behandelt sie ebenso. Nachdem dies geschehen, bringt man den Tiegel über der Gebläselampe oder im HEMPEL'schen Ofen zum lebhaften Glühen und bringt hierdurch auch die wasserfreie Borsäure in Flufs. Nach dem Erkalten des Tiegels löst man die glasartige Masse durch sanftes Drücken und Aufklopfen des Tiegels mit seiner Öffnung auf den Tisch von den Tiegelwänden ab und bewahrt sie in einem gut zu verschließenden Glase für einen später anzustellenden Versuch (Hydrate) auf.

c) Die Grünfärbung der Flamme durch Borsäure bewirkt man am einfachsten, indem man eine alkoholische Lösung derselben über einen

Asbesthauch, der in einer kleinen Porzellanschale liegt, gießt und entzündet. — Eine hohe, grünleuchtende Flamme erhält man, wenn man in einem Kochfläschchen einen Löffel Borsäure mit Alkohol übergießt, einige Kubikcentimeter konzentrierter Schwefelsäure zusetzt, das Fläschchen durch den Kork mit Glasröhre verschließt, im Sandbade erhitzt und die alsbald austretenden Dämpfe (Borsäureäther) entzündet (Fig. 543). — Leitet man die Dämpfe mittels eines umgebogenen Glasrohrs in die Luftöffnung eines BUNSEN'schen Brenners, so färbt sich die Flamme desselben durchaus grün.

§ 49. Selen, Verbrennung in Sauerstoff; selenige Säure.

Selen. Ein Kugelrohr mit weiter Röhre (Fig. 346). Eine doppelt tubulierte, weite Kugelvorlage mit Gasabströmungsrohr. Sauerstoff.

Verbrennung in Sauerstoff. Ein kleines Stückchen Selen wird in die Kugel der Kugelröhre gebracht, diese einerseits mit dem Sauerstoffgasometer und andererseits mit der Kugelvorlage verbunden. Das Gasableitungsrohr führt man in den Abzug. Der Apparat wird mit Sauerstoff gefüllt und das Selen in der Kugel durch Untersetzung einer Lampe erhitzt. Die beim Verbrennen sich bildende selenige Säure kondensiert sich in der Kugelvorlage. Die Möglichkeit der Verstopfung des Ausströmungsrohrs ist zu beachten.

Der Dampf der selenigen Säure ist grüngelb gefärbt, was man durch Erhitzen in einem Probiergläschen zeigen kann.

II. Leichte Metalle.

§ 50. Kalium und Natrium. Verbrennung in Sauerstoff; Kali und Natron.

a) *Kalium und Natrium unter Petroleum oder Petroleumäther. Beide Metalle für sich in Röhren eingeschmolzen. Kalium-, Natriumlegierung eingeschmolzen.*

b) *Ein weites böhmisches Rohr, 30—40 cm lang, oder ein Kugelrohr aus böhmischem Glase, eine Wasserstoffentwicklungsflasche nebst Trockenapparaten.*

c) *Zwei Porzellanschalen (4).*

a) Vergänglichkeit des Metallglanzes. Die frische Schnittfläche der beiden Metalle zeigt einen rasch verschwindenden Glanz. Man greife das Metall der Vorsicht halber nur mit einem Tuche (auf keinen Fall mit nassen Fingern) an. Ein größeres Stück, trocken an der Luft liegend, erwärmt sich stark und kann sich entzünden. Um die

glänzende Fläche des Metalls zu zeigen, schmilzt man in einem Probiergläschen ein etwa haselnußgroßes Stück unter Petroleum im Sandbade. — Um die Metalle längere Zeit blank zu erhalten, muß man sie in einer Wasserstoffatmosphäre in Röhren einschmelzen, wozu Geschicklichkeit, Erfahrung und Vorsicht gehört. Eine weite Glasröhre wird an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogen und nach dem Erkalten ein größeres, von der Rinde befreites Stück Metall hineingebracht, wobei man sich möglichst beeilt, damit sich so wenig als möglich

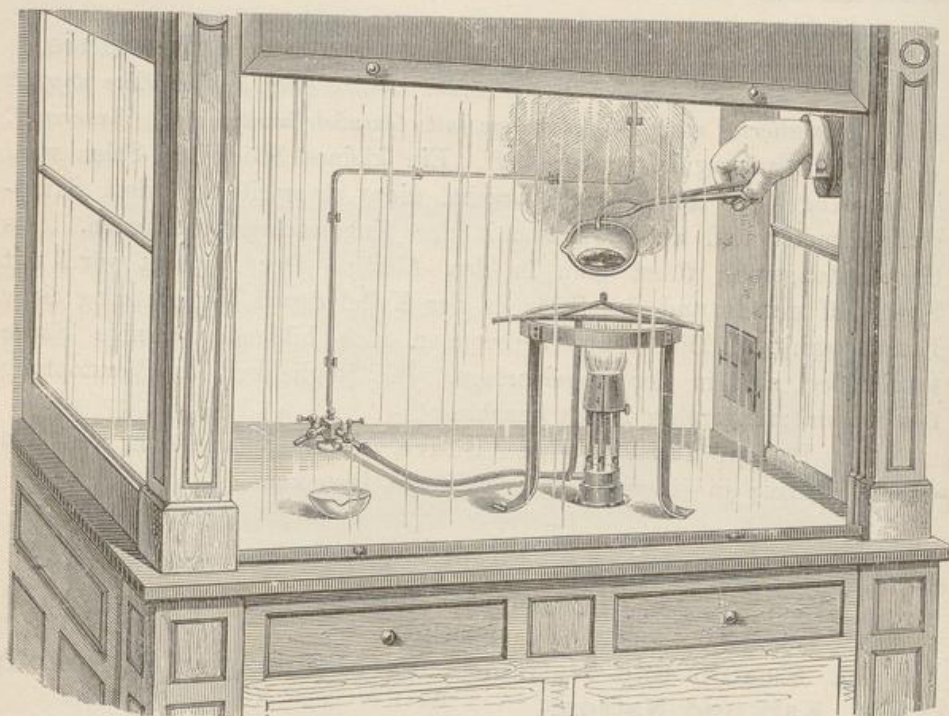


Fig. 544. Verbrennen von Kalium durch Hitze.

Oxyd an der Oberfläche bildet; hierauf zieht man auch das andere Ende der Röhre in einer Entfernung von 10—12 cm von jenem aus, verdrängt die Luft durch Wasserstoff und schmilzt das offene Ende der Röhre zu, während man den Gasstrom abstellt; hierauf wird auch das andere Ende verschmolzen. Man erwärmt nun die Röhre, indem man sie aufrecht in ein Luftbad stellt, etwas über 100° , und bringt sie, sobald das Metall flüssig geworden ist, in eine horizontale Lage. (Mit Kalium und Natrium in dieser Weise gefüllte Röhren liefert die Chemikalienhandlung von Dr. SCHUCHARDT in Görlitz.)

b) Der Dampf des Kaliums ist grün; man bringt einige erbsengroße Stücke in ein böhmisches (oder in ein Kugel-) Rohr, leitet trockenen Wasserstoff darüber, bis alle Luft verjagt ist, und erhitzt die Röhre von aussen, wobei man den Wasserstoff in sehr langsamem Strome fortwährend darüber leitet. Das Metall verdampft und schlägt sich an den kälteren Stellen des Rohrs als glänzender Überzug nieder. Der austretende Wasserstoff brennt mit violetter Flamme (KÄMMERER*).

c) Verbrennung. Um die Metalle zu verbrennen, erhitzt man ein etwa haselnußgroßes Stück davon in der Porzellanschale direkt über der Lampe unter dem Abzuge und bewegt, sobald Schmelzung eingetreten ist,

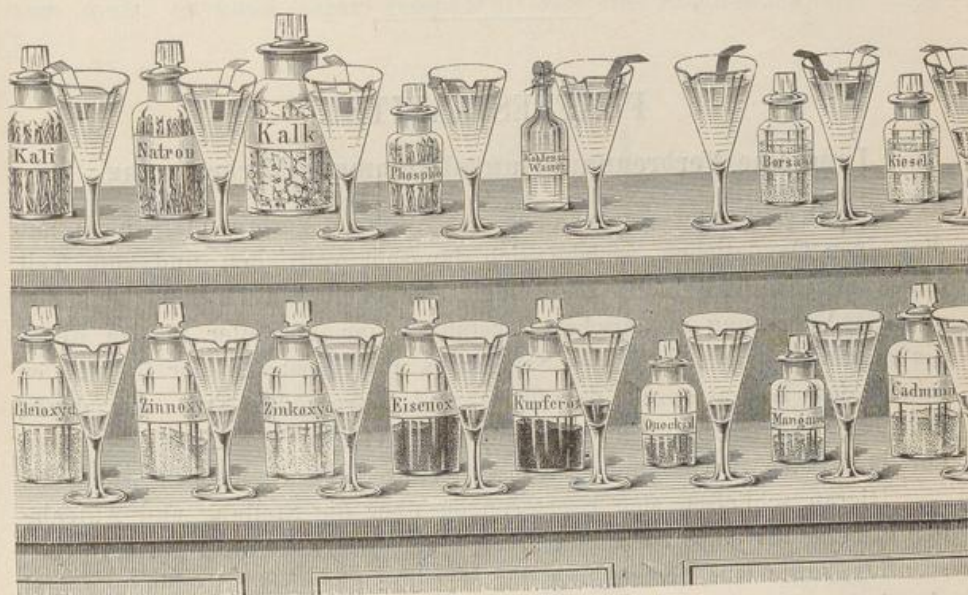


Fig. 545. Natur der Oxyde.

die Schale derart, daß sich das geschmolzene Metall flach über den Boden der Schale ausbreitet (Fig. 544). Die Oxydation erfolgt mit Flamme unter blendender Lichtentwicklung. Ein Teil des Oxyds wirbelt in die Luft, der größere Teil bleibt in der Schale und bildet eine feste, warzige Masse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. — Die langsame Oxydation tritt ein, wenn man in kleinen Schalen einige dünne Scheibchen der Metalle an der Luft stehen läßt.

d) Eine Legierung von Natrium und Kalium nach gleichen Äquivalenten ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, hat ganz das Aussehen des Quecksilbers und erstarrt bei -8° .

* *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 7, S. 170. — *Chem. Centr.-Bl.* 1874, S. 274.

§ 51. Natur der Oxyde.

16—24 Kelchgläser, destilliertes Wasser, blaues und rotes Lackmuspapier, Glasstäbe. — Kohlensaures Wasser, schweflige Säure in Wasser, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian, sowie verschiedene Oxyde schwerer Metalle.

Die verschiedenen Oxyde werden in Kelchgläsern, die in einer Reihe nebeneinander stehen, mit destilliertem Wasser angerührt, um ihre Löslichkeit, bezw. Unlöslichkeit und Reaktion zu zeigen und sie nochmals miteinander zu vergleichen (Fig. 545).

FÜNFTES KAPITEL.

Langsame Verbrennung; unvollkommene Verbrennung.

Erweiterung und Ausdehnung des Begriffs Verbrennung auch auf diejenigen Oxydationen, welche sich langsam vollziehen und zum Teil ohne wahrnehmbare Licht- und Wärmeentwicklung verlaufen. Ausblick auf die Verwesung organischer Substanzen (ihr Vorläufer in der Regel die Fäulnis). Bedeutung des Sauerstoffs im Haushalte der Natur: er erhält den Lebensprozess der Tiere und befreit die Erde von deren Leichen. (Mitwirkung niederer Organismen.) Verzögerung (nicht Verhütung) der langsamen Verbrennung, Konservierung der organischen Substanz.

Hieran schliessen sich Erörterungen über die Stellung und Aufgabe der Chemie als eines speziellen Zweiges der beobachtenden Naturwissenschaften, sowie eine Feststellung der Begriffe: chemische Verbindung und chemisches Element. Der Schüler wird auf Grund der gesammelten Erfahrungen im stande sein, das Unterscheidende der chemischen Erscheinungen von den physikalischen durch eigenes Nachdenken zu finden und braucht es nicht vom Lehrer überliefert zu erhalten, wie es geschehen muß, wenn man — in gänzlicher Verkennung der Aufgabe des methodischen Unterrichts — mit derartigen Erörterungen beginnt.

§ 52. Langsame Verbrennung des Phosphors; Zusammensetzung der Luft.

*Eine Krystallisationsschale (5), ein hoher Fufscylinder mit Glasplatte, eine mindestens 20 mm weite, 70 cm lange Glasröhre mit Kupferdraht, dessen Ende zu einer Cylinderspirale zusammengewunden ist, ein Retortenhalter, eine Krystallisationsschale (6). — Phosphor, ein Holzspan.

Eine frisch geschmolzene Phosphorstange wird in der Krystallisationsschale so mit Wasser begossen, daß sie zur Hälfte unbedeckt ist (Fig. 546). Eine andere Phosphorstange wird mittels eines dicken Mehlteiges senkrecht an die Glasplatte angeklebt und diese verkehrt auf den Fußcylinder gelegt (Fig. 547), wobei man ein dünnes Stückchen Holz unterschiebt, so daß etwas Luftwechsel stattfinden kann. In beiden Fällen beobachtet man das Auftreten des Phosphorrauchs, welcher beim ersten Versuche von dem Wasser gelöst wird und beim zweiten senkrecht in den Cylinder niedersinkt. Ist die Luft des Zimmers warm, so kann hierbei Entzündung eintreten, worauf man vorbereitet sein muß; es kann sogar geschehen, daß die Entzündung von einer

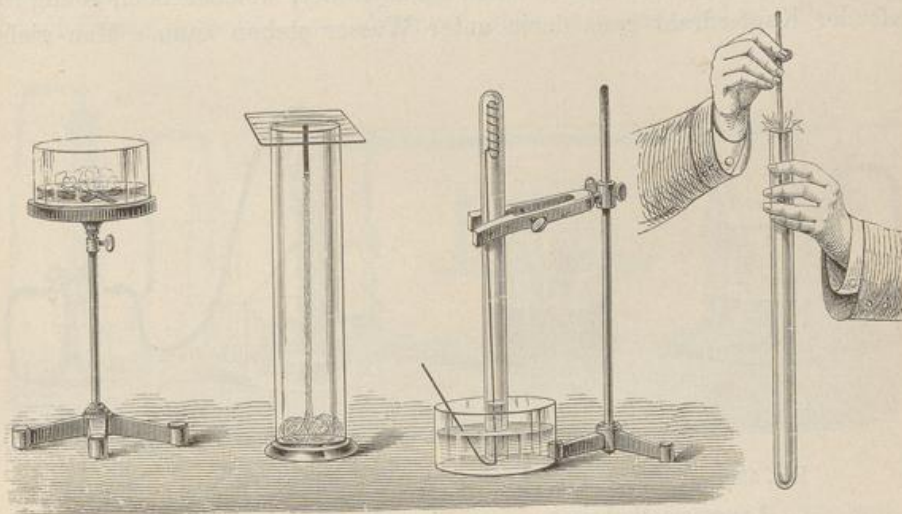


Fig. 546.

Fig. 547.

Fig. 548.

Fig. 549.

Langsame Verbrennung des Phosphors und Zusammensetzung der Luft.

schwachen Explosion begleitet ist, welche die Glasplatte emporschleudert. Die Phosphorstange, die bloß lose durch den Mehlteig gehalten ist, fällt hierbei in den Cylinder zurück und verlischt entweder bald von selbst oder wird durch Wasser ausgelöscht. Der Apparat ist in sicherer Entfernung von den Zuhörern aufzustellen und darf auf keinen Fall im direkten Sonnenlichte stehen.

Um durch die langsame Verbrennung des Phosphors zugleich die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft darzuthun, richtet man den Apparat so ein, wie Figur 548 zeigt. In das spiralig gewundene Ende des Kupferdrahts wird eine dünne Phosphorstange geschoben, die Röhre dann ganz mit durch Lackmus gefärbtem Wasser gefüllt, in der Krystallisationsschale, die bereits zum Teil mit blau gefärbtem Wasser

gefüllt ist, umgekehrt, so daß das Wasser fast ganz ausläuft, und nun, nach Gleichstellung des inneren Niveaus mit dem äußeren, der Apparat sich selbst überlassen. Die langsame Verbrennung beginnt alsbald und ist nach einigen Stunden vollendet. Das Sperrwasser ist alsdann rot gefärbt und zu $\frac{1}{5}$ in der Röhre aufgestiegen. Man schließt hierauf die Röhre mit dem Daumen, kehrt sie um und zeigt durch Eintauchen eines brennenden Spans, daß sie nur noch Stickstoff enthält (Fig. 549). — Der Versuch giebt, in dieser Weise ausgeführt, nur ein annähernd richtiges Resultat, weil das Volum des Kupferdrahts und der Phosphorstange nicht in Rechnung gezogen werden können. Will man eine größere Genauigkeit erreichen, so nimmt man eine graduierte Röhre und benutzt statt der Krystallisationsschale einen Fußcylinder, welcher hoch genug ist, daß der Kupferdraht ganz darin unter Wasser stehen kann. Man gießt

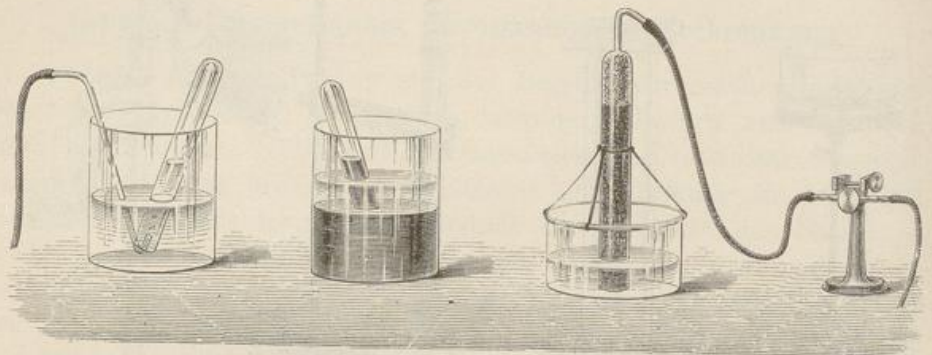


Fig. 550.

Fig. 551.

Fig. 552.

Langsame Verbrennung von Pyrogallussäure und Kupfer.

dann in die leere Röhre einige Kubikcentimeter Wasser, taucht sie nach Schließung mit dem Daumen verkehrt in das Wasser des Cylinders, so daß beide Niveaus gleichstehen, liest den Wasserstand ab, schiebt dann den Kupferdraht mit der Phosphorstange hinauf und fixiert die Röhre. Nach Beendigung des Versuchs wird der Draht zuerst herausgezogen, dann werden durch Eintauchen der Röhre die Niveaus ausgeglichen und abgelesen, wobei Luftdruck und Temperatur zu berücksichtigen sind etc.

§ 53. Langsame Verbrennung anderer Substanzen.

- a) Ein Cylinderglas, 15—18 cm weit, 20—22 cm hoch, eine an der einen Seite geschlossene, 30 mm weite, 30 cm lange Glasröhre; eine Krystallisationsschale. — Kalilauge, Pyrogallussäure, Petroleum.

b) Ein weites Bürettenrohr mit Halter zum Befestigen an der Krystallisationsschale (Fig. 552). Ein Hahn. — Kupferoxyd und Ammoniakflüssigkeit.

Durch diese Versuche soll nichts weiter gezeigt werden, als daß es aufser dem Phosphor noch verschiedene andere Substanzen giebt, welche den Sauerstoff mit verhältnismässig großer Geschwindigkeit absorbieren, also eine langsame Verbrennung erleiden. Auf die hierbei sich bildenden Oxydationsprodukte braucht durchaus noch keine Rücksicht genommen zu werden.

a) In die geschlossene Glasröhre bringt man einige Gramm Pyrogallussäure, füllt sie mit Wasser, bedeckt sie mit einer Glasplatte und taucht sie verkehrt in die verdünnte Kalilauge, welche in dem weiten Cylinderglase enthalten ist. Hierauf gießt man eine Schicht Petroleum

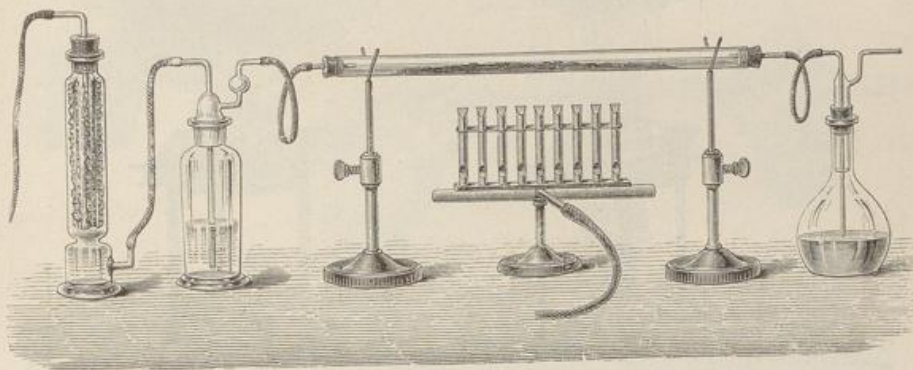


Fig. 553. Langsame Verbrennung von Ruß.

über und leitet mittels der Gaszuleitungsröhre Sauerstoff in die Röhre (Fig. 550), so daß diese ganz damit gefüllt wird. Man rührt mit der Röhre um, so daß die Pyrogallussäure in der Kalilauge sich löst, und überläßt den Apparat eine Zeitlang sich selbst, wobei unter Braunfärbung der Flüssigkeit die Röhre sich allmählich füllt (Fig. 551).

b) Das Bürettenrohr wird ganz mit blanken Kupferspänen vollgestopft und mittels seines Gestelles verkehrt in die Krystallisationsschale gestellt, welche Ammoniakflüssigkeit enthält; durch Saugen mittels eines Aspirators (nicht mit dem Munde) füllt man das ganze Rohr mit der Ammoniakflüssigkeit, dreht den Hahn zu, verbindet letzteren mit dem Ausströmungrohr des Sauerstoffgasometers, aus welchem man vorher die Luft mittels Sauerstoffs ausgetrieben hat, und öffnet den Hahn, worauf die Flüssigkeit in der Bürettenröhre sinkt, und diese sich mit Sauerstoff füllt. Nach nicht langer Zeit beobachtet man das bereits beginnende Aufsteigen der Flüssigkeit unter Blaufärbung derselben (Fig. 552).

§ 54. Langsame Verbrennung von Rufs.

Ein böhmisches Rohr, 50—60 cm lang, beiderseitig mit durchbohrten Korken verschlossen, ein mit Kalistücken gefüllter, weiter Absorptionsturm, zwei Waschflaschen mit Kalkwasser, eine Röhrenheizlampe, Röhrenträger. — Kienrufs.

Die Teile des Apparats werden so miteinander verbunden, wie Figur 553 zeigt. Der Rufs wird in der Röhre frisch ausgeglüht, dann die Lampe ausgelöscht, das Rohr beinahe ganz erkalten gelassen und nun ein langsamer Luftstrom durch den Apparat geleitet. Das Kalkwasser in der ersten Waschflasche bleibt klar, das in der zweiten wird nach einiger Zeit getrübt.



Fig. 554. Verkohlung und Selbstentzündung von Heu.

§ 55. Erglühen frisch gebrannter Kohle; Selbstentzündung des Heues.

- a) *Poröse Kohle aus Faulbaumholz, wie solche zur Pulverfabrikation benutzt wird; ein Porzellantiegel mit Deckel; eine Glühlampe.*
- b) *Ein Becherglas (5 oder 6); etwas trockenes Heu; eine Glühlampe nebst Gestell; Drahtdreieck und Drahtnetz.*

a) Die Faulbaumkohle wird zu hirsekorngroßen Körnern zerrieben und nach Beseitigung des Staubes in dem bedeckten Tiegel eine Zeitlang stark geglüht; dann beseitigt man die Lampe und läßt den Tiegel so weit erkalten, daß die Kohle durchaus nicht mehr glüht, aber noch warm ist; endlich schüttet man den Inhalt des Tiegels auf eine warme Porzellan- oder Glasplatte und kann nun beobachten, daß sie nach kurzer Zeit durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft ins Glühen kommt.

b) Von dem Heu wird eine Hand voll fest in das Becherglas gestopft, letzteres mit untergelegtem Drahtnetze über der Lampe so lange erwärmt, bis die unteren Partien vollständig verkohlt sind, während die oberen noch wenig an der Zersetzung teilgenommen haben (Fig. 554a). Dann löscht man die Lampe aus, läßt das Glas so lange stehen, bis es gut mit der Hand angefaßt werden kann, und stürzt es über dem Drahtnetze um, so daß das halb verkohlte Heu in Form eines zusammenhängenden Haufens darauf zu stehen kommt. Durch den Luftstrom, welcher langsam zwischen den verkohlten Halmen aufsteigt, werden diese bald so weit erwärmt, daß die inneren Teile des Haufens zu glühen beginnen. Nach einiger Zeit verbreitet sich die Glut durch den ganzen Haufen, und die noch unverkohlten Teile fangen Flamme (Fig. 554b).

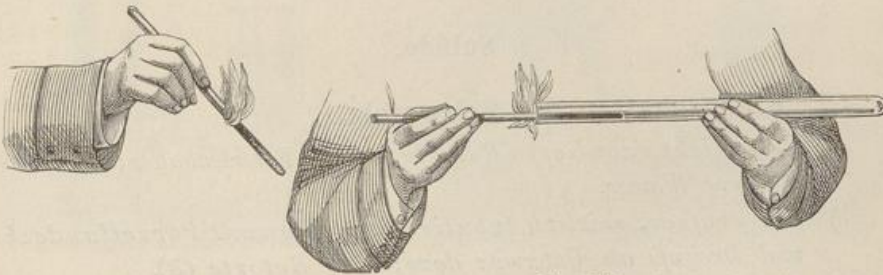


Fig. 555.

Fig. 556.

Unvollkommene Verbrennung von Holz.

§ 56. Unvollkommene Verbrennung von Holz.

Ein an dem einen Ende zugeschmolzenes Glasrohr, 15 mm weit, 30 cm lang; ein langer Holzspan.

Der Holzspan wird in der Flamme entzündet und ein Stück davon frei abbrennen gelassen (Fig. 555); dann schiebt man ihn langsam in die Röhre, so daß die Flamme zwar nicht erlischt, das Holz aber nur verkohlt, ohne vollkommen zu verbrennen (Fig. 556). Das Auftreten der sich dabei entwickelnden brenzlichen Produkte ergibt sich aus der Raubbildung und aus dem teerigen Beschlage an der Glaswand.

Zweiter Abschnitt.

ERSTES KAPITEL.

Sulfide.

§ 57. Eigenschaften des Schwefels.

- a) *Eine nicht tubulierte Retorte (4), ein Retortenhalter; ein Becherglas mit Wasser.*
- b) *Ein großer, seitlich tubulierter Ballon mit Porzellandeckel und Dreifuß als Untersatz dazu; eine Retorte (3).*
- c) *Ein Chamottetiegel von 10—12 cm Höhe, eine scharfkantige Raspel, ein Meißel, ein Hammer.*
- d) *Ein großer Porzellantiegel; eine Schale mit kaltem Wasser.*
- e) *Eine Röhre mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel.*

a) Destillation des Schwefels. Der Bauch einer Retorte (4) wird etwa zu $\frac{1}{2}$ mit Schwefel gefüllt, dann erhitzt man vorsichtig und allmählich stärker. Die Flamme muß zuletzt den Bauch der Retorte ganz einhüllen, damit sich auch an der oberen Glaswand kein flüssiger Schwefel mehr kondensiert. Die kondensierten Dämpfe fließen zum größeren Teile als Flüssigkeit aus dem Halse in das Wasser des Becherglases (Fig. 557), zum kleineren Teile sublimieren sie zu Schwefelblumen und bilden eine Wolke, welche durch den Luftzug nach der brennenden Lampe geweht und dort leicht entzündet wird. Die Entzündung pflanzt sich dann bis zum Retortenhalse fort, und der ausfließende Schwefel gerät in Brand. Um dies zu vermeiden, schneidet man in eine Pappe ein Loch, so daß der Retortenhals gerade zur Hälfte hindurch gesteckt werden kann. Die Pappe muß dann auf dem Tische aufstehen und oben noch handbreit über die Retorte emporragen. Besser nimmt man statt der Pappe eine Glasscheibe, welche in einen Holzfuß eingesetzt wird. Die Schwefelblumen bedecken die Oberfläche des Wassers mit einer

zähen, klebrigen Haut, welche das regelmässige Untersinken des flüssigen Schwefels verhindert. Man Sorge dafür, diese Haut soviel wie möglich

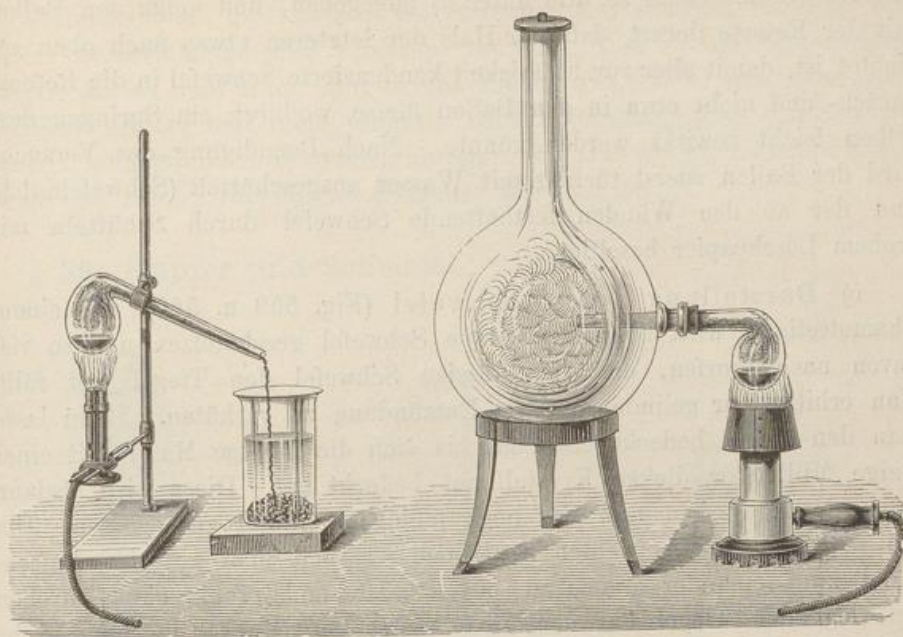


Fig. 557.

Fig. 558.

Destillation und Sublimation von Schwefel.

mit einem Glasstabe zu beseitigen. Dann verdichtet sich der Schwefel zu schönen, gelben, elastischen Fäden und Tröpfchen, welche längere Zeit

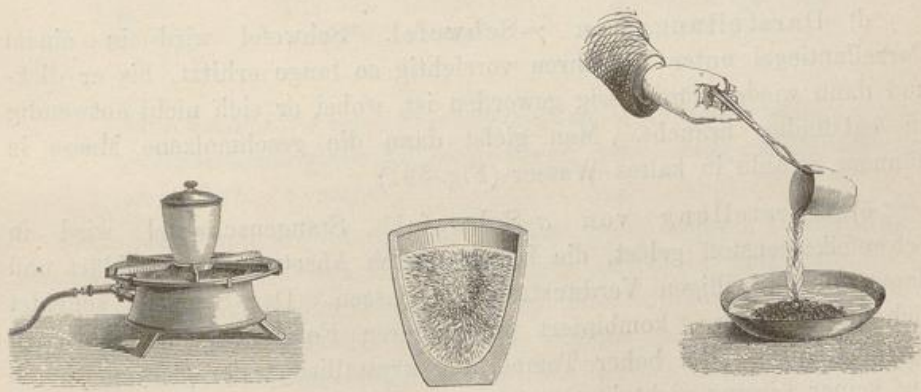


Fig. 559.

Fig. 560.

Fig. 561.

Darstellung von β - und γ -Schwefel.

hindurch die Eigenschaften des amorphen Schwefels bewahren. Die Retorte bleibt für spätere Versuche brauchbar.

b) Sublimation (Fig. 558). Der Retortenhals wird mit Asbestpappe in den Tubulus des Glasballons geklebt. Beim Erhitzen der Retorte verfähre man so, wie unter a) angegeben, und neige den Ballon mit der Retorte derart, daß der Hals der letzteren etwas nach oben gerichtet ist, damit aller zur Flüssigkeit kondensierte Schwefel in die Retorte zurück- und nicht etwa in den Ballon fließe, wodurch ein Springen desselben leicht bewirkt werden könnte. Nach Beendigung des Versuchs wird der Ballon zuerst tüchtig mit Wasser ausgeschüttelt (Schwefelmilch) und der an den Wänden festhaftende Schwefel durch Schütteln mit grobem Löschpapier beseitigt.

c) Darstellung von β -Schwefel (Fig. 559 u. 560). In einem Chamottetiegel wird über der Lampe Schwefel geschmolzen und so viel davon nachgeworfen, daß der flüssige Schwefel den Tiegel fast füllt. Man erhitze nur gelinde, um die Entzündung zu verhüten. Dann lasse man den Tiegel bedeckt erkalten, bis sich die flüssige Masse mit einer einige Millimeter dicken Krystallhaut bedeckt hat. Diese wird alsdann rasch durchgestoßen und der noch flüssige Schwefel ausgegossen. Um die Krystalle gut beobachten zu können, raspelt man auf der Außenwand zwei einander diametral gegenüberstehende senkrechte Furchen ein, legt den Tiegel auf den Tisch, setzt den Meißel in die Furche und spaltet jenen durch einen Hammerschlag in zwei Hälften. Die Krystalle erscheinen in dünnen, mehrere Centimeter langen Prismen wachsartig durchsichtig. Beim Aufbewahren behalten sie zwar ihre Gestalt, werden aber (durch Übergang in α -Schwefel) hellgelb, undurchsichtig und brüchig.

d) Darstellung von γ -Schwefel. Schwefel wird in einem Porzellantiegel unter Umrühren vorsichtig so lange erhitzt, bis er dick- und dann wieder dünnflüssig geworden ist, wobei er sich nicht notwendig zu entzünden braucht. Man gießt dann die geschmolzene Masse in dünnem Strahle in kaltes Wasser (Fig. 561).

e) Darstellung von α -Schwefel. Stangenschwefel wird in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung durch Absetzenlassen geklärt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Schwefel scheidet sich in Oktaedern, kombiniert mit anderen Formen des rhombischen Systems, ab. — Bei hoher Temperatur krystallisiert der Schwefel auch aus seiner Lösung nicht in Oktaedern, sondern in schiefen, rhombischen Prismen. Man schmilzt ein 15—20 mm weites und 20 cm langes Glasrohr an einem Ende zu und füllt es etwa 6—7 cm hoch mit Schwefel, der aus klarer Schwefelkohlenstofflösung umkrystallisiert war, zieht es dann 15 cm weit vom zugeschmolzenen Ende aus, so daß der obere Teil eine

Art Trichter bildet. Nun füllt man 12 cm hoch Schwefelkohlenstoff nach; stellt das Rohr aufrecht in ein geheiztes Wasserbad, löst unter Umschütteln den größten Teil des Schwefels und schmilzt, nachdem etwa 1 cm Schwefelkohlenstoff verdampft ist, das Rohr an der ausgezogenen Stelle ab, so daß keine Luft in das Innere tritt. Wird nun diese Röhre stärker erhitzt und dann langsam abkühlen gelassen, so scheiden sich zuerst, solange die Lösung noch hinreichend warm ist, rhombische Prismen und erst zuletzt rhombische Oktaëder aus (Fig. 562).

§ 58. Kupfer und Schwefel.



Fig. 562.
α-Schwefel.



Fig. 563. Darstellung
von Schwefelkupfer.

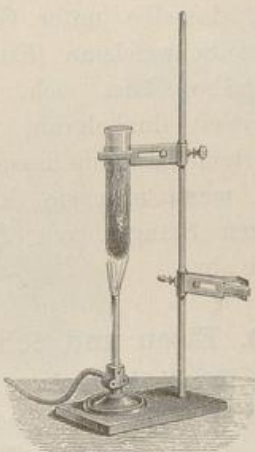


Fig. 564. Darstellung
von Schwefelzinn.

Eine Kochflasche von 400—500 ccm Inhalt, Kupferdrehspäne, spiralig zusammengewundener Kupferdraht oder dünnes Kupferblech in Streifen geschnitten. Schwefel.

Die Kupferspäne oder die Kupferdrahtspiralen werden in den Ballon gestopft, so daß sie den Bauch desselben ausfüllen, und dann einige Löffel gestofsener Schwefel hineingeschüttet. Man erhitzt (mit untergesetzter Eisenschale) rasch, daß der Bauch des Ballons sich möglichst bald mit Schwefeldämpfen anfüllt. Nach kurzer Zeit beginnt das Metall an einer Stelle zu glühen, und rasch verbreitet sich die Glut über die ganze Masse, welche tropfend herabschmilzt (Fig. 563). Enthält der Kolbenbauch (und Hals) noch überschüssigen Schwefeldampf, so erwärmt man das in Streifen geschnittene dünne Kupferblech ein wenig und taucht es hinein, worauf es in Berührung mit dem Dampfe alsbald abschmilzt.

Das Produkt ist Kupfersulfür oder Halbschwefelkupfer, es erscheint in blauer Anlauffarbe. Man zerschlägt, um es zu zeigen, den Kolben und pulvert das Produkt im Mörser.

§ 59. Zinn, bezw. Blei und Schwefel.

Zwei Probiertgläser aus schwer schmelzbarem Glase, ein Probiertglashalter; Zinnfolie, Bleifolie, Schwefel.

Man bringt etwas Schwefel in ein Probiertglas, ballt dann ein etwa handtellergroßes Stück Zinn-, bezw. Bleifolie locker zusammen, schiebt es etwa zur Hälfte in das Probiertgläschen hinein und erhitzt letzteres von unten her (Fig. 564); sobald der Schwefeldampf das Metall einhüllt, beginnt dasselbe unter Glühen zu schmelzen und fließt herab. Das erstarrte Schwefelzinn (Einfachschwefelzinn) ist hellgrau, krystallinisch, etwas zähe, läßt sich nicht pulvern; das Schwefelblei (Einfachschwefelblei) dunkelgrau, weniger krystallinisch, spröde. — Auch in gepulvertem Zustande lassen sich beide Metalle mit dem Schwefel verbinden, wenn man sie damit mischt und im Glase erwärmt. Endlich schmelzen Stangen von Zinn oder Blei, in Schwefeldampf gehalten, glühend ab.

§ 60. Eisen und Schwefel.

- a) *Ein böhmisches Rohr, 30 cm lang, an einem Ende zugeschmolzen, am andern offen, zwei Röhrenträger, eine kleine Röhrenheizlampe. Eine Thonplatte, ein Glasstab.*
- b) *Ein flacher Napf.*
- c) *Ein Glaskolben mit eiserner Schale zum Untersetzen, ein spiralig gewundener Eisendraht. Eine dünne (3—4 mm dicke) Stange von Schmiedeeisen, eine Gasgebläselampe. — Stangenschwefel, Schwefelblumen, Eisenstaub.*

Die Verbindung des Eisens mit dem Schwefel läßt sich auf verschiedene Weise bewirken.

a) Man mische ein Volum Eisenstaub mit zwei Volumen Schwefelblumen, schütte sie in das böhmische Rohr und erhitze, worauf die Verbindung alsbald unter Glühen erfolgt (Fig. 565). Noch einfacher läßt sich dasselbe Resultat erreichen, wenn man das Pulvergemenge in ein Probiertgläschen schüttet, dasselbe zuerst seiner ganzen Länge nach erwärmt und dann den unteren Teil stark über der Lampe erhitzt, indem man es in den Probiertglashalter spannt. Die Verbindung des Schwefels und Eisens beginnt dann unter Erglühen im untersten Teile des Rohrs und pflanzt sich durch die ganze Masse fort.

Nach MERZ und WEITH* erfolgt die Verbindung des Gemenges bereits, wenn man es auf eine Thonplatte (oder einen Ziegelstein) häuft und mit einem heißen Glasstabe berührt.

b) Unter Mitwirkung von Wasser entsteht Schwefeleisen, wenn man 30 g Eisenstaub, 20 g Schwefelblumen und 10 ccm Wasser in dem flachen Napfe zu einem Brei anrührt und sich selbst überläßt. Unter Erwärmung tritt die Verbindung ein und vollendet sich nach etwa einer halben Stunde. Wärmt man die Substanz sowie das Wasser vorher an, so geht die Verbindung noch rascher von statten.

c) Auch massives Eisen läßt sich, wenn es weißglühend ist, mit Schwefel verbinden. Man erhitzte den spiralgewundenen Eisendraht in

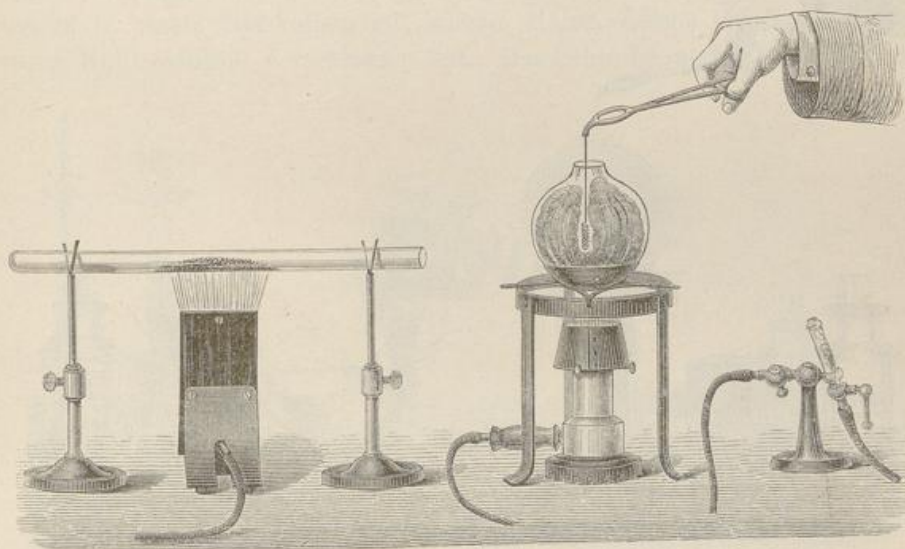


Fig. 565.

Fig. 566.

Verbrennung von Eisen im Schwefeldampfe.

der Gebläselampe zu lebhaftester Glut und tauche ihn in einen mit Schwefeldampf gefüllten Ballon (Fig. 566), worauf die Verbindung unter Abschmelzen des Metalls von statten geht. Soll der Ballon mehrmals dienen, so schütte man zuvor eine fingerhohe Lage Sand auf den Boden, damit das schmelzende Schwefeleisen das Glas nicht sprengt. Um den Versuch in größerem Mafsstabe auszuführen, benutzt man den Schmiedeeisenstab, doch muß man, um denselben auf die genügende Glühhitze zu bringen, entweder einen Gebläseofen oder die Sauerstoffgebläselampe anwenden. Man berühre dann die weißglühende Stange mit einer Stange Schwefel: beide verbinden sich unter Abschmelzen.

* *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd.13, S.723. — *Chem. Centr.-Bl.* 1880, S. 354.

§ 60A. Zink und Schwefel.

Schwefelblumen, Zinkstaub. Eine eiserne Schale.

Erhitztes oder geschmolzenes Zink verbindet sich nicht mit Schwefel, wohl aber Zinkstaub, wenn man denselben zu gleichen Gewichtsteilen mit Schwefelblumen mischt und dieses Gemenge in geeigneter Weise erhitzt. Am leichtesten gelingt der Versuch in einer eisernen, etwas verrosteten Schale, welche man über der Lampe stark erhitzt und das Schwefelzinkgemenge mit einem eisernen Löffel portionsweise hineinschüttet. Die Verbindung beider erfolgt explosionsartig unter Auftreten

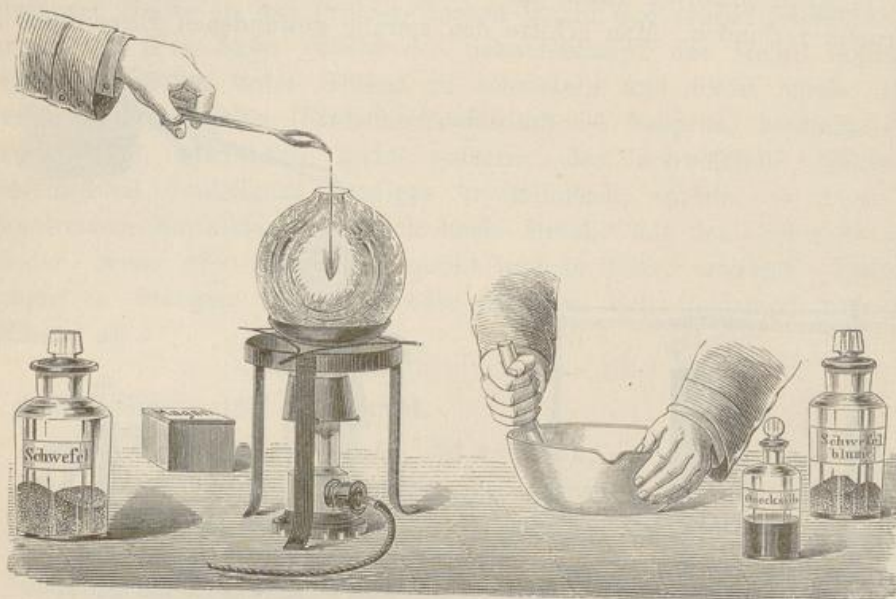


Fig. 567. Verbrennen von Magnesium im Schwefeldampfe.

Fig. 568. Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber.

einer mächtigen, hell leuchtenden, etwas grünlichen Flamme (SCHWARZ). Auch durch ein brennendes Holz läßt sich die Entzündung bewirken oder durch einen erhitzten Glasstab wie bei Schwefeleisen.

§ 61. Magnesium und Schwefel.

Bandmagnesium, ein Kolben mit eiserner Schale als Untersatz, eine Zange, Schwefel.

Der Ballon wird, nachdem einige Schwefelstücke hinein gethan sind, in einer eisernen Schale stark erhitzt, bis sich der Bauch mit Dämpfen füllt. Dann zündet man Magnesiumband in der Lampenflamme an und senkt es ruhig in den Schwefeldampf, worin es fortfährt zu brennen (Fig. 567).

§ 62. Quecksilber und Schwefel.

Eine Reibschale, ein Sublimierkolben (Vorlage), Quecksilber und Schwefel.

Man reibt 10 g Schwefel mit 50 g Quecksilber im Mörser zusammen, wodurch sich bald ein schwarzes Pulver bildet (Fig. 568). Um aber die Verbindungen beider vollkommen zu bewirken, so daß keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind, ist ein mehrstündiges Reiben erforderlich. Erhitzt man die nicht vollständig verbundene Masse vorsichtig im Sublimationskolben, so erfolgt nach einiger Zeit die Vereinigung unter schwacher, gefahrloser Explosion. Nach dem Erkalten reibt man die Masse nochmals im Mörser, mischt etwas Schwefel zu und erhitzt von neuem in einem Glaskolben mit langem Halse, dessen Öffnung man mit einem Kohlenstöpsel verschlossen hat. Das Schwefelquecksilber sublimiert

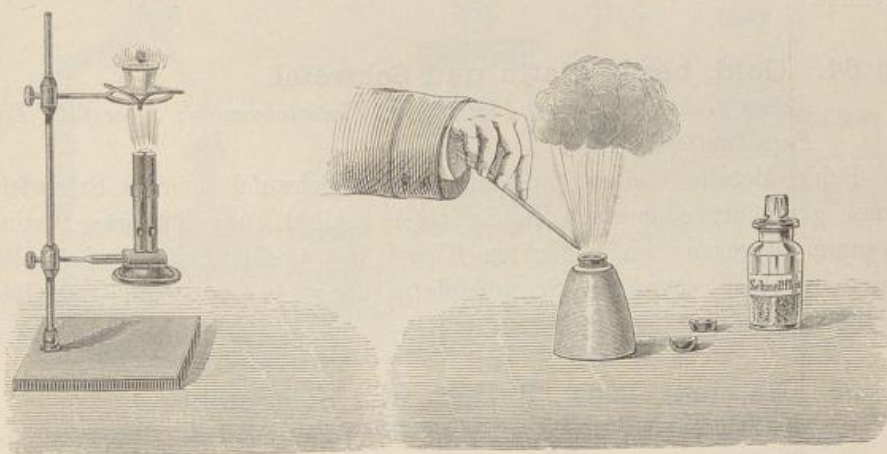


Fig. 569.

Verbindung von Silber mit Schwefel.

Fig. 570.

BEAUMÉ'S Schnellfluß.

nun zu einer stahlgrauen Masse, welche nach dem Reiben rot erscheint (Zinnober).

§ 63. Silber und Schwefel.

Fein verteiltes metallisches Silber. Ein Silberblech oder eine Silbermünze. Beaumé'scher Schnellfluß, eine Nufsschale, eine kleine Silbermünze.

Ein Teil Schwefel wird mit drei Teilen fein verteilten Silbers (durch Niederschlagen aus Silberlösung mittels Kupfer, Waschen und Trocknen erzeugt) im Mörser innig gemischt und im Porzellantiegel über der Lampe erhitzt (Fig. 569). Es entsteht eine metallisch glänzende, bleigraue Masse, Schwefelsilber, welche sich mit dem Messer schneiden läßt und hämmerbar

ist (Aufbewahrung derselben zur Reduktion!). — Oberflächlich erfolgt die Bildung von Schwefelsilber auf einem Silberbleche oder einer Silbermünze, wenn man einige Körnchen Schwefel darauf schmilzt. — Um Silber scheinbar in einer Nufsschale zu schmelzen, bedient man sich des BEAUME'schen Schnellflusses, welcher aus 3 Teilen Salpeter, 1 Teil Schwefel und 1 Teil Sägespänen (besser fein gepulvertem Holz) besteht. Die Mischung wird in eine Nufsschale gedrückt und eine kleine Silbermünze (ein oder zwei 20-Pfennigstücke) hineingesteckt, worauf man das Gemenge anzündet (Fig. 570). Es brennt mit lebhafter Flamme ab, und in der Nufsschale findet sich die Münze als zusammengeschmolzene Kugel. Ein Teil des dem Pulver beigemengten Schwefels hat sich bei der durch die Verbrennung erzeugten Temperatur mit dem Silber und auch mit dem in der Münze enthaltenen Kupfer zu leicht schmelzbarem Sulfid vereinigt.

§ 64. Gold, bezw. Platin und Schwefel.

Reines Goldblech, reines Platinblech, Platinschwamm; Schwefel. Ein Porzellantiegel.

Beide Metalle bleiben, in schmelzenden Schwefel oder in Schwefeldampf getaucht, oder auch in Schwefel geglüht, unverändert; Platinschwamm dagegen, im bedeckten Tiegel mit überschüssigem Schwefel erhitzt, geht in schwarzes Schwefelplatin über (Aufbewahrung zur Reduktion!).

§ 65. Natrium, bezw. Kalium und Schwefel.

Ein Kolben von 500 ccm Inhalt mit Eisenschale als Untersatz, ein Phosphorlöffelchen. — Schwefel, Kalium und Natrium.

Beide Metalle vereinigen sich langsam schon in der Kälte, rasch und energisch beim Erwärmen miteinander. Man schichte in einem Porzellantiegel Schwefelpulver mit dünnen Natriumscheibchen (nicht zu viel!) und erwärme den Tiegel gelinde, so erfolgt die Verbindung unter Feuererscheinung. — Im Schwefeldampfe brennen beide Metalle mit leuchtender Flamme. Der Ballon wird mit etwas Schwefel beschickt und durch Erhitzen in der untergesetzten Eisenschale mit Schwefeldampf gefüllt; dann erhitzt man in einem Phosphorlöffelchen etwas Kalium oder Natrium über der Flamme, bis es zu brennen beginnt, und taucht den Löffel ruhig in den mit Dampf gefüllten Raum. Die Verbrennung setzt sich mit schönem Glanze fort. Nachdem das Kalium oder Natrium verbrannt ist, fährt der Eisenlöffel im Schwefeldampfe fort zu glühen und schmilzt, wenn man ihn nicht sofort herauszieht, unter Bildung von Schwefeleisen ab.

§ 66. Arsen, bezw. Antimon und Schwefel.

Zwei Kölbchen à 50 ccm Inhalt mit langem Halse (Fig. 571), ein Retorten- oder Probierglashalter, ein Porzellantiegel mit Deckel, eine Wage, eine Reibschale. — Arsen, Antimon und Schwefel.

Man mischt im Mörser innig: a) 10 g gepulverten Schwefel mit 23,5 g gepulvertem Arsen; b) 10 g Schwefel mit 15,6 g Arsen, bringt beide Mischungen in die dazu bestimmten langhalsigen Kölbchen, spannt diese in den Retorten- oder Probierglashalter und erwärmt sie über der Flamme langsam bis zum Schmelzen der Masse (Fig. 571). Unter teilweiser Sublimation vereinigen sich die beiden Mischungen, die erste zu rotem Schwefelarsen (Arsendisulfid, Realgar), die zweite zu gelbem Schwefelarsen (Arsentrisulfid, Auripigment). Nach dem Erkalten werden

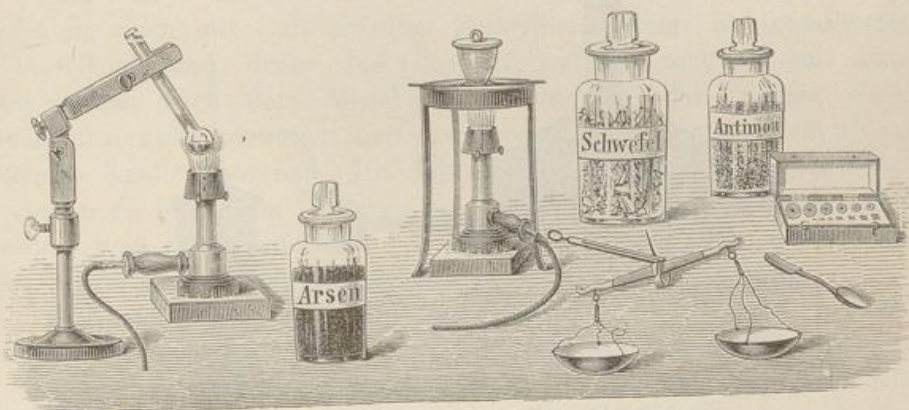


Fig. 571.

Fig. 572.

Verbindung von Arsen und Antimon mit Schwefel.

die Gläser zerschlagen; die Produkte erscheinen mit glänzend spiegelnder Oberfläche. (Aufbewahrung zum Rösten!)

Man reibt im Mörser 10 g Schwefel mit 25 g fein gepulvertem Antimon und erhitzt beide im bedeckten Porzellantiegel (Fig. 572). Das Produkt ist ein grauschwarzes Pulver (Antimontrisulfid). (Aufbewahrung zum Rösten!)

§ 67. Kohlenstoff und Schwefel.

- a) Ein Porzellanrohr, ein Glühofen für Holzkohlen oder ein Gaslampenofen, eine Kugelvorlage mit Gasableitungsrohr, damit verbunden eine zweite Vorlage mit passender Kühlvorrichtung. — Gröblich zerstoßene, pulverfreie Holzkohle, Schwefel.
- b) Ein weites Bürettenrohr zur Extraktion ölhaltiger Substanzen.

a) Darstellung von Schwefelkohlenstoff. Die Holzkohlenstücke werden zuvor in einer bedeckten Eisenschale gut ausgeglüht, um die absorbierte Feuchtigkeit zu verjagen und dann noch warm in die Porzellanröhre gefüllt; diese wird hinten und vorn mit einem Korkstöpsel verschlossen. Der vordere ist durchbohrt und steht mit der Vorlage und dem Kondensationsapparate in Verbindung (Fig. 573). Die Röhre wird im Kohlen- oder im Lampenofen zum Glühen gebracht, wobei der Ofen etwas schräg zu stellen ist. Dann öffnet man den hinteren Kork und wirft einige Stücke Schwefel hinein, welcher alsbald schmilzt, verdampft, mit der glühenden Kohle in Berührung kommt und sich mit ihr verbindet. Diese Operation wird mehrmals wiederholt, überhaupt muß man

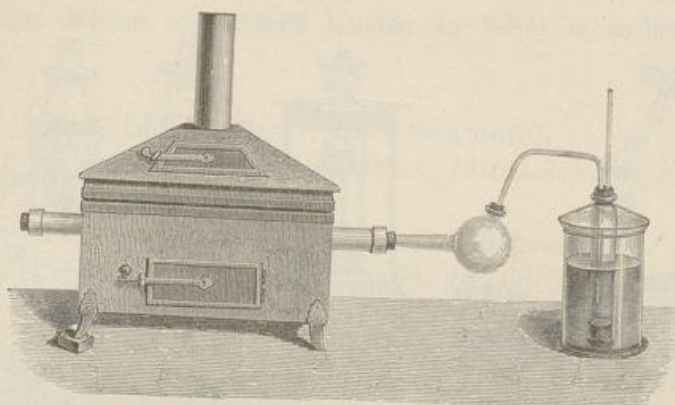


Fig. 573. Darstellung von Schwefelkohlenstoff.

stets dafür sorgen, daß der Schwefel immer in genügendem Überschusse vorhanden ist. Wenn der Schwefelkohlenstoff nicht zum größeren Teile entweichen soll, muß die Vorlage gut mit Eis gekühlt werden. Trotzdem entweichen brennbare Gase, welche zum Teil aus Schwefelwasserstoff (die Holzkohle enthält stets noch Wasserstoff), zum Teil aber auch aus Schwefelkohlendampf bestehen.

b) Reinigung des Schwefelkohlenstoffs. Der rohe Schwefelkohlenstoff hat einen sehr unangenehmen Geruch und erscheint gelb gefärbt von aufgelöstem Schwefel, welcher mit überdestilliert ist. Man reinigt das Produkt, indem man es mit einem Gemenge von gepulvertem Kalke und Bleioxyd längere Zeit tüchtig schüttelt und dann aus einer Retorte im Wasserbade rektifiziert. Der Geruch ist dann viel weniger unangenehm, ätherartig, und die gelbe Farbe vollständig beseitigt.

Ein anderes Reinigungsverfahren schlägt R. ALLARY* vor. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium heftig geschüttelt und, sobald die rote Farbe verschwunden ist, neue Mengen der Lösung hinzugesetzt, bis das Wasser dauernd rot gefärbt bleibt; dann wäscht man mit einer größeren Menge Wasser aus, bis alles überschüssige, nicht zersetzte Permanganat entfernt ist, trennt den Schwefelkohlenstoff von dem Wasser durch einen Scheidetrichter und filtriert ihn durch ein doppeltes trockenes Filter.

c) Brennbarkeit des Schwefelkohlenstoffs. Schwefelkohlenstoff ist brennbar und leicht entzündlich. Er läßt sich nach MERZ und WEITH** schon durch einen heißen Glasstab entzünden. Seine Flamme scheidet bei der Berührung kalter Flächen Schwefel ab.

Sein Dampf, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, explodiert. Man gieße in einen mit Luft gefüllten Fußcylinder einige Kubikcentimeter Schwefelkohlenstoff, decke eine Glasplatte auf und schüttele um, dann nähere man nach dem Abziehen der Glasplatte der Öffnung einen brennenden Fidibus, worauf sich das Gemenge entzündet und mit einem dumpfen Knalle abbrennt. Die Innenwand des Cylinders ist nach der Verbrennung mit einem Überzuge von ausgeschiedenem Schwefel bedeckt, welchen man durch sofortiges Auswaschen beseitigen muß, da er nach dem Antrocknen sehr fest anhaftet.

Will man den Versuch mit Sauerstoff ausführen, so darf man nur sehr kleine Mengen anwenden. Man wähle einen kleinen, höchstens 2—300 ccm fassenden starkwandigen Fußcylinder, fülle denselben mit Sauerstoff, gieße einige Tropfen Schwefelkohlenstoff hinein und verschließe das Gefäß mit einer Glasplatte. Dann setze man es in sicherer Entfernung von den Zuhörern (am besten unter dem Abzuge) in einen Kasten, entferne den Deckel und bewirke die Entzündung durch einen langen Fidibus. Der Knall, mit dem die Explosion erfolgt, ist äußerst heftig.

d) Das Lösungsvermögen für Schwefel, Phosphor, Kautschuk, Guttapercha etc. ist leicht darzuthun, indem man die genannten Substanzen im Kölbchen damit schüttelt (Fig. 574), wenn nötig, im Wasserbade erwärmt. Wird die Phosphorlösung auf einen zusammengebauchten Bogen Filtrierpapier gegossen, so verdampft der Schwefelkohlenstoff und hinterläßt den Phosphor in so fein verteiltem Zustande, daß derselbe sich freiwillig entzündet, wobei eine große, stark leuchtende Flamme hervorbricht (Fig. 575). Der Versuch ist unter dem Abzuge auszuführen, nachdem

* *Bull. de la Société chimique de Paris*, Bd. 35, S. 491. — *Chem. Centr.-Bl.* 1881, S. 435.

** *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 13, S. 723. — *Chem. Centr.-Bl.* 1880, S. 354.

zuvor das Abzugsrohr durch Anzünden der Gasflamme genügend vorgewärmt war.

Die Extraktion ölhaltiger Substanzen (Rapskuchen) wird gezeigt, indem man ein weites Bürettenrohr unten locker mit Baumwolle verstopft, darauf etwas groben Sand schichtet und dann die zu extrahierende Substanz gröblich gepulvert hineinbringt. Das Rohr wird in den Bürettenhalter eingespannt und nach Untersetzung eines Becherglases Schwefelkohlenstoff oben aufgegossen; die durchgelaufene Flüssigkeit gießt man noch 1—2mal auf und läßt sie dann in einer flachen Porzellanschale (Fig. 576)



Fig. 574.

Fig. 575.

Fig. 576.

Versuche mit Schwefelkohlenstoff.

oder in einem Uhrglase verdunsten, wobei das Öl zurückbleibt und mit seinen Eigenschaften erkannt werden kann.

e) Verdunstungskälte des Schwefelkohlenstoffs. Bei der raschen Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs wird viel Wärme absorbiert und die Temperatur der Umgebung dadurch sehr erniedrigt. Dies läßt sich schon durch Ausgießen einer geringen Menge auf die Handfläche zeigen, noch besser, indem man die Verdunstung durch Aufblasen oder Durchblasen eines Luftstroms beschleunigt. Führt man den Versuch in der Weise aus, daß man etwas Schwefelkohlenstoff in ein Becherglas gießt und mittels eines Gebläses durch eine Glasröhre Luft dicht auf die Oberfläche leitet, während man die Temperatur durch ein eingesenktes

Thermometer beobachtet, so schlagen sich schon, wenn die Temperatur der Flüssigkeit noch einige Grade über 0 ist, an der inneren Wand des Glases, sowie an den aus der Flüssigkeit herausragenden Teilen des Thermometers schneeartige Krusten nieder, wobei die Temperatur rasch auf -17 bis -18° sinkt. Von jetzt ab verdichten sich auch an der Oberfläche des Schwefelkohlenstoffs blumenkohlartige Massen, welche auf der Flüssigkeit schwimmen und das Zuleitungsrohr verstopfen, wenn dasselbe nicht weit genug ist. Diese weißen Massen hält WARTHA, der diesen Versuch beschreibt,* für festen Schwefelkohlenstoff, andere dagegen (BERTHELOT, DUCLAUX und BALLO**) für ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs. Sie zerfliessen langsam an der Luft unter allmählicher Steigerung der Temperatur.

Auf diese Weise lassen sich auch gröfsere Mengen Wasser leicht zum Gefrieren bringen, indem man Wasser, welches in einer Krystallisationsschale enthalten ist, mit einigen Kubikcentimetern Schwefelkohlenstoff versetzt und nun mittels eines Gebläses einen kräftigen Luftstrom durchtreibt; das Wasser erstarrt dann in kurzer Zeit. Man kann auch in der Weise verfahren, dafs man auf die Oberfläche von Schwefelkohlenstoff, der in einer Krystallisationsschale enthalten ist, einen Luftstrom kräftig aufbläst und nun Wasser in feinen Tröpfchen mittels einer Spritzvorrichtung darauf träufeln läfst. Jeder Tropfen erstarrt momentan bei der Berührung mit dem Schwefelkohlenstoffe (WARTHA).

Endlich läfst sich auch ohne Anwendung eines Luftstroms durch langsames Verdunsten eine ähnliche Temperaturniedrigung erzielen, sobald man die Kapillarität poröser Gegenstände zu Hilfe nimmt. Wenn man einen Streifen Fließpapier von 10—12 cm Länge und 2—3 cm Breite zwei-, drei- oder vierfach der Länge nach zusammenfaltet oder zusammenrollt und ihn mit seinem unteren Ende in Schwefelkohlenstoff, der in einem offenen Gefäfse enthalten ist, stellt, so steigt letzterer rasch in den Poren des Papiers in die Höhe. Nach weniger als einer Minute erreicht er eine Höhe von 7—8 cm. In diesem Augenblicke erscheint auf dem Papiere zuerst an dem oberen Rande der aufgesogenen Flüssigkeit eine gleichmäfsige Zone, bestehend aus einer Art weißen Reifes, anscheinend in Form von Krystallen. Dieselbe verdankt nach der Annahme DECHARME'S*** ihre Entstehung entweder der Kondensation des atmosphärischen Wasserdampfes oder der Bildung eines Hydrats des Schwefelkohlenstoffs. Ihre Dicke nimmt mehr und mehr zu, und zu

* *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 80. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 129.

** *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 4, S. 118. — *Chem. Centr.-Blatt* 1871, S. 161.

*** *Comptes rendus* T. 77, S. 998. — *Chem. Centr.-Blatt* 1873, S. 769.

gleicher Zeit zieht sie sich auch über die unteren Partien des Papiers hin bis etwa 2 cm oberhalb des Flüssigkeitsspiegels; dann scheint das Aufsteigen des Schwefelkohlenstoffs vollständig aufzuhören. Allein obwohl der Schwefelkohlenstoff nicht über die Zone des Reifs hinausgeht, findet doch in dieser selbst eine lebhafte Aspiration statt, infolge deren man rasch eine Menge anfangs kleiner, dann immer größer werdender Verästelungen an der Oberfläche des Papiers herauswachsen sieht. Diese können in einer halben Stunde eine Größe von 12—15 mm erreichen. Sie gewähren ganz den Anblick kleiner, mit Reif bedeckter Bäume. Die Erscheinung nimmt dauernd ihren Fortgang, vorausgesetzt, daß man von Zeit zu Zeit den rasch verdunstenden Schwefelkohlenstoff ersetzt. Die Erscheinung geht selbst in vollem Sonnenschein in der beschriebenen Weise von statten, ja sogar, wenn man Schwefelkohlenstoff im Wasserbade vorher auf 60° erhitzt hat, nimmt die Reifbildung ihren Fortgang. Um die Temperaturerniedrigung zu beobachten, umgibt man das Quecksilberreservoir eines kleinen Thermometers mit Fließpapier und stellt das Instrument so auf, daß der untere Teil des Papiers in den Schwefelkohlenstoff taucht und zwischen dem Flüssigkeitsspiegel und dem Reservoir etwa 3 cm Abstand sind. Das Thermometer sinkt hierbei rasch, beispielsweise von + 20 bis - 15°. Wenn man einen Streifen Fließpapier in Schwefelkohlenstoff taucht und rasch wieder herauszieht, so sieht man in 20—30 Sekunden die erwärmte Reifzone sich bilden, dann etwa eine Minute lang an Dicke zunehmen und zuletzt wieder schmelzen. Bei feuchtem Wetter tritt die Erscheinung rascher ein, der Ansatz ist bedeutender und die Abkühlung stärker. Will man Wasser auf diese Weise zum Gefrieren bringen, so umwickelt man ein kleines Probierglas von 10 mm äußerer Weite und 8—10 cm Länge mit einer einfachen Lage Filtrierpapier, so daß letzteres etwa 2 cm über das untere Ende des Probierglases herausragt, und bindet es mit einem dünnen Faden fest; dann füllt man das Glas bis zu einer Höhe von etwa 6—7 cm mit Wasser, fixiert es mittels des Probierglashalters in senkrechter Lage und setzt eine offene Schale mit Schwefelkohlenstoff so unter, daß das untere Papierende etwa 1 cm tief in die Flüssigkeit taucht. Die Verästelungen bilden sich dann namentlich auf der Stelle des Rohrs, welche das Wasser enthält, und nach 15—20 Minuten ist der Inhalt des Röhrchens gefroren (Tafel, Fig. 16). Nimmt man ein dünnwandiges Glasrohr, welches etwa nur die Dicke eines Federkiels hat, und bringt 2—3 cm Wasser hinein, nachdem man es unten mit Fließpapier umwickelt hat, so bedarf es nur eines ein-, höchstens zweimaligen Eintauchens in Schwefelkohlenstoff und Verdunstenlassens desselben an der Luft, um nach 2 bis 3 Minuten das Gefrieren zu bewirken.

§ 68. Wasserstoff und Schwefel; direkte Verbindung beider.

*Eine tubulierte Retorte mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr.
Ein Wasserstoffentwicklungsapparat. Schwefel.*

Die frühere Annahme, daß der Schwefel sich mit dem Wasserstoffe nicht direkt verbindet, ist von MERZ und WEITH (1869) widerlegt. Man kann die Verbindung beider in einem Apparate bewirken, der dem weiter unten (Fig. 588) abgebildeten gleicht. In die Retorte werden einige Gramm Schwefel gebracht und der Wasserstoffapparat mit dem durch den Tubulus gehenden Einleitungsrohre verbunden. Das aus dem Halse der Retorte abführende Rohr taucht in Wasser. Man leitet Wasserstoff durch den Apparat bis alle Luft verdrängt ist, und beginnt dann erst den Schwefel zu erhitzen. Man reguliert die Flamme so, daß der Bauch der Retorte unter gelindem Sieden des Schwefels sich etwa zu $\frac{3}{4}$ mit Schwefeldämpfen füllt, ohne daß diese in den Hals der Retorte aufsteigen, und unterhält währenddessen einen langsamen Wasserstoffstrom. Das vorgelegte Wasser nimmt bald den Geruch von Schwefelwasserstoff an.

§ 69. Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen.

*Ein Gasentwicklungsapparat, Schwefeleisen, verdünnte Schwefelsäure.
Eine Glasröhre, 30—40 cm lang, am Ende etwas verjüngt.*

Das Schwefeleisen wird zu einem gröblichen Pulver zerstoßen, in die Gasentwicklungsflasche gebracht, mit etwas Wasser übergossen, der Stöpsel mit der Gasableitungsvorrichtung und dem Sicherheitsrohre aufgesetzt und verdünnte Schwefelsäure aufgegossen. Alles geschieht unter dem Abzug nach genügender Anwärmung des Abzugsrohrs. Dann prüft man das Gas (wie beim Wasserstoff angegeben) auf seine Reinheit (Freiheit von Luft), steckt ein ausgezogenes Glasrohr in den Kautschukschlauch und entzündet das ausströmende Gas, welches mit schwach leuchtender, blaugesäumter Flamme brennt. Hierauf stellt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in destilliertes Wasser Schwefelwasserstoffwasser dar, welches man in einem verstöpselten Glase im Dunkeln aufbewahrt.

§ 70. Natur der Sulfide.

10—16 Kelchgläser mit Glasstäben. — Schwefelkupfer, Schwefelzinn, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelkadmium, Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, Schwefelnatrium, Schwefelkalium, Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoffwasser, die festen hiervon zerrieben. 10—16 Streifen rotes und blaues Lackmuspapier.

Die Sulfide werden mit Wasser angerührt und das Wasser danach mit Lackmuspapier geprüft. Hierbei wird namentlich die Übereinstimmung der Sulfide mit den Oxyden in Bezug auf Löslichkeit und Reaktion hervorzuheben sein.

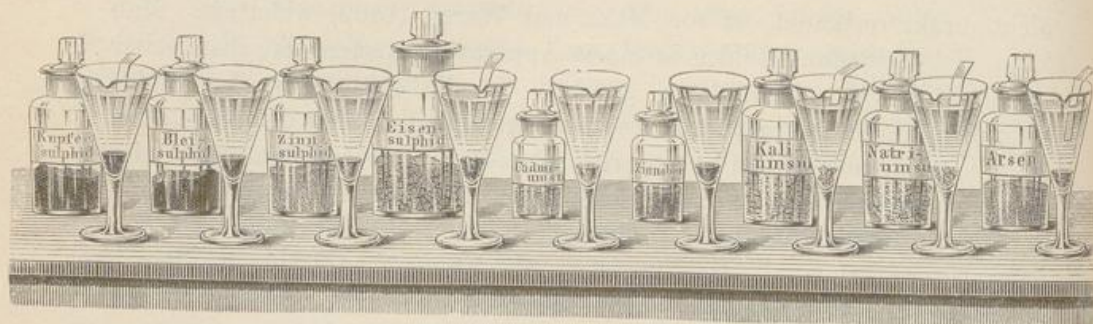


Fig. 577. Natur der Sulfide.

ZWEITES KAPITEL.

Haloide.

Die größere Energie des Chlors im Vergleiche mit Sauerstoff und Schwefel ergibt sich daraus, daß es sich mit den meisten unedlen Metallen und Metalloiden schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet, während bei Sauerstoff und Schwefel mit wenigen Ausnahmen Erhitzung nötig ist. Verschiedenheit der Chloride (Bromide, Jodide) von den Oxyden und Sulfiden in Bezug auf ihre äußeren Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit, Reaktion und Flüchtigkeit). Chlor, Brom und Jod bilden eine Reihe, wenn sie miteinander nach Aggregatzustand, nach Farbe und spezifischem Gewicht ihrer Dämpfe und nach Verbindungsfähigkeit verglichen werden.

§ 71. Darstellung von Chlor.

Aus Braunstein und Salzsäure

Die Versuche mit Chlor nehmen mehrere Unterrichtsstunden in Anspruch. Man kann sich zur Darstellung des Gases entweder eines gewöhnlichen Gasentwicklungskolbens bedienen, den man dann in jeder Stunde frisch zu beschicken hat, oder man benutzt einen kontinuierlich

wirkenden Apparat, den man nur abzustellen braucht, um in der folgenden Stunde sogleich wieder frisches Chlor zu haben.

1. Apparate für einmaligen Gebrauch.

Ein Kolben von 1—1,5 l Inhalt mit Kautschukstöpsel, Sicherheits- und Gasableitungsrohr, eine eiserne Schale als Untersatz.

a) *Braunstein* in erbsen- bis haselnußgroßen Stücken, staubfreie konzentrierte Salzsäure.*

b) *Braunstein, gepulvert, Kochsalz, konzentrierte Schwefelsäure.*

a) Chlorentwicklung aus Braunstein und Salzsäure. Hierzu wendet man den Braunstein in erbsen- bis haselnußgroßen Stücken an und füllt den Kolben $\frac{1}{3}$ damit an, verschließt ihn, prüft nach Anlegung der Waschflasche den ganzen Apparat auf die Dichtheit aller Verschlüsse, gießt durch das Sicherheitsrohr konzentrierte Salzsäure und erwärmt den Kolben, nach untergesetzter Eisenschale, anfänglich gelinde, gegen das Ende hin stärker, bis die Gasentwicklung aufhört. Mit der angegebenen Quantität Braunstein und $\frac{1}{2}$ l konzentrierter Salzsäure lassen sich alle Versuche, welche zur Demonstration der Eigenschaften des Chlors (s. unten) dienen, ausführen, was bei gehöriger Vorbereitung im Laufe einer Unterrichtsstunde möglich ist. Der Braunstein wird dabei nicht völlig verbraucht. Man gießt, um den Apparat zu einem nächsten Versuche wieder vorzubereiten, durch das Trichterrohr kaltes Wasser, bis der ganze Kolben gefüllt ist; hierbei läßt man den Kautschukschlauch in das Ventilationsrohr des Experimentiertisches hängen, um nicht von dem ausgetriebenen Chlor belästigt zu werden. Dann wird die Flüssigkeit vom Braunstein abgossen, und der Apparat ist zu abermaligem Gebrauche präpariert.

b) Chlorentwicklung aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure. Hierbei muß der Braunstein fein gepulvert sein; er wird mit der nötigen Menge Kochsalz gemischt in den Kolben gebracht, dieser verschlossen, mit der Waschflasche verbunden, auf seine Dichtheit geprüft, und dann durch das Trichterrohr die mit Wasser verdünnte, noch heiße Schwefelsäure hineingegossen, worauf nach dem Umschütteln die Chlorentwicklung beginnt, ohne daß man von Anfang an zu erwärmen nötig hat. Letzteres geschieht erst gegen das Ende des Versuchs, wenn die Gasentwicklung träge zu werden anfängt. Die Mischungsverhältnisse

* Der käufliche Braunstein ist nicht selten sehr unrein und namentlich mit Kohlensäure entwickelnden Materialien vermengt, wodurch er zur Ausführung mancher Versuche mit Chlor (wie z. B. Brennen eines Lichts in Chlorgas) unbrauchbar ist. Man verlange daher in der Drogenhandlung stets reinen, krystallisierten Braunstein in Stücken (Pyrolusit) und schlage sich diesen selbst in Stücke von der gewünschten Größe oder lasse ihn in größerer Quantität fein pulvern.

der Materialien sind: 3 Teile Kochsalz, 6 Teile gepulverter Braunstein, 20 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 20 Teile Wasser. Wendet man einen Literkolben als Gasentwicklungsflasche an, so nimmt man 50 g Kochsalz, 100 g gepulverten Braunstein, 160 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 160 ccm Wasser. Das Wasser wird im Porzellanlitermaße abgemessen, durch Rühren mit dem Glasstabe in drehende Bewegung versetzt und dann die Schwefelsäure darunter gemischt. Man füllt die Mischung aus der Mensur direkt in die Entwicklungsflasche. Ist die Chlorentwicklung beendet, so füllt man, wie unter a) angegeben, den ganzen Apparat mit Wasser und beseitigt den Inhalt vollständig.

2. Apparate für kontinuierliche Entwicklung.

a) *Dreikolbenapparat nach Orłowski. Braunstein in erbsen- bis haselnußgroßen Stücken, staubfreie, konzentrierte Salzsäure.*

b) *Kipp'scher Apparat mit eingeschliffenem Glashahn. Chlorkalk, gepreßt in Form von Würfeln. Salzsäure.*

a) Dreikolbenapparat nach ORŁOWSKI (Fig. 578 s. folg. S.). Auf einem Eisengestelle werden drei große Kolben nebeneinander aufgestellt und durch geeignete Halter so befestigt, daß sie bei einem etwaigen Transport des Apparats nicht umfallen können. Der mittlere Kolben *A* ist der eigentliche Chlorentwicklungsapparat, er hat einen Inhalt von 3 l oder etwas mehr; die beiden anderen Kolben sind von entsprechender Größe. Alle drei Kolben sind mit durchbohrten Kautschukstöpfeln verschlossen. *A* und *B* haben je drei, *C* zwei Durchbohrungen. Aus *B* gehen drei Glasrohre ab; *c* dicht unter dem Stöpsel mündend, *a* und *b* bis auf den Boden reichend, beide unten schräg abgeschliffen; *c* und *b* sind mit kurzen Schlauchstücken und Quetschhähnen versehen und können dadurch mit einem längeren Rohre verbunden werden. *A* hat in der einen Durchbohrung seines Stöpfels das Rohr *a* bis auf den Boden reichend und unten schief abgeschliffen; es ist so lang und so gebogen, daß es mit *a* aus *B* durch ein kurzes Kautschukschlauchstück verbunden werden kann; *d* mündet dicht unter dem Stöpsel und ist außen so verlängert, daß es bis auf den Boden eines hohen, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Fußzylinders reicht; es dient als Sicherheitsrohr; *e* mündet gleichfalls dicht unter dem Stöpsel und ist mit einem Rohre der Flasche *C* verbunden, welches in dieser bis auf den Boden reicht und hier schief abgeschliffen ist; *f* endlich endigt dicht unter dem Stöpsel *C* und dient als Gasableitungsrohr. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man zuerst den Bauch des Kolbens *A* etwas über die Hälfte mit erbsen- bis haselnußgroßen Stücken Braunstein, setzt dann, indem man hierbei den Kolben horizontal hält, den Stöpsel mit seinen drei Röhren luftdicht

auf und bringt den Ballon an seinen Platz. Dann füllt man in *B* etwa 1 l konzentrierte Salzsäure, setzt den Stöpsel mit seinen drei Glasröhren ein, bringt den Kolben ebenfalls an seinen Platz, schiebt über die Röhre *b* einen Quetschhahn und verbindet *a* mit *a* durch ein starkwandiges, gutschliessendes Kautschukrohr; endlich füllt man in *C* 200—300 ccm konzentrierte Schwefelsäure, setzt den Kork mit seinen Röhren auf und verbindet, wie die Figur zeigt, die eine mit *e*, die andere mit dem Apparate, in welchem das Chlor wirken soll. Man braucht nun noch einige kurze Stücke Kautschukrohr zum Verschliessen der äusseren Glasröhren des

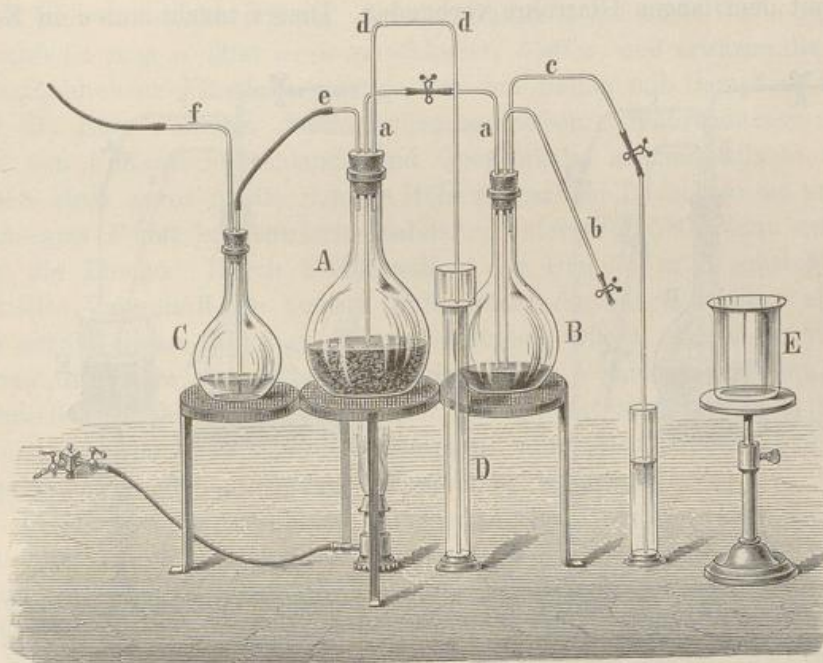


Fig. 578. Chlorentwicklungsapparat nach Orłowski.

Kolbens *B*. Man wählt hierzu 3—4 cm lange Schlauchenden aus und verschließt dieselben auf der einen Seite entweder mit einem Glasstöpsel oder durch einen Quetschhahn. (NB. Alle Quetschhähne sind so eingerichtet, daß sie über das Glasrohr geschoben werden können, wodurch die betreffende Kautschukröhre geöffnet wird; man kann dafür auch Schraubenquetschhähne [Fig. 335 *d* oder Fig. 336] anwenden.)

Soll die Chlorentwicklung beginnen, so verschließt man *b* und *c* am Ende, löst den Quetschhahn zwischen *a* und *a* und erwärmt *B* durch Unterschiebung der Lampe. (NB. Die Kolben *A* und *B* stehen auf Drahtnetzen.) Die in *B* enthaltene konzentrierte Salzsäure giebt Chlorwasserstoffgas ab, welches, da es nicht entweichen kann, die flüssige Säure

durch *a* drückt. Sobald dies geschehen, schließt man das Kautschukrohr zwischen *a* und *a* durch Überschieben des Quetschhahns und schiebt die Lampe unter *A*, worauf die Chlorentwicklung sogleich beginnt und so lange anhält, bis die Salzsäure erschöpft ist, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist. Das entwickelte Chlor wird in der Flasche *C* gewaschen und von dort aus nach dem betreffenden Apparate geleitet. Will man den Versuch unterbrechen, so braucht man nur einen Quetschhahn über das Kautschukrohr *f* zu schieben und danach denjenigen zwischen *a* und *a* zu öffnen. Das Rohr *b* bleibt geschlossen, *c* aber wird geöffnet und mit dem langen Glasrohre verbunden. Dieses taucht unten in Kali-

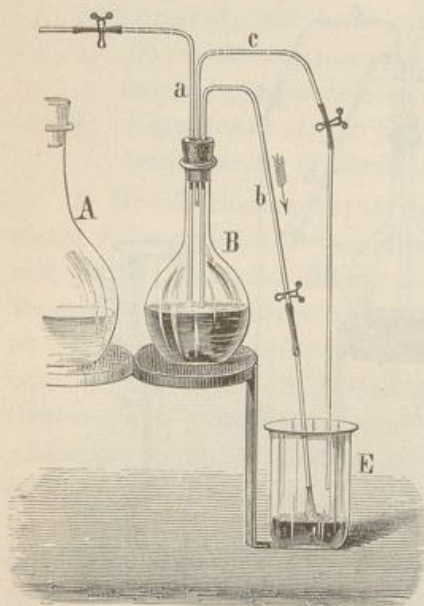


Fig. 579. Entleeren des Säuregefäßes.

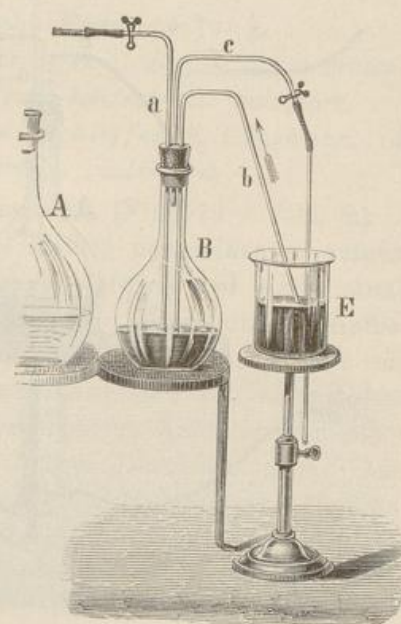


Fig. 580. Wiederfüllen des Säuregefäßes.

lauge. Die Lampe bleibt so lange unter *A* stehen, bis durch den Gasdruck alle Säure nach *B* hinüber getrieben ist. Chlor, welches hier mit übergeht, wird von der Kalilauge absorbiert. Nachher entfernt man die Lampe und schließt der Sicherheit wegen den Quetschhahn zwischen *a* und *a*; in wenigen Minuten ist der ganze Apparat vollständig außer Thätigkeit gesetzt. Soll die Entwicklung nach kürzerer oder längerer Zeit wieder beginnen, so öffnet man *a*, schließt *b* und *c*, öffnet *f* und setzt die Lampe unter *B*; dann verfährt man weiter, wie vorher angegeben, worauf nach wenigen Minuten die Chlorentwicklung beginnt.

Die Braunsteinmenge ist so groß, daß sie zu allen Versuchen ausreicht, die Säure aber ist nach einiger Zeit erschöpft. Auf folgende sehr

einfache Weise wird sie durch frische Säure ersetzt. Man schliesse, nachdem die Chlorentwicklung völlig aufgehört hat, $a-a$ und c , verbinde b , dessen Hahn man öffnet, mit einem langen Glasrohre, setze ein großes, mehr als 1 l fassendes Becherglas unter und erwärme B durch Untersetzen der Lampe; alsbald wird die Flüssigkeit aus B (die man zuvor aus A in der oben angegebenen Weise bis nach B getrieben hat, durch den Druck des sich entwickelnden Dampfes in die Röhre b hinauf) gedrückt und fließt durch diese, welche als Heber wirkt, ab (Fig. 579). Man kann die Lampe entfernen, muß aber selbstverständlich c öffnen, damit Luft nachströmen kann. Ist der Ballon A auf diese Weise geleert, so schließt man c , läßt $a-a$ verschlossen, b offen, und erwärmt die in B zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge, um den Ballon mit Dampf zu füllen und die Luft teilweise durch c hinauszutreiben. Währenddessen zieht man von b Kautschukschlauch und Quetschhahn ab und schiebt rasch mittels eines zuvor in die richtige Höhe gebrachten Tischchens ein großes Becherglas E mit konzentrierter Salzsäure unter (Fig. 580), dann entfernt man die Lampe. Durch Kondensation der Dämpfe in A entsteht ein partielles Vakuum. Die äußere Luft drückt die Säure durch b empor, und sobald dieses Rohr zu fließen begonnen, öffnet man $a-a$ oder c , worauf die Säure von selbst durch den Heber b ganz in die Flasche A überfließt; sobald dies geschehen, ist der Apparat zum neuen Gebrauche fertig. Ausfüllen und Einfüllen der Säure nimmt bei einiger Übung des Experimentierenden nur wenige Minuten in Anspruch.

Die Sicherheitsvorrichtung D verhütet jede Gefahr, welche eintreten könnte, wenn irgend eines der Rohre a , e oder f , oder etwa der Apparat, durch welchen man das Chlor leitet, selbst verstopft wäre. Das Gas entweicht dann ungehindert durch die Schwefelsäure in D .

Dieser Apparat, der in einer einfacheren Form (ohne Sicherheitsvorrichtung D) zuerst von ORLOWSKI* empfohlen worden ist, kann, wenn die Kautschukverschlüsse gut sind, Monate lang unbenutzt stehen und wird dennoch ohne weitere Vorbereitung sogleich wieder eine regelmäßige Chlorentwicklung gestatten, sobald man die Lampe unter A setzt.

b) Chlorentwicklung aus dem KIPP'schen Apparat. Das Bestreben, den KIPP'schen Apparat auch für die Darstellung von Chlor nutzbar zu machen, führte schon früher zu dem in der ersten Auflage dieses Werks durch Wort und Bild erläuterten Vorschlage, den ganzen, mit gekörntem Braunstein und Salzsäure beschickten Apparat in ein großes Wasserbad zu setzen, und dieses entweder durch direkte Heizung

* *Zeitschrift für analytische Chemie*, Bd. 11, S. 38. — *Chem. Centr.-Blatt* 1872, S. 387.

oder Einleiten von Dampf warm zu erhalten. Der Apparat funktioniert dann, solange die genügende Temperatur vorhanden ist, wie bei der Entwicklung anderer Gase und gestattet, den Gasstrom durch Schließung und Öffnung des Hahns beliebig oft zu unterbrechen und in Gang zu setzen. Allein da der Apparat bis zur Höhe des Ausströmungshahns untergetaucht sein, also eine große Wassermenge bis nahe zum Sieden erhitzt werden muß, so vergeht eine geraume Zeit, ehe die Gasentwicklung in Gang kommt und die Benutzung während einer Unterrichtsstunde ist deshalb ausgeschlossen, wenn man den Versuch nicht mindestens eine halbe Stunde vorher einleitet. Hiermit aber wird gerade der Hauptvorteil des KIPP'schen Apparats — schnelle Inangsetzung und Unterbrechung des Gasstroms — aufgehoben, und ich glaube wohl, daß für Unterrichtszwecke wenig von dieser Methode Gebrauch gemacht worden sein mag. Ich wenigstens habe für länger fortgesetzte Chlorentwicklung die Benutzung des Dreikolbenapparats immer vorteilhafter gefunden.

In neuerer Zeit hat nun CL. WINKLER* ein Verfahren angegeben, nach welchem es gelingt, den Chlorkalk so zu präparieren, daß man ihn für die Beschickung des KIPP'schen Apparats benutzen, also die Chlorentwicklung mittels Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirken kann. In seiner gewöhnlichen Form eignet sich der Chlorkalk bekanntlich hierzu nicht, weil er sich wegen seiner pulverförmigen Beschaffenheit in der mittleren Kugel des Apparats nicht festhalten läßt. WINKLER beseitigt diesen Übelstand, indem er ihn mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts gebrannten Gipses auf das innigste mengt, das Gemenge mit kaltem Wasser in dem Mafse anfeuchtet, daß eine bröckliche Masse entsteht, diese in einem Mörser gehörig durchstampft und in einem viereckigen Rahmen zu einer 10—12 mm dicken Scheibe zusammenpreßt. Nach dem Erhärten der Masse wird sie in Würfel zerschnitten, welche jetzt einen so festen Zusammenhang haben, daß sie, mit Salzsäure übergossen, nur allmählich von außen fortschreitend angegriffen werden, ohne zu zerfallen. Sie werden in die mittlere Kugel des Apparats gebracht und zur Füllung eine Salzsäure von 1,124 spez. Gew. benutzt, die frei von Schwefelsäure sein muß. Solche Würfel sind käuflich zu haben und lassen sich in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren.

Die Entwicklung von Chlor ist hierdurch zu einer so leichten und einfachen Arbeit geworden, wie die von Kohlensäure oder Wasserstoff. Der Apparat kann ohne jede Vorsichtsmaßregel auf dem Experimentier-

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 20, S. 184 und Bd. 22, S. 1076.
— *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 328 und 1889, I, S. 802.

tisch in Gang gesetzt werden; doch muß seine obere Öffnung selbstverständlich mit einer Absorptionsvorrichtung (Fig. 581) verbunden sein. Ich ziehe diese Art der Chlorentwicklung für den experimentierenden Unterricht jeder anderen vor und verzichte deshalb auf die Beschreibung aller anderen sonst noch gebräuchlichen Methoden.* Nur ist dabei auf folgendes noch aufmerksam zu machen.

Bei dem Apparat sind Kork- oder Kautschukstöpsel zu vermeiden; alle Verschlüsse müssen deshalb in Glas eingeschliffen sein. Damit diese durch den inneren Gasdruck nicht herausgetrieben werden, müssen sie auf irgend eine Weise von außen befestigt werden

— am besten durch Kautschukringe, welche über kurze angeschmolzene Glasfortsätze geschoben werden (Fig. 581). Man fettet die Schliffe gut mit Vaseline ein und überzeugt sich von Zeit zu Zeit durch Drehen, daß keine Verkittung eingetreten ist, welche sich sehr schwer wieder beseitigen lassen würde. Freilich habe ich gefunden, daß sich der Stöpsel des Tubus an der untersten Kugel, durch welchen man die verbrauchte Säure abläßt, trotz aller Vorsicht dennoch festsetzt. Um in einem solchen Falle den Apparat behufs frischer Füllung zu entleeren, brauche ich einen Glasheber, dessen kürzerer Schenkel in das Fallrohr der obersten Kugel eingesenkt wird und so lang sein muß, daß seine unterste Öffnung, wenn die Biegung des Hebers gerade auf dem Rande des obersten Tubus hängt, aus der untersten Öffnung jenes Fallrohrs um einige Millimeter hervorragt. Der Heber wird aus einem Becherglase durch Saugen mit Wasser gefüllt, mit dem Finger verschlossen und in den Apparat eingehängt, worauf die Entleerung beginnt. Den abgeschiedenen Gips, der sich am Boden der unteren Kugel angesammelt hat, rührt man durch Schwenken mit eingegossenem Wasser auf und entleert von neuem. Das Heberrohr darf nicht zu eng sein, damit es sich durch das Gipspulver nicht verstopft. Aus demselben Grunde darf auch das Fallrohr der obersten Kugel weder zu eng sein, noch zu nahe an den Boden reichen;



Fig. 581.

KIPP'scher Apparat zur Chlorentwicklung nach WINKLER.

* Unter anderen auch auf die des Apparats von KÄMMERER (*Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 9, S. 1548), dessen Einrichtung aus der Abbildung auf der Tafel am Ende dieses Werks Figur 20 ersichtlich ist, und der ebenfalls die Entwicklung aus Chlorkalk (ungeformtem) gestattet.

es kann sonst leicht geschehen, daß selbst während des Versuchs Verstopfung eintritt und die Gasentwicklung aufhört. (Für diesen Notfall halte man einen starken Draht bereit, durch welchen man von oben her die Verstopfung beseitigt.) Man achte deshalb bei der Anschaffung des Apparats auf diesen Umstand und wähle nur einen solchen, dessen Fallrohr an der untersten Öffnung mindestens 1,5 cm weit ist und je nach der Größe des Apparats 2—3 cm vom Boden absteht (oder schneide selbst ein entsprechendes Stück davon ab). In vermindertem Maße tritt dieser Übelstand hervor, wenn der Boden des untersten Gefäßes nicht hohl, sondern flach ist (wie bei Fig. 251 u. 252 auf Seite 185).

Wenn der Chlorstrom durch Abstellung des Ausströmungshahns auf einige Zeit unterbrochen wird, so hört zwar die Gasentwicklung nach dem Aufdrücken der Säure in die oberste Kugel auf; da aber das die mittlere Kugel füllende Chlor von der Säure langsam absorbiert wird, so steigt diese allmählich wieder bis zum Chlorkalk hinauf und giebt zu einer langsamen unmerklichen Nachentwicklung von Chlor Veranlassung, welche, da letzteres in dem Maße, wie es sich entwickelt, immer wieder absorbiert wird, lange Zeit andauern und sich bis zur Erschöpfung der Säure oder des Chlorkalks fortsetzen kann. Man soll deshalb, wie WINKLER vorschlägt, nach dem ersten Aufhören der Gasentwicklung Luft in den Apparat blasen, wodurch eine trennende, nicht absorbierbare Gasschicht entsteht, welche eine Berührung der Säure mit dem Chlorkalk verhütet. Es braucht kaum gesagt zu werden, daß man hierbei die Vorsicht anwenden muß, vor dem Öffnen des Glashahns die Luft im Munde so stark zu komprimieren, daß sie beim Öffnen desselben den inneren Gasdruck überwindet und ein Eintreten von Chlor in den Mund unmöglich macht. Meist wird ein einmaliges Einblasen von Luft nicht genügen; man beobachte deshalb den Apparat, ehe man ihn wegsetzt, noch einige Zeit, bis man nach dem letzten Einblasen ein Aufsteigen der Flüssigkeit nicht mehr wahrnimmt. — Wenn der Apparat voraussichtlich auf Monate unbenutzt bleibt, ist es am besten, die Säure auszufüllen, wenigstens so weit, daß sie nur noch die unterste Kugel füllt, alle Schiffe gut zu reinigen und dick mit Vaseline einzufetten.

Da der Chlorkalk durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft langsam unterchlorige Säure entwickelt und an Wirksamkeit verliert, so verwende man zur Herstellung der Würfel nur solches Material, von dem man sich überzeugt hat, daß es genügend frisch und unverdorben sei. Man schütte zur Probe in einen engen Fußcylinder einige Löffel Chlorkalk, gieße Salzsäure auf, bedecke den Cylinder mit einer Glasplatte, beobachte die Farbe des Gases und führe, wenn das Gefäß bis oben

gefüllt ist, ein brennendes Wachslicht ein: ist die Farbe des Gases intensiv gelbgrün und brennt die Kerze rauchend weiter, so ist das Material brauchbar, anderenfalls aber zu verwerfen. Bei der Bereitung der Würfel muß dann rasch verfahren werden und die geprefste Platte bis zum Erhärten luftdicht bedeckt bleiben. Ich habe käufliche Würfel bezogen, welche ein fast farbloses Chlor entwickelten, das zum größeren Teile aus Kohlensäure bestand und zu keinem der unten zu beschreibenden Versuche brauchbar war.

Als eine wesentliche Verbesserung der WINKLER'schen Methode zur Darstellung der Würfel erscheint ein Vorschlag von THIELE,* dahin gehend, dieselben ohne Gips zu formen, da der frisch bereitete Chlorkalk schon für sich durch starken Druck in eine zusammenhängende Masse verwandelt werden kann. Man bedient sich dazu eines 6 cm hohen starkwandigen, viereckigen Holzrahmens, in welchen zwei starke Böden von 24×17 cm Fläche lose hineinpassen. Der eine Boden wird in den Rahmen gelegt und der übrig bleibende Raum mit Chlorkalk gefüllt; dann legt man den zweiten Boden auf, bringt das Ganze unter eine kräftige Presse und zieht diese so stark wie möglich an. Schon nach einigen Minuten kann man den Rahmen aus der Presse heben und durch einen leichten Hammerschlag die Böden mit der dazwischen liegenden Chlorkalktafel herausnehmen, welche man mit einem Messer unter Benutzung eines eisernen Lineals einritz und in Würfel zerbricht. Diese sind hinreichend fest, um im KIPP'schen Apparate wie die mit Gips bereiteten gebraucht werden zu können, und haben vor diesen den Vorzug, daß sie bei gleichem Volum mehr Chlor entwickeln und keinen Gipsniederschlag in der unteren Kugel geben. Sie lassen sich auch mit Vorteil benutzen, um in einem Absorptionsturme zur Befreiung des entwickelten Chlors von etwa beigemengter Kohlensäure zu dienen.

Kautschukschläuche, welche bei der Chlorentwicklung gedient haben, versäume man nicht, unmittelbar nach dem Gebrauche mit verdünnter Kalilauge oder Ammoniak auszuspülen und mit Wasser gut nachzuwaschen. Trotzdem werden sie nach öfter wiederholtem Gebrauche inwendig brüchig und halten dann nicht mehr dicht.

§ 72. Eigenschaften des Chlors. Einwirkung auf Metalle, Metalloide und organische Körper.

Ein Chlorentwicklungsapparat mit Waschflasche, 4—6 hohe Fußsylinder, einer davon mit Glasstöpsel, dazu die nötigen Glasplatten,

* *Liebig's Annalen*, Bd. 253, S. 239. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, II, S. 638.

eine davon ausgeschnitten. Zwei oder drei tubulierte Glasglocken mit Glas- oder Schieferplatte als Untersatz; dazu ein Kölbchen (100 ccm Inhalt) mit abgesprengtem Halse und darüber geschobenem weiten Kautschukrohre, Glasrohr und durchbohrtem Korke mit seitlichem Einschnitte (Fig. 585), ein umgebogener Draht mit Lichthülse, zwei Woulfe'sche Flaschen mit den nötigen Rohr- und Schlauchverbindungen (Fig. 583), oder eine starkwandige Flasche von 1 l Inhalt mit Hahnverschluss, unechtes Blattgold und Blattsilber. Stanniol, Rauschgold. Spiraliq gewundene, dünne Drähte von Messing, Neusilber, Kupfer und Eisen. Gepulvertes Antimon und Schwefelantimon. Natrium, Phosphor, ein Phosphorlöffel. Ein Straufs bunter Blumen, angefeuchtete bunte Kattunlappen, angefeuchtetes beschriebenes und bedrucktes Papier.

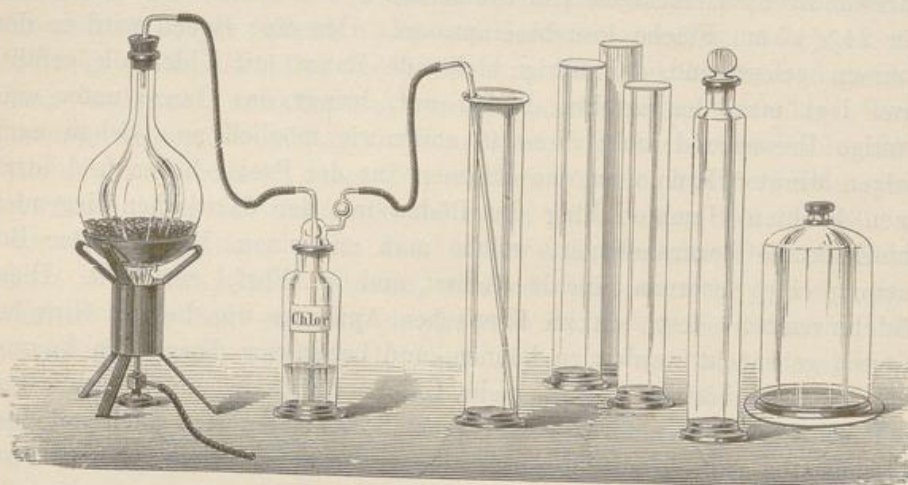


Fig. 582. Füllung der Apparate mit Chlor.

a) Füllung der Apparate. Die Fußcylinder und die Glasglocken werden während der Unterrichtsstunde vor den Augen der Schüler mit Chlor gefüllt, indem man ein langes Gasableitungsrohr, welches bis auf den Boden der Cylinder reicht, hineinstellt (Fig. 582) und, sobald das Chlor, was man an der grünen Farbe leicht erkennen kann, den Cylinder gefüllt hat, das Rohr langsam herauszieht und in einen anderen Cylinder steckt. Die tubulierten Glasglocken sind vorher mit Schmierwachs auf die Glas- oder die Schieferplatten aufgeklebt worden. Jeder Cylinder wird, nachdem er gefüllt ist, mit einer Glasplatte bedeckt und beiseite gesetzt. Während der Einleitung von Chlor deckt man eine ausgeschnittene Glasplatte auf. Der Versuch wird im Abzug vorgenommen, nachdem man die Abzugsröhren vorher gut angeheizt hatte. Ist man in Ermangelung

eines Abzugs genötigt, die Chlorentwicklung im Zimmer auszuführen, so hat man vor allem dafür zu sorgen, daß beim Auswechseln der Cylinder keine Störung eintritt. Man zieht, sobald der eine Cylinder beinahe gefüllt erscheint, das Rohr langsam in die Höhe, während die ausgeschnittene Glasplatte liegen bleibt und mit der Hand festgehalten wird. Sobald man den Rand erreicht hat, zieht man das Rohr rasch heraus und steckt es sogleich in einen anderen, von dem Assistenten dicht daneben gehaltenen Cylinder. Nun wechselt man die ausgeschnittene Glasplatte mit einer vollen aus und deckt jene auf den neuen Cylinder u. s. f. Wenn man in dieser Weise mit Ruhe, ohne Überhastung und mit Sicherheit

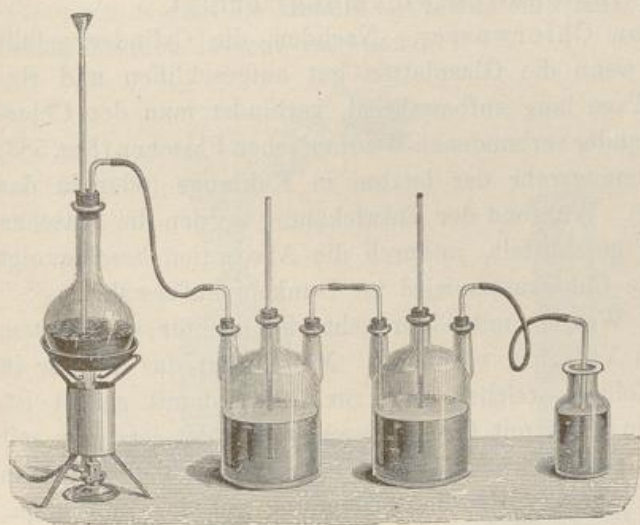


Fig. 583.
Darstellung von Chlorwasser.

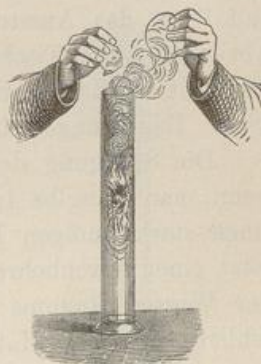


Fig. 584.
Blattmetalle in Chlor.

arbeitet, so lassen sich alle Apparate mit Chlor füllen, ohne daß merkliche Mengen austreten, wenigstens nicht in dem Maße, daß man dadurch belästigt würde. Jedenfalls muß aber die Entwicklungsflasche mit einem Sicherheitsrohre versehen sein, dessen Stand man während der Arbeit fortwährend beobachtet. Sollte sich ein bedenkliches Steigen der Sperrflüssigkeit bemerklich machen, so zieht man den Kautschukschlauch von der Waschflasche ab, läßt ihn aber an der Entwicklungsflasche hängen und entfernt dieselbe, indem man sie, wenn man keinen anderen Ort zur Verfügung hat, vor das Fenster stellt. Auf diesen Fall muß man vorbereitet sein und deshalb vor das Fenster ein Holzklötzchen legen, auf welches man die Flasche setzt, damit sie nicht, indem sie den kalten Stein berührt, springt. Den Schlauch läßt man an der Wand herunterhängen und nicht etwa mit dem offenen Ende auf dem Fenstersimse

liegen, da sonst das Chlor auch bei geschlossenem Fenster durch die unteren Ritzen in das Zimmer eindringen würde. Da eine Störung, wenn sie in dieser Weise vorkommen sollte, nur durch eine Verstopfung in einem der Kautschukschläuche veranlaßt sein konnte, so wird der Übelstand sogleich durch Austauschung des Schlauchs gegen einen neuen zu heben sein. Man muß deshalb bei Beginn des Versuchs immer einen oder zwei Reserveschläuche vorrätig haben. Nach dem Gebrauche wasche man die Kautschukschläuche zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge und zuletzt wieder mit Wasser aus. — Alle diese Vorsichtsmaßregeln sind kaum erforderlich, wenn man über einen KIPP'schen Apparat zur Chlorentwicklung verfügt.

b) *Bereitung von Chlorwasser.* Nachdem die Cylinder gefüllt sind (sie lassen sich, wenn die Glasplatten gut aufgeschliffen und eingetalgt sind, mehrere Tage lang aufbewahren), verbindet man den Chlorapparat mit zwei miteinander verbundenen WOLFF'schen Flaschen (Fig. 583) und leitet das Ausströmungsrohr der letzten in Kalilauge (oder in das Abzugsrohr vom Tische). Während der Entwicklung werden die Flaschen von Zeit zu Zeit stark geschüttelt, wodurch die Absorption beschleunigt wird. Das grüngefärbte Chlorwasser wird im Dunkeln aufbewahrt.

Die Sättigung des Wassers mit Chlor geht viel leichter von statten, wenn man dieselbe im Vakuum vornimmt. Man bringt das Wasser in einen starkwandigen Kolben, welcher etwa zur Hälfte damit gefüllt ist, setzt einen durchbohrten Kork mit Glashahn auf, verbindet letzteren mit der Wasserluftpumpe und entfernt die Luft so gut wie möglich; dann schließt man den Hahn, unterbricht die Verbindung mit der Luftpumpe, legt den Schlauch des Chlorentwicklungsapparats an und öffnet den Hahn. Der Kolben füllt sich rasch mit Chlor, welches beim Schütteln sofort absorbiert wird. War das Chlor luftfrei, so erhält man schon nach einmaligem Auspumpen der Luft eine gesättigte Lösung. Man erkennt dies daran, daß aus der zwischen dem Chlorapparat und der Flasche eingeschalteten Waschflasche keine Blasen mehr übertreten.

c) *Verbrennung von Blattmetallen.* Sogenanntes unechtes Blatt-silber (dünn geschlagenes Zinn) und Blattgold (Messing) wird bauschig zusammengedrückt und in einen mit Chlor gefüllten Cylinder geworfen (Fig. 584). Während des Fallens verbinden sich die Metalle unter Feuererscheinung mit dem Chlor. Das Zinn giebt dabei einen weissen, das Messing einen braunroten Rauch. Reichliche Mengen Chlor und Rauch quellen dabei aus dem Cylinder hervor und verderben die Luft. Der Versuch muß also jedenfalls unter dem Abzug oder auf dem Tische unter dem Ventilationsabzuge oder, wenn beides nicht vorhanden ist, am Ende der Unterrichtsstunde ausgeführt werden. Blattaluminium verbindet sich

mit Chlor nicht freiwillig, wohl aber, wenn man ein kleines Stückchen unechtes Blattgold mit hineinwickelt, so daß dieses gleich mit dem Chlor in Berührung kommt (BÖTTGER).

Nach ROSCOE und SCHORLEMMER braucht man zum Verbrennen von unechtem Blattgold in Chlor den auf der Tafel, Figur 23, abgebildeten Apparat. Der untere größere Kolben ist mit Chlor gefüllt, und der obere kleinere enthält einige Blätter bauschig zusammengewickelter Blattgold. Beide können durch ein Hahnrohr verbunden werden. Man evakuiert den kleinen Kolben mit der Luftpumpe und setzt ihn mit geschlossenem Hahn auf den größeren. Durch Öffnung des letzteren tritt Chlor ein, worauf die Metalle mit lebhaftem Glanze und unter Entwicklung eines braunen Rauchs verbrennen.



Fig. 585.
Antimon in Chlor.



Fig. 586.
Bleichen in Chlor.



Fig. 587.
Flamme in Chlor.

Stärkere Blattmetalle, z. B. Stanniol, Bleifolie oder sogenanntes Rauschgold (ganz dünnes Messingblech) müssen, wenn die Entzündung nicht zu lange auf sich warten lassen soll, etwas vorgewärmt werden. Man schneidet die betreffenden Folien in Streifen von 2—3 cm Breite, hängt sie mittels eines Kupferdrahts an eine breite Korkscheibe, erwärmt sie sehr vorsichtig (hochgehalten) über der Flamme, so daß sie weder schmelzen noch sich mit Oxyd überziehen, und taucht sie dann in den mit Chlor gefüllten Cylinder, worauf die Entzündung in den meisten Fällen sogleich erfolgt (Tafel, Fig. 3).

d) Glühen und Verbrennen von Metalldrähten in Chlor.

Metalldrähte lassen sich unter ähnlichen Erscheinungen in Chlor verbrennen, wie in Sauerstoff. Dünner Messingdraht, Neusilberdraht, Kupferdraht und Eisendraht wird spiralig zusammengewunden, jede Spirale am

unteren Ende mit einem kleinen Bäuschchen Blattgold unwickelt und mit ihrem oberen Ende durch einen Kork gesteckt, welcher in die tubulierten Glasglocken mit Schieferuntersatz (s. oben) paßt. Die Korke sind seitlich ausgeschnitten. Sobald man die Spiralen in das Innere der Glocken taucht, entzündet sich das Blattgold und bringt dadurch die Drahtspirale zum Glühen, auf welche nun das Chlor einwirkt. Der Messingdraht verbrennt unter Funkensprühen, der Neusilberdraht schmilzt zu Tropfen ab, welche auf der Schieferplatte auseinander springen. Die Kupfer- und Eisenspiralen aber kommen nur zum Glühen.

e) Verbrennung von Antimon und Schwefelantimon.

Das Antimon wird im Mörser zerstoßen, so daß die größten Körner höchstens Stecknadelkopfgröße haben; dann wird das Kölbchen (Fig. 585) zur Hälfte damit gefüllt, in der Lampe von außen etwas angewärmt, der Kork in den Hals der tubulierten, mit Chlor gefüllten Glocke gesteckt (wobei man das Kölbchen unter Biegung des Kautschukschlauchs nach unten hält) und nun durch Schütteln das Antimon in die Glocke geschüttet, anfangs in kleinen, nachher in immer größeren Portionen. Die kleinen Stäubchen entzünden sich beim Fallen, die größeren Körner erst unten und hüpfen brennend von der Schiefer- oder Glasplatte in die Höhe. Durch die starke Wärmeentwicklung wird viel des gasförmigen Inhalts samt dem Rauche (Chlorantimon) durch den Ausschnitt des Stöpsels hinausgetrieben; daher gilt hier das, was unter c) gesagt ist. — Schwefelantimon verbrennt (ohne angewärmt zu sein) mit noch viel größerer Heftigkeit, weshalb man nur wenig auf einmal in die Glocke schütten darf.

Die Glocken, sowie die Glas- und Schieferplatten müssen sogleich nach dem Versuche durch Waschen mit Wasser gereinigt werden.

f) Bleichen durch Chlor. Bunte Blumen, feuchte Kattunlappen, feuchtes beschriebenes und bedrucktes Papier werden durch Bindfaden zu einem Strauße vereinigt und in einen mit Chlor gefüllten Cylinder gehängt (Fig. 586). Die Bleichung vollendet sich während der Unterrichtsstunde, und zwar verschwinden die Farben der Blumen und die Schreibschrift, falls sie mit Gallus- oder sogenannter Alizarin- (d. h. Indigo-) Tinte ausgeführt war, vollständig, blaue Anilintinte dagegen nicht, und ebenso widerstehen auch viele von den Farben, welche jetzt zum Kattundrucke benutzt werden, der Einwirkung des Chlors, so daß bedruckte Kattunlappen in der Regel nur teilweise (vielleicht auch gar nicht) gebleicht werden. Druckschrift bleibt unverändert.

g) Verbrennen eines Lichtes in Chlor. Hierzu muß das Chlor kohlenstofffrei sein (s. S. 415, Note und 422). Man entzündet das Licht und taucht es brennend in den mit Chlor gefüllten Cylinder, wobei oben dicke Rußwolken herausquellen (Fig. 587).

§ 73. Verbindung von Kupfer, bezw. Zink mit Chlor.

Zwei tubulierte Retorten (4) mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr. Kupfer- und Zinkspäne. Ein Chlorentwicklungsapparat.

Der Versuch wird in der Retorte vorgenommen (Fig. 588). Der Bauch derselben ist mit Spänen des betreffenden Metalls gefüllt, und durch den Tubulus leitet man mittels einer Glasröhre trockenes Chlorgas ein. Nachdem von aussen hinreichend stark erhitzt wurde, beginnt die Verbindung unter Erglühen der Metallspäne und Abschmelzen des Produkts, welches sich unten in der Retorte sammelt. Der Hals der Retorte ist mit einem Ableitungsrohre verbunden, welches in Kalilauge

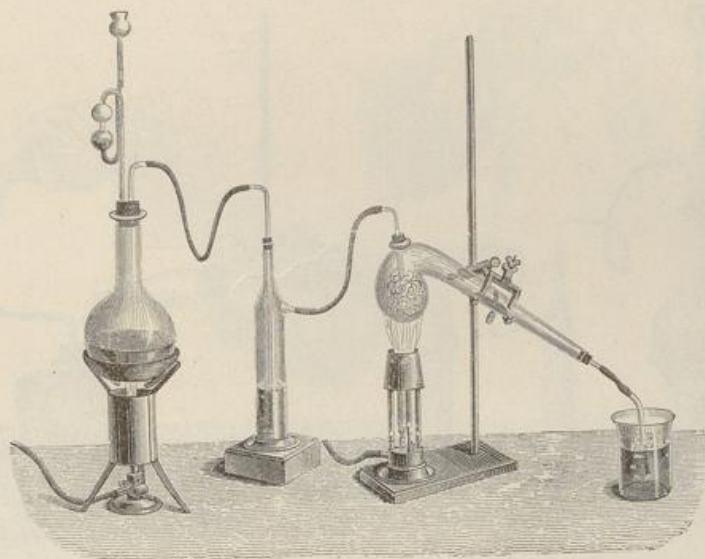


Fig. 588. Verbindung von Kupfer, bezw. Zink mit Chlor.

taucht oder in das Ventilationsrohr des Tisches gesenkt ist. Die geschmolzenen Produkte erstarren nach dem Abkühlen: beim Kupfer zu einer braunen, beim Zink zu einer weissen Masse von Kupferchlorür, bezw. Zinkchlorid; jenes wird an feuchter Luft grün.

§ 74. Verbindung von Zinn, bezw. Blei mit Chlor.

Zwei böhmische Röhren mit Vorstofs etc.; mehrere Porzellanschiffchen. Zinn und Blei. Ein Chlorentwicklungsapparat.

Die Metalle werden klein geschnitten, in Porzellanschiffchen gethan und in eine Verbrennungsröhre geschoben, welche an ihrem hinteren Ende mit einem Vorstofs verbunden ist, dessen Ableitungsrohr in eine Kondensationsvorrichtung geführt wird; aus letzterer geht ein Ableitungsrohr

nach einer Absorptionsflasche mit Kalilauge oder in den Ventilationskanal des Tisches.

Sobald das Zinn etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt ist, verbrennt es mit schön leuchtender Flamme im Chlorstrome (Fig. 589) und kondensiert sich in dem Vorstofsse und in der abgekühlten Vorlage zu einer Flüssigkeit (Zinnchlorid). Will man grössere Mengen davon bereiten, so richtet man zwei oder drei Porzellanschiffchen vor, welche man gleich beim Beginne des Versuchs in die Röhre schiebt; ist alles Zinn verbrannt, so läßt man den Apparat völlig erkalten, zieht den Kautschukschlauch von der Einleitungsröhre ab, ohne indes den Kork des

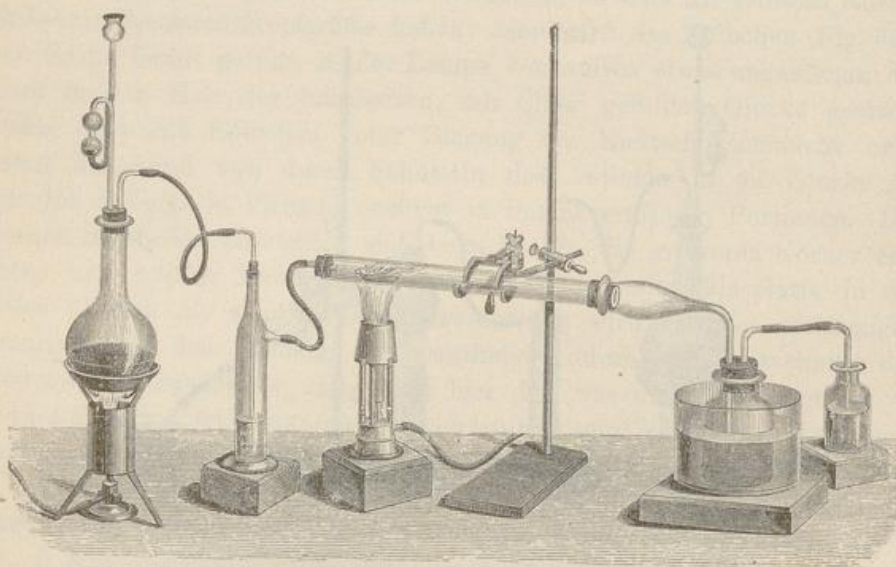


Fig. 589. Verbindung von Zinn, bezw. Blei mit Chlor.

Verbrennungsröhrs zu lüften, und trägt den ganzen Apparat entweder ins Freie oder unter den Abzug, nachdem man beide Ventilationsflammen in demselben angezündet hat. Hier läßt man das etwa im Vorstofsse noch vorhandene flüssige Zinnchlorid in die Vorlage laufen, öffnet den Stöpsel der letzteren, ersetzt ihn sogleich durch einen bereit gehaltenen neuen, bläst mittels eines angelegten frischen Kautschukschlauchs das Rohr nebst Vorstofs vollkommen aus und reinigt beide sofort mit Wasser. Das Zinnchlorid bringt man dann in ein mit Glasklappe versehenes Standgefäß. Zuvörderst aber benutzt man es, um seine große Flüchtigkeit zu zeigen, zu folgenden Versuchen: einige Tropfen davon werden in eine Krystallisationsschale gegossen und diese dann mit einem Papiere bedeckt stehen gelassen (Fig. 590). Ferner gießt man etwas in einen

Halbliterkolben mit engem Halse und läßt diesen ebenfalls stehen (Fig. 591). Das flüssige Chlorid geht durch Wasseranziehung in gewässertes krystallinisches Zinnchlorid über, welches sich in der Krystallisationsschale nach einiger Zeit als erstarre Masse am Boden anhaftend befindet. Der Kolben dagegen hat sich nach 24 Stunden nahe an seiner Mündung durch eine krystallinische Schicht verschlossen, während die Substanz in ihm noch zum größten Teile flüssig geblieben ist. Dafs der gasförmige Inhalt zum Teil aus Dampf von Zinnchlorid besteht, zeigt man, indem man die krystallinische Scheidewand mit einem Glasröhrchen durchstößt und feuchte Luft einbläst, wodurch sich sogleich der ganze

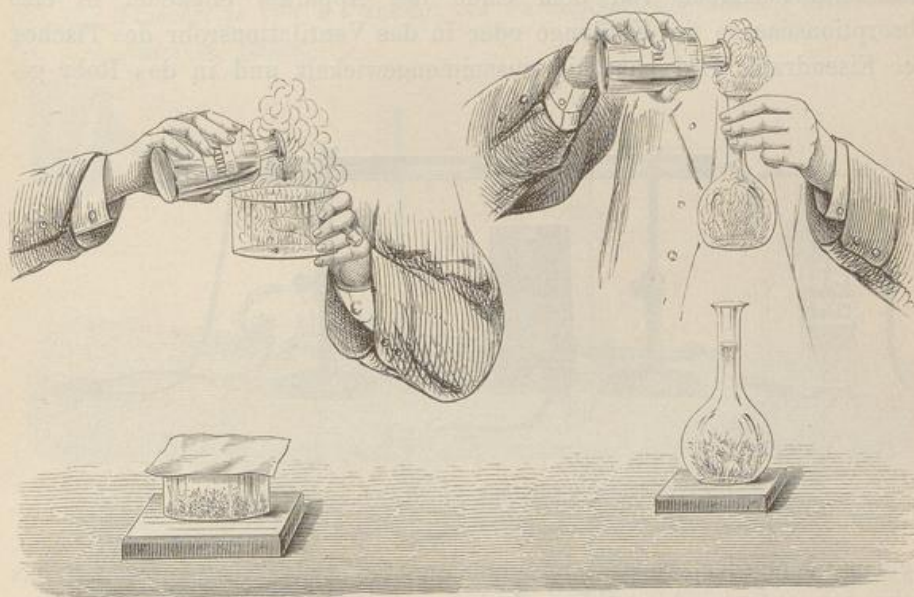


Fig. 590.

Flüchtigkeit und Wasserverbindung des Chlorzinn.

Fig. 591.

Kolben wieder mit dickem Rauche von gewässertem Zinnchlorid füllt. Dieses setzt sich zu Boden, der Gasinhalt klärt sich abermals, das Loch in der Scheidewand wächst wieder zu u. s. f. (Dafs die Bildung des Rauchs und die Entstehung der Krystalle in der That auf Verbindung des flüssigen Zinnchlorids mit Wasser beruht, zeigt man, indem man mittels einer kleinen Pipette Wasser in einige Kubikcentimeter flüssiges Zinnchlorid tropfen läßt, wodurch man, sobald das richtige Verhältnis erreicht ist, unter Umschwenken die ganze Mischung zum Erstarren bringt.)

Auch das Blei, wenn es im Schiffchen über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, verbindet sich direkt mit Chlor zu Chlorblei, welches zum

Teil im Rohre stromabwärts und im Vorstosse sublimiert, zum Teil aber auch im Schiffchen als eine geschmolzene, beim Abkühlen erstarrende, weisse Verbindung zurückbleibt.

§ 75. Verbindung von Eisen, bezw. Aluminium mit Chlor.

Eine böhmische Röhre mit Kugelvorlage. Eisendraht. Ein Chlorentwickelungsapparat.

a) Eisen. Hierzu kann man bei kleineren Mengen ein einfaches böhmisches Rohr nehmen, bei grösseren Mengen aber verbindet man dasselbe mit einer Kugelvorlage (Fig. 592); in beiden Fällen geht ein Gasableitungsschlauch von dem Ende des Apparats entweder in eine Absorptionsflasche mit Kalilauge oder in das Ventilationsrohr des Tisches. Der Eisendraht wird bauschig zusammengewickelt und in das Rohr ge-

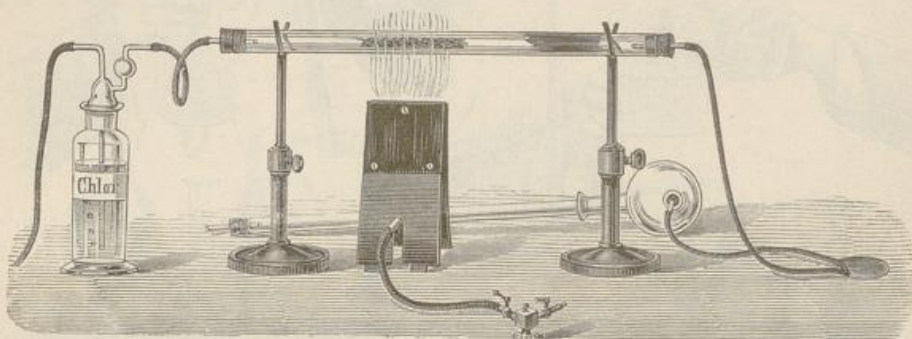


Fig. 592. Verbindung von Eisen mit Chlor.

schoben, dann der Apparat zusammengesetzt, Chlor eingeleitet und das Rohr von aussen erhitzt. Das flüchtige Eisenchlorid bildet dicht neben der erhitzten Stelle einen braunen Rauch, welcher zu stahlgrauen Krystallflittern sublimiert. Damit diese sich nicht im Innern des Eisendrahtbauschs festsetzen und den Durchgang des Chlors hemmen, muß man das Rohr, soweit der Eisendraht reicht, erhitzen, wozu man bei grösseren Mengen am besten die Röhrenheizlampe nimmt. Auch beachte man, daß die Ableitungsschläuche nicht durch fortgerissene Eisenchloridkrystalle verstopft werden. Es ist gut, den Schlauch von Zeit zu Zeit zu wechseln, um ihn durch Ausspülen wieder zu reinigen. Das sublimierte Eisenchlorid zieht aus der Luft bald Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer gelblichen Flüssigkeit.

b) Aluminium. Derselbe Apparat kann zur Darstellung von Chloraluminium dienen. Man schneidet ein dünnes Aluminiumblech in schmale Streifen, biegt diese zu einem Bündel zusammen und schiebt sie in die

Mitte des Rohrs ein; darauf erhitzt man die Glasröhre von außen stark und leitet Chlor ein. Das Aluminium kommt zum Glühen und verbrennt unter Auftreten blendend leuchtender Flämmchen, wobei sich ein gelblich weißer Rauch von Chloraluminium zum kleineren Teile im Rohre, zum größeren Teile in der Vorlage ansammelt. Man bewahrt dasselbe in einem gut zu verstopfenden Gefäße, vor Feuchtigkeit geschützt, zu einem späteren Versuche auf.

§ 76. Verbindung von Magnesium, bezw. Natrium mit Chlor.

Ein weites, 20—25 cm langes Bürettenrohr; ein Ballon, eine Flasche, je von 2 l Inhalt; ein Verbrennungslöffelchen. Magnesium, Natrium, Chlor.

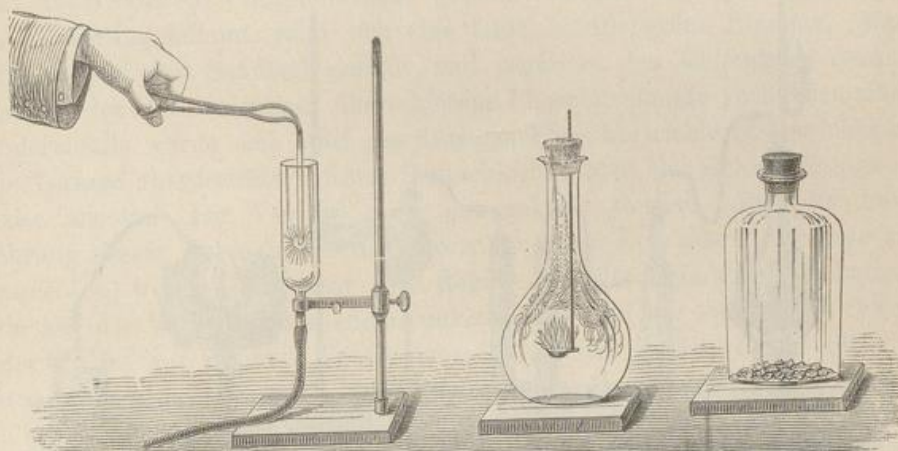


Fig. 593.

Verbindung von Magnesium mit Chlor.

Fig. 594.

Verbindung von Kalium, bezw. Natrium mit Chlor.

Fig. 595.

a) Zur Verbrennung des Magnesiums in Chlor benutzt man ein 4—5 cm weites, 20—25 cm langes, unten zu einer engen Röhre ausgezogenes Glasrohr (ein weites, zur Hälfte abgesprengtes Bürettenrohr). Das Chlor wird von unten her langsam eingeleitet, und nachdem sich der Cylinder über die Hälfte gefüllt hat, das brennende Magnesium eingetaucht (Fig. 593). Das Produkt ist hierbei mit Magnesia gemischt; will man reines Chlormagnesium haben, so muß man einen Chlorstrom durch ein Rohr leiten, in welchem Magnesium zum Glühen gebracht wird wie bei dem Versuche mit Blei.

b) Daß Natrium in Chlorgas mit schön leuchtender Flamme brennt, zeigt man in derselben Weise, wie beim Verbrennen von Phosphor und Arsen in Sauerstoff, nämlich durch Erhitzen des Metalls im Ver-

brennungslöffelchen und Eintauchen in einen mit Chlor gefüllten Ballon (Fig. 594). Der aufsteigende Rauch (Chlornatrium) ist hier anfangs weiß, wird aber bald durch Eisenchlorid (vom Löffel) gebräunt. Reines Chlornatrium erhält man, wenn man in eine mit Chlor gefüllte Flasche dünne Natriumscheibchen bringt, die Flasche zustöpselt und mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen läßt (Fig. 595). Das Chlor verschwindet allmählich, und ein jedes Scheibchen zeigt sich nachher mit einer weißen, krystallinischen Haut von Chlornatrium bedeckt, welches man sorgfältig abschabt, in Wasser löst und auf seine Eigenschaften prüft. Das noch unangegriffene Metall beseitigt man sogleich durch Verbrennen oder durch Auflösen in Alkohol und Weggießen.

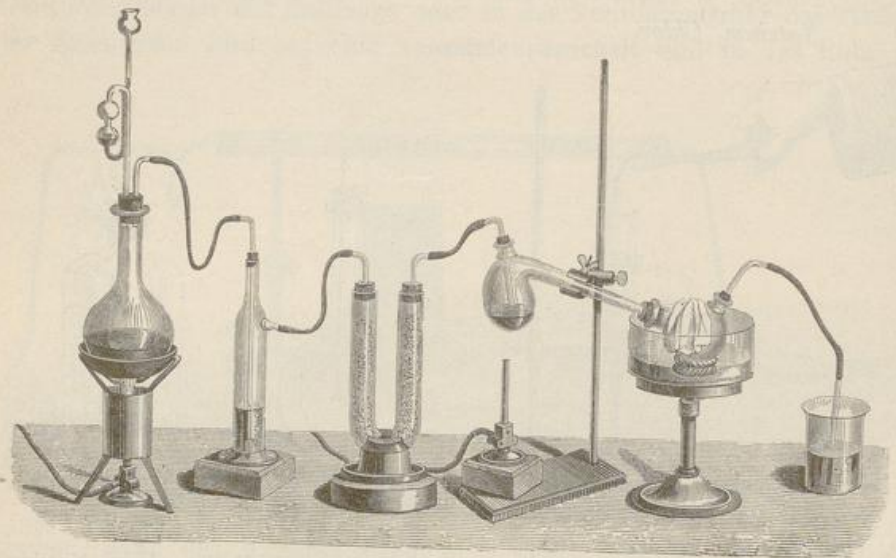


Fig. 596. Darstellung von Chlorschwefel, bezw. Chlorphosphor.

§ 77. Verbindung von Schwefel, bezw. Phosphor mit Chlor.

Zwei tubulierte Retorten (4) mit Kugelvorlage, Gasableitungsrohr und Absorptionsgefäß. Ein Chlorentwicklungsapparat nebst Trockenflasche. Schwefel; Phosphor.

a) Chlorschwefel (Schwefelchlorür, S_2Cl_2). Etwa 50 g Schwefelblumen werden in eine tubulierte Retorte gebracht, der Kork mit Gaszuleitungsrohr aufgesetzt (die Röhre muß bis dicht auf den Schwefel reichen), die Retorte mit der Vorlage verbunden, in den Halter geschraubt, überhaupt der ganze Apparat so zusammengestellt, wie es Figur 596 zeigt. Nachdem man denselben auf seine Dichtheit geprüft hat, setzt man die Chlorentwicklung in Gang. Man kann die Retorte anfangs gelinde erwärmen, doch ist dies kaum nötig, da das Chlor schon in der Kälte auf

den Schwefel einwirkt und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sich mit demselben zu Schwefelchlorür verbindet. In die gut gekühlte Vorlage destilliert braungelbes Schwefelchlorür über. Das Gasableitungsrohr wird durch verdünnte Kalilauge gesperrt oder in das Ventilationsrohr des Tisches gehängt. — Da das Schwefelchlorür an der Luft stark raucht, nehme man den Apparat an einem Orte auseinander, wo der Rauch nicht belästigt (s. oben bei Zinnchlorid).

b) Chlorphosphor. Das Phosphortrichlorid, PCl_3 , entsteht, wenn man Chlor in langsamem Strome auf überschüssigen Phosphor einwirken läßt. Man benutzt hierzu einen ganz ebenso zusammengesetzten Apparat, wie zur Darstellung des Chlorschwefels, nur setze man die Retorte in ein auf einem Dreifuße stehendes Sandbad. In die Retorte werden einige gut abgetrocknete Phosphorstücke gethan. Sobald das Chlor mit diesen in Berührung kommt, zeigt sich eine fahle, bläulichgrüne Flamme. Man erhitze nun das Sandbad gelinde und reguliere den Chlorstrom derart, daß in der Retorte immer überschüssige Phosphordämpfe vorhanden sind, anderenfalls würde sich statt des flüssigen Phosphortrichlorids, welches in die Vorlage überdestilliert, festes Pentachlorid bilden, das sich im Retortenhalse ansetzt. Die Vorlage muß gut gekühlt werden. Für die Ausführung dieser Versuche ist die Anwendung des KIPP'schen Apparats zu empfehlen, welcher eine sehr gute Regulierung des Chlorstroms gestattet. Die aus der Vorlage abziehenden unkondensierten Gase müssen absorbiert oder in das gut ziehende Ventilationsrohr geleitet werden, da sie für die Atmungsorgane äußerst belästigend sind. — Das feste Phosphorpentachlorid entsteht, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Phosphor oder durch nachträgliche Behandlung von flüssigem Trichlorid mit Chlor.

§ 78. Verbindung von Antimon, bzw. Arsen mit Chlor.

Zwei böhmische Röhren mit Vorstofs und Kondensationsvorrichtung, mehrere Porzellanschiffchen, ein Chlorentwicklungsapparat. Antimon, Arsen.

a) Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid, Sb_2Cl_3 und Sb_2Cl_5 . Ein oder zwei Porzellanschiffchen werden mit gröblich gepulvertem Antimon gefüllt und in das böhmische Rohr gebracht, dieses mit dem Vorstofse verbunden und der Apparat so zusammengestellt, wie Figur 589 (S. 430) zeigt. Man erhitze nun das Rohr an der Stelle, wo das erste Porzellanschiffchen steht, sehr stark und leite Chlor darüber. Die Verbindung erfolgt mit Flamme. Je nach den relativen Mengen beider Reagentien bildet sich entweder Trichlorid oder Pentachlorid. Ist der Chlorstrom rasch, so daß die ganze Oberfläche des erhitzten Antimons

von einer Flamme bedeckt ist, so bildet sich vorwiegend das Pentachlorid, welches flüssig ist und in die Vorlage überdestilliert; bei langsamem Chlorstrom aber entsteht meist Trichlorid, welches sich als fester Körper schon im Rohre teilweise kondensiert. Auch hier Sorge man für Beseitigung etwa unkondensierter Dämpfe und beachte in Bezug auf das Auseinandernehmen des Apparats das oben beim Zinnchlorid Gesagte.

b) Arsenrichlorid, As_2Cl_3 . Zur Darstellung dieser Verbindung kann man sich desselben Apparats bedienen; nur ist hier, weil das Arsenchlorid äußerst giftig ist, unbedingt die Vorlage noch mit einem Abzugsrohre zu verbinden, durch welches die etwa nicht kondensierten Dämpfe sicher abgeleitet werden. Auch wäre es wohl zu empfehlen, den ganzen Apparat (wenn man den Versuch überhaupt in der Klasse ausführen will) unter den Abzug zu stellen, nachdem man die Essen desselben gut geheizt hat. Das Schiffchen wird mit Arsen beschickt, die Röhren von außen erhitzt und Chlor eingeleitet. Die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung, und das Kondensationsprodukt bildet eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche in einem gutschliessenden Glase aufzubewahren ist. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet, wie alle vorhergehenden Chloride, an feuchter Luft sogleich einen weissen Rauch, vor dessen Einatmung man sich sorgfältig zu hüten hat.

§ 79. Wasserstoff und Chlor; Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

Ein Wasserstoffgasometer oder ein Wasserstoffentwicklungsapparat, ein grosser Ballon (mit Chlor gefüllt), eine unten umgebogene, ausgezogene Glasröhre (Fig. 597). Oder: ein Apparat zur kontinuierlichen Salzsäurebildung durch Verbrennung von Wasserstoff in Chlor oder umgekehrt (Fig. 599), dazu eine dreihalsige Flasche mit Sicherheitsrohr, ein Kipp'scher Apparat zur Chlorentwicklung.

Im kleinen zeigt man die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, indem man eine am Ende ausgezogene Glasröhre durch Kautschukschlauch mit einem Wasserstoffgasometer oder einem Wasserstoffentwicklungsapparat verbindet, den ausströmenden Wasserstoff in der Luft anzündet, die Flamme durch Drehen des Hahns so reguliert, dass sie etwa 2 cm hoch ist, und das Rohr dann brennend in ein grosses mit Chlor gefülltes Gefäss taucht (Fig. 597). Das Gas brennt im Chlor weiter; doch ändert sich die Farbe der Flamme aus blafsblau in leuchtend blaugrün. Dabei treten aus der Mündung des Gefässes unter dem Deckel reichliche Wolken von Salzsäurenebeln hervor, entstanden durch Anziehung der Luft-

feuchtigkeit. Man wird daher den Versuch unter dem Abzug ausführen. Sobald die Flamme anfängt unsicher zu brennen, drehe man den Hahn zu, hebe die Glasröhre heraus, bedecke die Öffnung mit der Hand und kehre die Flasche in einer großen Krystallisationsschale mit kaltem Wasser um, welches in die Höhe steigt und das Gefäß zum Teil ausfüllt. Man schüttele einige Male und setze etwas blaue Lackmuslösung zu, welche sofort rot wird.

Größere Mengen von Chlorwasserstoffgas lassen sich mit dem in Fig. 599 dargestellten Apparate bereiten. Es gehören dazu zwei (KIPP'sche) Gasentwicklungsapparate; der eine für Wasserstoff, der andere für Chlor. (Statt des in Fig. 599 abgebildeten, durch heißes Wasser zu erwärmenden

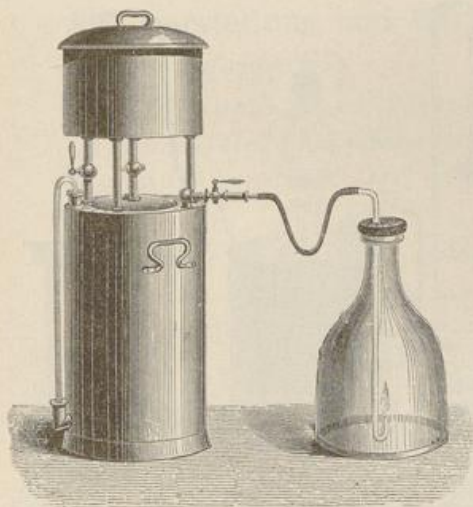


Fig. 597. Verbrennen von Wasserstoff in Chlor.

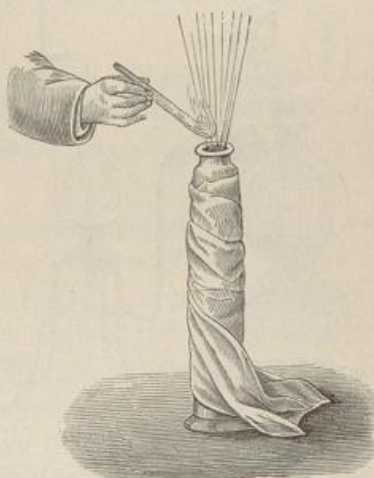


Fig. 598. Chlorknallgas.

Chlorentwicklungsapparats wird man jetzt mit Vorteil den WINKLER'schen Apparat, S. 421, Fig. 581 anwenden, mit dem sich der Chlorstrom außerordentlich leicht regulieren läßt.) Die Verbrennung erfolgt in einem bauchigen Glasgefäße, welches einige Ähnlichkeit mit dem Apparate hat, der zur Erzeugung umgekehrter Flammen dient (S. 358). Die untere Öffnung ist mit einem Korke verschlossen, in welchen eine sogenannte HOFMANN'sche Röhre, wie sie zur Konstruktion von Waschflaschen benutzt wird (Fig. 240, *E*) eingesetzt ist; das lange Rohr ist abgesprengt, so daß es nur etwas aus dem weiten Rohre hervorragt. Man nimmt das Glasgefäß ab, leitet den Wasserstoff durch die innere Röhre und entzündet ihn; hierauf setzt man das Glasgefäß wieder auf und öffnet sogleich den Hahn des Chlorapparats, um einen raschen Chlorstrom eintreten zu lassen und die Luft dadurch zu verdrängen. Man hat zu diesem Behufe darauf zu

achten, daß vor Beginn des Versuchs die mittlere Kugel des Chlorapparats ganz mit Chlor gefüllt ist, damit nachher beim Aufdrehen des Hahns eine genügende Menge von Chlor vorhanden ist, sonst verlöscht die Flamme leicht. Es brennt nun der Wasserstoff in Chlor mit leuchtender grünblauer Flamme, und das Verbrennungsprodukt (HCl) geht durch den Kautschukschlauch in die Woulfe'sche Flasche, wo es von dem Wasser sogleich absorbiert wird; das überschüssige Gas entweicht durch den zweiten Tubulus und muß, da es Chlor enthält, in eine Absorptionsflüssigkeit (verdünnte Kalilauge) eingeleitet werden, doch läßt man das Gasableitungsrohr nicht tief in diese eintauchen. Bei diesem Versuche

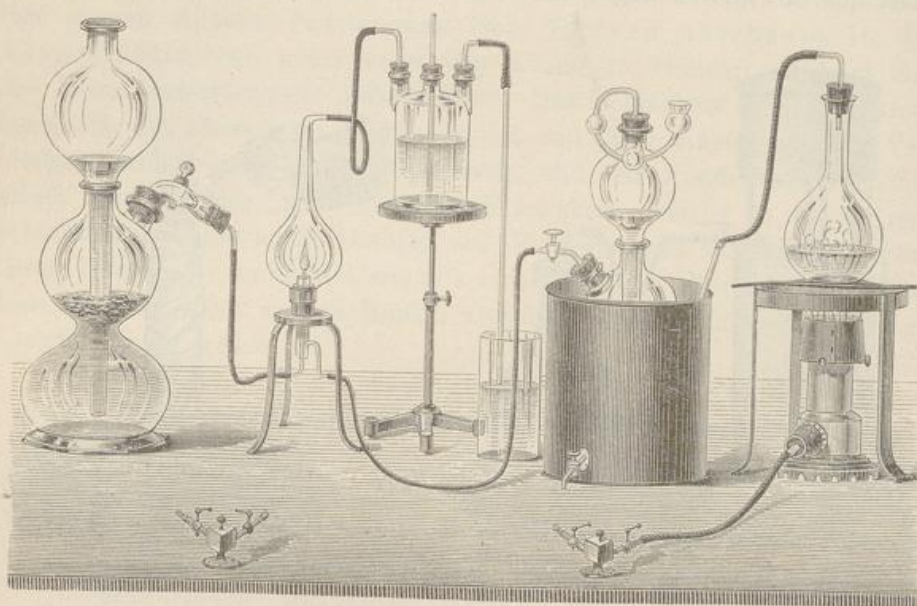


Fig. 599. Direkte Synthese der Salzsäure.

läßt sich ebenfalls das Phänomen der umgekehrten Flammen zeigen, indem man den Chlorstrom mäsigt und zugleich den Wasserstoffstrom verstärkt, wodurch die Flamme von dem engeren Rohre nach dem weiteren wandelt. Doch verlöscht sie hierbei in den meisten Fällen, wenn der Apparat in der Weise arrangiert ist, wie es die Figur zeigt, weil der sehr viel leichtere Wasserstoff aus dem engeren Rohre mit viel größerer Geschwindigkeit aufsteigt als das Chlor aus dem weitem, so daß eine genügende Mischung beider Gase meist nicht eintritt. (Man hüte sich vor einer Berührung der austretenden Gase mit einer Flamme oder vor einer Bestrahlung des Apparats durch direktes Sonnenlicht; s. den folgenden Paragraph.) Will man Chlor in Wasserstoff verbrennen, so verbindet

man die beiden Brennröhren in umgekehrter Weise, d. h. die weitere mit dem Wasserstoff- und die engere mit dem Chlorapparat. Man nimmt das bauchige Glasgefäß von dem Korke, entzündet den aus der weiten Röhre ausströmenden Wasserstoff, dreht den Hahn des Chlorapparats auf (wobei nicht selten eine kleine, aber ungefährliche Explosion eintritt, weil leicht etwas Wasserstoff in das andere Glasrohr diffundiert) und setzt dann das Glasgefäß wieder auf den Kork. Der Wasserstoff brennt noch eine kurze Zeit fort auf Kosten des in dem Glase enthaltenen Sauerstoffs, verlischt aber dann, und nun brennt das Chlor im Wasserstoff ruhig weiter. — Um die Glasröhren vor dem Springen zu schützen, umgibt man sie mit Hüllen von dünnem Platinblech.

§ 80. Darstellung und Explosion von Chlorknallgas.

- a) *Ein Fußcylinder.*
- b) *Ein Apparat zur Darstellung von Chlorknallgas nach Rosenfeld. Ein dünnwandiges Glaskölbchen (50—100 ccm), eine Pappkappe mit Öse, ein mehrere Meter langer Stab mit Haken.*
- c) *Mehrere dünnwandige Glaskugeln mit ausgezogenen Spitzen, ein Fußcylinder zur Erzeugung des Schwefelkohlenstofflichts (hierzu ein Apparat zur Entwicklung von Stickoxyd, s. w. u. im IV. Abschnitt § 191, Stickoxyd), eine Krystallisationsschale, ein starkes Drahtnetz.*

Chlorknallgas besteht aus gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff. Es kann im Dunkeln und im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt werden, ohne sich zu entzünden, explodiert aber im direkten Sonnenlichte, Magnesiumlichte, sowie im Lichte der Schwefelkohlenstofflamme (in Stickoxyd) und beim Entzünden. Der Versuch kann deshalb auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

a) *Explosion durch Entzündung.* Man füllt zuerst den Fußcylinder in der pneumatischen Wanne zur Hälfte mit Wasserstoff und dann ganz mit Chlor, indem man einen raschen Chlorstrom eintreten läßt. Sobald die ersten Blasen unten austreten, schließt man den Chlorstrom ab und stößt den Cylinder sogleich zu. Man umwickelt ihn dann mit einem Tuche und entzündet das Gas nach Hinwegnahme des Stöpsels (Fig. 598). Der Knall ist ein äußerst intensiver, und wer dergleichen nicht liebt, der nehme einen kleinen Cylinder und arbeite nur mit geringen Mengen (100 ccm); eine Gefahr für den Experimentator aber, wenn der Versuch in der vorgeschriebenen Weise ausgeführt wird, ist nicht vorhanden, nur hüte man sich, den Versuch auszuführen, wenn das Sonnenlicht auf den Experimentiertisch scheint.

b) Explosion im Sonnenlichte. Man füllt ein dünnwandiges Kölbchen mit Chlorknallgas, was am besten in der Weise geschieht, daß man letzteres zuerst in einer Blase ansammelt und dann in das Kölbchen drückt. (Die Blase ist dieselbe, welche zur Bereitung des gewöhnlichen Knallgases dient, und auch die Füllung wird mit demselben Apparate vorgenommen [s. o. S. 350], nur mit dem Unterschiede, daß man gleiche Masse Chlor und Wasserstoff in die Blase füllt. Das Wasser in dem Gefäße, worin das Chlor abgemessen wird, muß warm sein.) Man verschließt dann das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Korke, welcher ein langes, bis auf den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr und

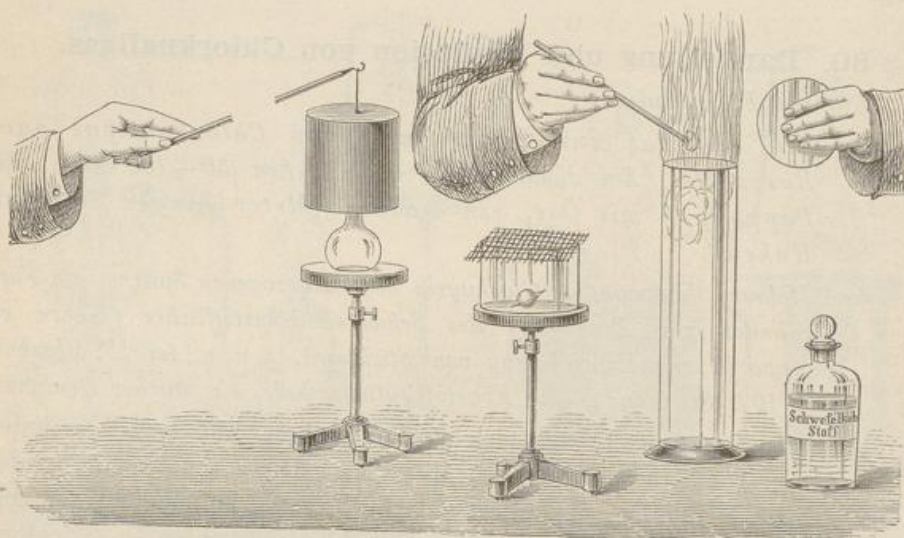


Fig. 600.

Fig. 601.

Fig. 602

Explosion von Knallgas im Lichte.

ein kurzes, unter dem Korke endigendes Gasableitungsrohr hat (wie bei den Waschflaschen, der Spritzflasche etc.), verbindet das Gaseinleitungsrohr mittels Kautschukschlauch mit dem Ansatzrohre der Blase, öffnet den Hahn der letzteren und drückt das Chlorknallgas rasch in das Kölbchen, bis man annehmen kann, daß alle Luft verdrängt ist; hierauf schließt man den Hahn der Blase, entfernt den Kork mit der Gaseinleitungsrichtung und verstößelt das Kölbchen mit einem anderen Korke dicht. In dieser Weise lassen sich mehrere Kölbchen hintereinander füllen. Um das darin enthaltene Gasgemenge durch Sonnenlicht zur Explosion zu bringen, setzt man das Fläschchen auf den Tisch, bedeckt es mit der Pappkappe, trägt es ins Freie an eine vom Sonnenlichte beschienene Stelle und hebt aus der Entfernung mittels eines langen Stabs die

Pappkappe ab (Fig. 600). Der Erfolg ist aber auch ebenso sicher, wenn man das Kölbchen aus dem Schatten in weitem Bogen in das Sonnenlicht hinaus wirft, wo es dann, indem es die Schattengrenze überschreitet, zerspringt. In beiden Fällen kann man der Vorsicht halber das Gesicht durch Vorhalten eines Schirms schützen; doch ist bei der großen Entfernung in der That wenig Gefahr vorhanden.

c) Explosion durch Magnesiumlicht oder durch die Schwefelkohlenstoff-Stickoxydflamme. Zu diesem Versuche kann man nur kleine, ganz dünnwandige Glaskugeln nehmen, die man sich selbst aus Glasröhren bläst (S. 130). Die Glasröhrenenden werden zu feinen Spitzen ausgezogen und abgebrochen. Man verbindet mehrere solcher Kügelchen mittels enger Kautschukschläuche zu einer Reihe und das letzte mit der Knallgasblase, in welcher noch genügender Vorrat vorhanden sein muß, um alle reichlich zu füllen. Dann drückt man das Knallgas rasch hindurch, dreht den Hahn zu und verschließt das letzte Ausströmungsrohr mit dem Finger. Hierauf macht man sich aus weichem Wachs kleine Pfröpfchen, drückt einen davon auf das Ausströmungsrohr der letzten Kugel, läßt vom Assistenten das Schlauchstück, welches diese mit der vorletzten verbindet, fest zudrücken, zieht die Kugel heraus, verschließt schnell das andere Ende derselben mit einem Wachspfröpfchen, zieht den Kautschukschlauch von der nunmehr letzten Kugel ab etc. Eine solche Kugel wird

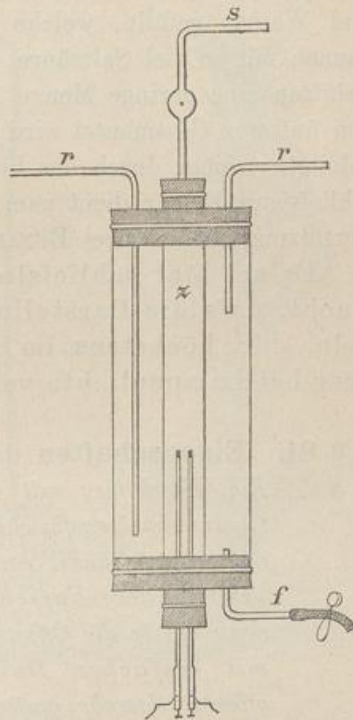


Fig. 603.

nun in ein Glasgefäß gelegt (Krystallisationsschale) und dieses oben mit einem Drahtnetze bedeckt (Fig. 601). Hierauf erzeugt man dicht neben dem Gefäße eine der genannten Flammen, indem man entweder ein Stück brennendes Magnesiumband daneben hält oder Magnesiumstaub aus einem Glasröhrchen in eine Flamme bläst oder auch ein Gemenge von Stickoxyd mit Schwefelkohlenstoffdampf (s. weiter unten § 191) anbrennt (Fig. 602). Auch hierbei ist keine Gefahr zu befürchten, wenn nur die Glaskügelchen dünnwandig genug sind; doch ist es immerhin geraten, das Gesicht durch Vorhalten einer starken Glasplatte oder eines Drahtnetzes zu schützen.

Das zu diesen Versuchen nötige Chlorknallgas läßt sich auch bequem auf elektrolytischem Wege darstellen, wozu ein von MAX ROSENFELD* beschriebener Apparat geeignet ist. Als Zersetzungsgefäß dient ein oben und unten mit Kautschukstöpsel verschlossenes, 18 mm weites und 17 cm hohes Glasrohr, in welches von unten her zwei als Elektroden dienende Kohlenstäbchen hineinragen. Es ist von einem 4,5 cm weiten Glasrohr umgeben, durch dessen oberen und unteren Verschluss drei gebogene Glasröhren eingeführt sind. Das Zersetzungsrohr *z* wird zu drei Vierteln mit einer Mischung aus gleichem Volumen Salzsäure und Wasser gefüllt, welche in der Hitze mit Kochsalz gesättigt und danach mit so viel Salzsäure versetzt wurde, daß bei dem nachfolgenden Erhitzen eine geringe Menge festen Kochsalzes ausgeschieden bleibt. In den äußeren Glasmantel wird durch das längere Rohr *r* Wasserdampf eingeleitet, welcher durch das kürzere oben entweicht. Das mit Hahn verschließbare Rohr *f* dient zum Ablassen des kondensierten Wassers. Zur Zersetzung dienen zwei BUNSEN'sche Elemente.

Es sei hier schließlicly nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß die Darstellung des Chlorknallgases nur im Dunkeln, d. h. höchstens im zerstreuten Tageslichte, noch besser aber bei Lampenlichte vorgenommen werden darf.

§ 81. Eigenschaften der Salzsäure.

Ein Literkolben mit Gasableitungs- und Sicherheitsrohr oder eine Gasentwicklungsflasche nach Thiele (S. 190); eine Waschflasche mit Schwefelsäure, ein Absorptionsturm mit Chlorcalcium, ein möglichst hoher Fußcylinder mit GaseinleitungsVorrichtung, dazu ein in die Öffnung desselben passender, gut schließender Kork mit einfacher Durchbohrung, durch welche ein beiderseits offenes Glasrohr gesteckt ist, das nach innen halb in den Cylinder hinein und nach außen etwa 4 cm herausragt; eine große Krystallisationsschale.

Um die Eigenschaften des Salzsäuregases zu zeigen, bereitet man sich dasselbe durch Erhitzen roher, konzentrierter, rauchender Salzsäure, indem man dieselbe entweder in einem Literkolben mit Gasableitungsrohr erhitzt oder in einem Gasentwicklungsapparat nach THIELE (S. 190) mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei man wie dort angegeben ist verfährt. In beiden Fällen leitet man das HCl-Gas erst durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und dann durch einen mit Chlorcalcium gefüllten Absorptionsturm. Hierbei läßt sich beobachten, daß

* Chem. Centr.-Blatt 1887, S. 685.

das reine Salzsäuregas farblos, unsichtbar und trocken ist, indem der Cylinder (der natürlich innen nicht feucht sein darf) vollkommen leer erscheint. Ferner zeigt sich, sowie man das Gas aus dem Ausströmungsröhre in die Luft treten läßt, das Auftreten dicker Nebel, herrührend von der Bildung wässriger Salzsäure (durch Absorption des atmosphärischen Wasserdampfs), welche in Form zahlloser kleiner Tröpfchen eine Nebelwolke bildet.

Das hohe spezifische Gewicht und das Verlöschen der Flamme läßt sich in ähnlicher Weise darthun, wie bei der Kohlensäure, ebenso die

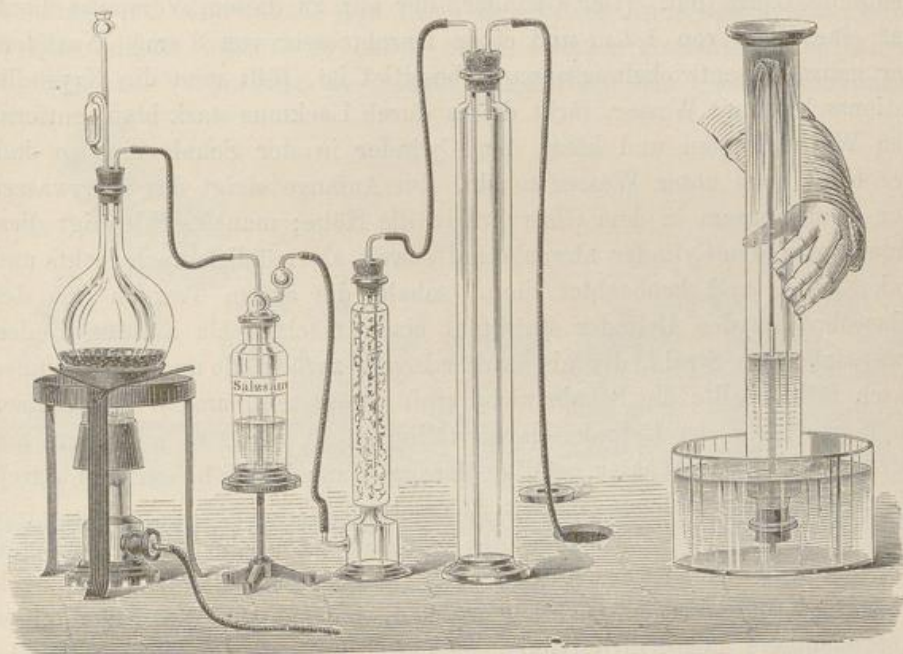


Fig. 604.
Eigenschaften der Salzsäure.

Fig. 605.

Absorption durch Wasser. Da letztere aber viel bedeutender ist, als bei der Kohlensäure, so eignet sie sich zur Ausführung eines sehr effektvollen Versuchs. Man fülle einen möglichst hohen Fußcylinder (Fig. 604) mit Chlorwasserstoffgas, indem man das letztere so lange einleitet, daß man völlig überzeugt sein kann, die Luft sei möglichst daraus vertrieben, dann lüfte man, während die Gasentwicklung in unvermindertem Maße fortgesetzt wird, den Kork ein wenig, schiebe unter ihn eine aufgeschnittene Glasplatte, so daß diese die Öffnung des Cylinders bedeckt, lasse den Cylinder samt der Platte durch einen Assistenten festhalten, ziehe das Rohr langsam heraus und schiebe sogleich die Glasplatte völlig über die Öffnung. Hierauf setze man rasch den für den hohen

Fufscylinder bestimmten durchbohrten, mit langem Glasrohre versehenen Kork auf und stöpsle das äußere Ende der Röhre zunächst mit Wachs zu. Bei diesen Arbeiten wird man etwas von den Salzsäuredämpfen belästigt. Um hierdurch nicht in der Ausführung des Versuchs gestört zu werden, muß man darauf vorbereitet sein und sämtliche Arbeiten, die hierzu nötig sind, mit dem Assistenten vorher mit leeren Apparaten gut einexerziert haben. Übrigens kann man durch einen anderen Assistenten mittels eines Pappdeckels die Dämpfe während des Herausziehens der Glasröhre wegfächeln lassen; doch ist dies nur nötig, wenn der Cylinder eine bedeutende Länge hat. (Der Cylinder, der mir zu diesem Versuche dient, hat eine Höhe von 1,2 m und einen Durchmesser von 8 cm.) Nachdem der ganze Gasentwicklungsapparat beseitigt ist, füllt man die Krystallisationsschale mit Wasser, färbt dieses durch Lackmus stark blau, entfernt den Wachspfropfen und kehrt den Cylinder in der Schale um, so daß der Kork noch unter Wasser taucht. Im Anfange steigt das Sperrwasser nur sehr langsam in dem Glasrohre in die Höhe; man beschleunigt dies, indem man den Cylinder abwechselnd soweit als möglich nach rechts und links neigt, und beobachtet dann, sobald die ersten Tropfen aus der Glasröhre in den Cylinder eintreten, einen mächtig bis an den Boden aufspringenden Strahl, der als starker Regen zurückfällt und den Cylinder rasch füllt. Sollte die Schale nicht groß genug sein, um so viel Wasser zu fassen, daß der Cylinder davon völlig gefüllt wird, so muß man ein oder mehrere mit Wasser gefüllte Messuren zur Hand haben, um durch Nachgießen das fehlende Wasser zu ersetzen.

Daß bei der Absorption des Salzsäuregases durch Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet, kann man nach CHRISTOMANOS* deutlich sichtbar machen, indem man die Kugel eines Thermometers mit Filtrierpapier umwickelt, dieses in Wasser taucht und dann in eine mit Salzsäuregas gefüllte Flasche senkt, wobei das Quecksilber bis auf 70° steigt. Um die Wärmeentwicklung auf weitere Entfernung hin sichtbar zu machen, befestigt man in einem Korbe eine Glasröhre, an deren Ende man eine Kugel von etwa 1—1,5 cm Durchmesser geblasen hat, füllt diese mit Äther, umwickelt sie von außen, wie die des Thermometers, mit Filtrierpapier, taucht sie in Wasser und setzt den Kork in eine mit Salzsäuregas gefüllte Kochflasche. Nach kurzer Zeit kommt der Äther zum Sieden, und seine Dämpfe lassen sich oben entzünden (Ätherthermometer nach FARADAY und HOFMANN). Die Flamme wird eine Zeitlang immer größer, nimmt dann wieder ab, bis sie sich zuletzt ganz in die Röhre zurückzieht und verlöscht.

* *Chem. Centr.-Blatt* 1877, S. 770.

In kleinerem Mafsstabe läßt sich die vollständige Absorption des HCl-Gases durch Wasser in folgender Weise zeigen. Ein 10—15 mm weites und 20—30 cm langes Glasrohr wird an beiden Enden zu einer offenen Spitze ausgezogen und die eine durch ein kurzes, dicht schließendes Kautschukrohr mit einem 80 cm langen, 2—3 mm weiten Glasrohr verbunden, welches an seinem oberen Ende knieförmig umgebogen ist. In dieses wird durch Vermittelung eines kurzen Kautschukrohrs mit Quetschhahn das getrocknete HCl-Gas (frei von Luft) eingeleitet, bis man annehmen kann, daß alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Man taucht nun rasch das untere Ende der weiten Röhre in Quecksilber, welches in einem unterstehenden Becherglase enthalten ist, löst die Verbindung des langen Rohrs mit dem Gasentwicklungs-

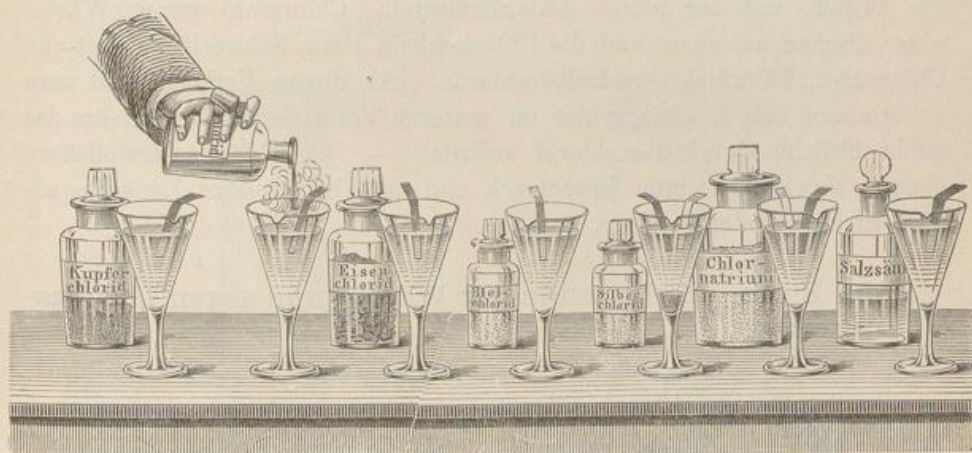


Fig. 606. Natur der Chloride.

apparate, verschließt den Quetschhahn luftdicht, gießt eine Schicht mit Lackmusrot gefärbten Wassers auf das Quecksilber und hebt die Spitze des Glasrohrs so viel aus dem Quecksilber empor, daß sie in das Wasser taucht. Durch das eintretende Wasser findet rasche Absorption des Gases unter Rotfärbung der Flüssigkeit statt, und das Quecksilber steigt bis zur Barometerhöhe. Selbstverständlich muß die Menge des hierzu nötigen Quecksilbers durch Ausmessen des inneren Raums der Röhre vorher bestimmt sein.

Dieselben Apparate lassen sich auch zur Absorption von Ammoniakgas durch Wasser (§ 160) benutzen.

§ 82. Natur der Chloride.

Die durch die bisherigen Versuche dargestellten Chloride oder statt deren käufliche Präparate: Kupferchlorid, Zinnchlorid (flüssig und krystalli-

siert), Chlorzink, Chlorblei, Eisenchlorid, Chlormagnesium, Chlorquecksilber (Kalomel) gepulvert, Chlorsilber (durch Fällung bereitet, pulverförmig, im Dunkeln getrocknet und eine andere Quantität geschmolzen), Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorbarium, Chlorcalcium, Chlorstrontium, konzentrierte wässerige, rohe und reine Salzsäure. Eine entsprechende Anzahl Kelchgläser; Lackmuspapier und Lackmuslösung.

Die Metallchloride werden nebeneinander im Wasser gelöst, ihr Verhalten dabei und ihre Farbe beobachtet, dann mit Lackmus geprüft und einige davon (Eisenchlorid, Chloraluminium, Chlornatrium, Chlormagnesium) auch gekostet. Dabei ist namentlich folgendes zu beobachten: Die saure Reaktion der Schwermetallchloride und des Chloraluminiums, die neutrale der Leichtmetallchloride, die leichte Löslichkeit der meisten, die Begier, mit der einige (Chloraluminium, Chlorzinn) wenig Wasser unter Zischen anziehen, und die Unlöslichkeit, bezw. Schwerlöslichkeit von Chlorsilber, Chlorblei, Quecksilberchlorür. (An diesen Versuch wird man zu erinnern haben, wenn später im weiteren Verlaufe des Unterrichts das leicht lösliche Quecksilberchlorid auftritt.) — Die Chlorwasserstoffsäure erweist sich durch ihren Geschmack und ihr Verhalten zu Lackmus als eine wirkliche, starke Säure.

§ 83. Brom. Verhalten in der Wärme und gegen Lösungsmittel.

Brom, mehrere Literkolben, ein großes, weites Cylinderglas, destilliertes Wasser, Alkohol, Äther.

Das Brom wird in einem mit Kappe versehenen Standgefäße aufbewahrt. Beim Ausgießen hüte man sich, viele Bromdämpfe in die Luft treten zu lassen. Man bringe einige Kubikcentimeter in einen Literkolben und erwärme denselben gelinde mit der Lampe, deren Flamme man möglichst weit eindreht, bis sich der Kolbenbauch völlig mit Bromdämpfen füllt (Fig. 609), lasse die Farbe derselben beobachten und gieße sie dann in das weite Cylinderglas, welches man nachher bedeckt. Den Rest des flüssigen Broms übergieße man mit 5—800 ccm Wasser und stelle durch Schütteln die Lösung her (Bromwasser). In einem anderen Kolben löse man Brom in Äther und vergleiche die Farbe dieser Lösung mit der wässerigen. Ferner übergieße man die wässerige Lösung mit einer etwa 1 cm hohen Ätherschicht, verstöpfele den Kolben dicht und schüttele stark, wodurch der Übergang aus der wässerigen in die ätherische Schicht bewirkt wird. Das Wasser erscheint farblos und die Ätherschicht hellbraun (Fig. 610).

(Wer nicht meint, daß der Versuch an diesem Orte verfrüht sei, nimmt einen dritten Kolben, löst 1 ccm Brom in Wasser, setzt Kalilauge

zu, bis alles Brom absorbiert ist, und zeigt, daß das Brom anscheinend durch Kalilauge „beseitigt“ wird, daß es aber durch Zusatz von Säure wieder in freiem Zustand auftritt etc.)

Um das hohe spezifische Gewicht des Bromdampfes und zugleich seine Diffusion in Luft und in Wasserstoff mit verschiedener Geschwindigkeit zu zeigen, bedient man sich des von BILTZ* angegebenen Apparats (Fig. 607 und 608).

Zwei Fußcylinder von 27 cm Höhe und 6,5 cm Weite sind oben glatt abgeschliffen und werden durch etwas Fett gasdicht mit zwei Glas-

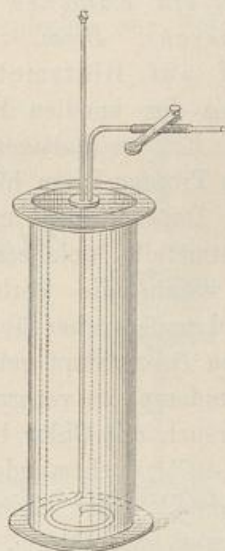


Fig. 607.

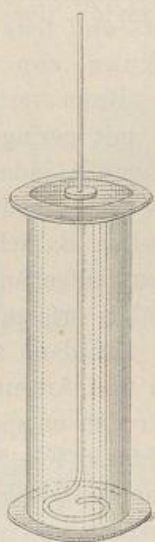


Fig. 608.

Diffusion des Bromdampfes.

platten verschlossen, welche in der Mitte eine Öffnung haben. Durch diese Öffnungen sind zwei lange, unten, wie die Figur zeigt, gebogene Glasröhren mittels Kork eingesetzt und in dem einen Cylinder ist neben dieser Röhre noch ein beiderseits offenes Knierohr durchgeführt, welches mittels eines über Kautschuk gezogenen Quetschhahns zu verschließen ist. Zuvor ist in jeden ein kleines mit Brom gefülltes dünnwandiges Gaskügelchen eingeführt worden. Der eine Cylinder wird durch das mit Quetschhahn versehene Rohr mit Wasserstoff gefüllt, bis alle Luft aus dem längeren Rohr verdrängt ist. Dann schließt man den Quetschhahn und zertrümmert in beiden Cylindern vermittelst der längeren Glasröhre die Bromkügelchen. Hierauf läßt sich ohne irgend welche Belästigung be-

* *Zeitschr. f. physikal. Chemie*, Bd. 9, S. 152. — *Chem. Centr.-Blatt* 1892, I, S. 733.

obachten, wie der Bromdampf in dem mit Wasserstoff gefüllten Cylinder viel schneller emporsteigt, als in dem mit Luft erfüllten.

§ 84. **Einwirkung von Brom auf Metalle und Metalloide.**

- a) *Stanniol, unechtes Blattgold und Blattsilber, gepulvertes Antimon und Arsen, einige weithalsige Glaskolben, Brom.*
- b) *Bromwasser, Zinkstaub, Eisenstaub.*
- c) *Ein Ballon mit Eisenlöffelchen, in einem Korke befestigt, Brom, Phosphor, Schwefelkohlenstoff.*
- d) *Ein Wasseroffentwicklungsapparat, ein Kölbchen mit Gaseinleitungs- und Gasausströmungsrohr. Brom.*

a) **Einwirkung von Bromdampf auf Blattmetalle, Arsen und Antimon.** Brom verbindet sich mit den unedlen Metallen direkt wie Chlor, doch mit geringerer Energie. Ein weithalsiger Kolben wird mit Bromdampf gefüllt, indem man einige Tropfen Brom hinein thut und in einer eisernen Schale gelinde erwärmt. Darauf taucht man einen lose zusammengewickelten Bausch unedler Blattmetalle, welche man an einem kupfernen Haken aufgehängt, hinein, worauf die Verbindung unter schwachem Erglühen erfolgt. Das Stanniol muß vorher über der Lampe gelinde erwärmt und dann sogleich in den Bromdampf getaucht werden. — Um Antimon und Arsenpulver in Bromdampf zu verbrennen, bedient man sich der für den entsprechenden Versuch mit Chlor benutzten Einschüttungsvorrichtung (Fig. 585 auf Seite 427), doch wendet man selbstverständlich keine Glasglocke, sondern ebenfalls einen Kolben an. Beide Versuche sind in dem gut ventilierten Abzug auszuführen.

b) **Einwirkung von Brom in wässriger Lösung auf Metalle.** Brom wirkt auf Eisen und Zink lebhaft ein. Übergießt man in einem Becherglase Eisenstaub mit wenig Wasser und etwas Brom, so tritt bald starke Erhitzung ein und unter heftigem Aufkochen entweicht das überschüssige Brom als dicke schwere Dampfvolke, welche, über den Rand des Becherglases fließend, zur Erde sinkt. Man führe deshalb den Versuch an einem Orte aus, wo man durch die Bromdämpfe nicht belästigt wird, z. B. vor dem Fenster oder ganz im Freien. Will man den Abzug dazu benutzen, so muß man das Becherglas hoch, am besten auf ein Tischchen in eine weite Porzellanschale stellen, nachdem zuvor die Ventilation durch Anwärmen gut in Gang gebracht ist. — Gelinder verläuft die Reaktion mit Bromwasser. Schüttelt man eine wässrige gesättigte Lösung von Brom mit Zink- bzw. Eisenstaub, so verschwindet in beiden Fällen die tiefrote Farbe der Lösung unter Bildung von Brommetall. Der Versuch mit Zink ergibt eine farblose, der mit Eisen eine gelblich-braune Lösung.

c) Verbindung von Phosphor mit Brom. Beide verbinden sich direkt mit großer Energie unter lebhafter Explosion und dürfen deshalb nicht ohne weiteres zusammengebracht werden. Man bringe in einen Kolben (wie in Fig. 594, S. 433 abgebildet) eine geringe Menge Brom, setze denselben in eine eiserne Schale und erhitze gelinde, so daß der Bauch des Ballons sich mit Bromdämpfen füllt, dann lege man ein kleines, wohl abgetrocknetes Stückchen Phosphor in das Verbrennungslöffelchen und tauche dieses in den Ballon, indem man den (seitlich ausgeschnittenen) Kork einsetzt. (Man gebe wohl acht, daß der Phosphor beim Einsenken des Löffels nicht herunterfällt; dies könnte eine sehr gefährliche Explosion zur Folge haben.) Nach kurzer Zeit entwickelt

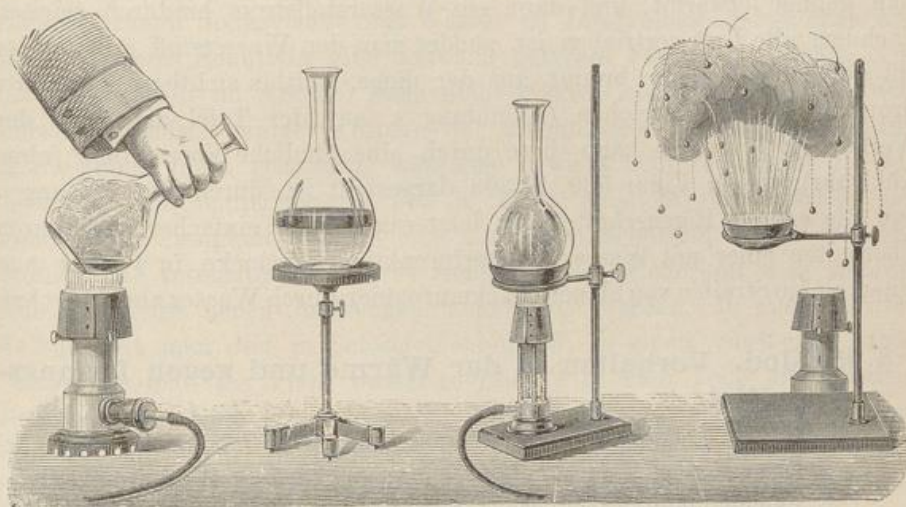


Fig. 609.

Fig. 610.

Fig. 611.

Fig. 612.

Verdampfen von Brom.

Brom in Äther.

Verdampfen von Jod.

sich ein gelblichweißer Rauch, worauf sich der Phosphor entzündet und im Bromdampf ruhig verbrennt. — Die Verbindung beider Elemente läßt sich auch durch Vermischen ihrer Lösungen in Schwefelkohlenstoff darthun. Man löse ein erbsengroßes Stück gut abgetrockneten Phosphor in einigen Kubikcentimetern Schwefelkohlenstoff, wozu man einen etwa 200 ccm fassenden Kolben verwendet; dann tröpfe man langsam eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff hinzu, welche auf jene unter starkem Aufwallen reagiert und dadurch entfärbt wird. Man fährt mit dem Zusatze so lange fort, bis die Lösung schwach gelblich gefärbt erscheint (von wenig überschüssigem Brom). Gießt man dann das Produkt in eine flache Schale, so erhält man nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine gelblichweiße Masse von Phosphorbromid

(PBr_5), welches an der Luft stark raucht. Diese Versuche sind in dem gut ventilierten Abzug auszuführen; auch beachte man wohl die bei der Behandlung des Phosphors (S. 381 ff.) angegebenen Vorsichtsmafsregeln.

d) Darstellung von Bromwasserstoff. Wenn mit Bromdämpfen gesättigtes Wasserstoffgas an der Luft verbrennt, so bildet sich neben Wasser Bromwasserstoff. Man benutzt hierzu ein kleines, etwa 200 ccm fassendes Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Kork, durch welchen eine bis nahe zum Boden reichende und aufsen rechtwinklig umgebogene und eine zweite unter dem Korke endigende gerade, oben ausgezogene Röhre geht. In das Kölbchen wird eine kleine Menge Brom gebracht, welches man gelinde erwärmt, und dann ein Wasserstoffstrom hindurch geleitet. Nachdem alle Luft vertrieben ist, zündet man den Wasserstoff an, welcher mit gelblicher Flamme brennt, aus der dicke, weithin sichtbare Nebel von Bromwasserstoff entweichen (Abbildung s. auf der Tafel am Ende des Werks Fig. 27). Man kann diese durch eine ähnliche Vorrichtung (ohne Kühlrohr), wie in Figur 509, S. 363 dargestellt ist, durch Wasser saugen und die sauren Eigenschaften des letzteren zeigen, einfacher aber durch Überhalten einer mit Wasser ausgeschwenkten Glasglocke, in welcher man innen einige Streifen von blauem Lackmuspapier durch Wasser angeklebt hat.

§ 85. Jod. Verhalten in der Wärme und gegen Lösungsmittel.

Mehrere Literkolben, eine Eisenschale zum Untersetzen beim Erwärmen. Jod. Sand. Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther.

Die veilchenblaue Farbe der Joddämpfe zeigt sich schon, wenn man einige Gramm Jodkrystalle in einen trockenen Literkolben bringt und schüttelt, besser aber beim Erwärmen. Hierbei aber springt der Kolben fast regelmäfsig in dem Augenblicke, wo das Jod schmilzt und die stärker erhitzten Glasteile berührt. Man kann dies verhüten, wenn man das Jod auf eine Schicht trockenen Sand bringt, den man vorher in den Kolben geschüttet hat. Man erwärmt dann vorsichtig in der eisernen Schale (Fig. 611). Zuletzt steigert man die Hitze, bis der Kolben sich fast ganz mit Joddämpfen gefüllt hat. Diese sublimieren an dem oberen kälteren Teile des Glases zum Teil in Form kleiner, grauer Krystalle. Man gieft den Joddampf, wie beim Brom beschrieben ist, in ein weites Cylinderglas und beobachtet hierbei den Übergang der veilchenblauen in eine graublaue Farbe, veranlafst durch die Verdichtung der Joddämpfe zu kleinen Krystallen, welche eine Wolke bilden und sich im Glase niederschlagen. — Anstatt die Verdampfung und Sublimation des Jods in einem Glaskolben vorzunehmen, kann man sich einer Retorte von passender

Größe bedienen, wodurch der Versuch noch anschaulicher wird (s. die Tafel am Ende des Werks, Fig. 17).

Nicht ohne Interesse ist die Bildung eines LEIDENFROST'schen Tropfens aus flüssigem Jod. Man bedarf dazu einer nicht zu dünnwandigen Platinschale. Dieselbe wird glühend gemacht und das Jod in kleinen Portionen vorsichtig eingestreut, wodurch es schmilzt und einen immer größer werdenden Tropfen bildet, der zitternd in der Schale rotiert. Nach Entfernung der Lampe und Abkühlung der Schale tritt plötzlich Dampfbildung unter Aufwirbeln einer dicken braunen Wolke ein, aus welcher viele feine Tröpfchen in schönem Bogen herabfallen (Fig. 612).

Dass sich Jod in Wasser schwer löst, zeigt sich durch Übergießen einiger Gramm Jodkrystalle mit Wasser im Literkolben, indem man erst durch längeres Schütteln eine schwach gefärbte Flüssigkeit erhält. Die Leichtlöslichkeit im Alkohol kann nicht minder leicht dargethan werden. Durch Eingießen einiger Tropfen der alkoholischen Lösung (Jodtinktur) in die (noch nicht gesättigte) wässerige bewirkt man zuvörderst die Abscheidung von feinpulverigem Jod in Form einer Wolke innerhalb der wässerigen Flüssigkeit, welche sich aber beim Schütteln wieder löst und dadurch die Intensität der Farbe steigert. Dies wiederholt man mehrere Male, bis keine neuen Jodmengen mehr gelöst werden. In einem dritten Kolben löst man Jod in Schwefelkohlenstoff, in einem vierten in Äther. Dann teilt man die klare wässerige Lösung in zwei Teile und entzieht derselben (wie beim Brom) das Jod durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und mit Äther: im ersteren Falle bildet sich eine zu Boden sinkende violette, im letzteren eine aufschwimmende braune Schicht. (Das Verhalten des Jods zu Kali kann auch hier nach Belieben gezeigt werden.)

§ 86. Einwirkung von Jod auf Metalle und Metalloide.

Eisenstaub, Zinkstaub; ein Wasserstoffentwicklungsapparat, eine böhmische Röhre.

Die direkte Vereinigung der unedlen Metalle mit Jod erfolgt im allgemeinen mit noch geringerer Energie als mit Brom. Doch gewinnt sie bei feinverteilten Metallen immerhin eine gewisse Lebhaftigkeit. Eisenpulver verbindet sich beim Zusammenreiben mit Jod unter ziemlich starker Erhitzung. Man schütte mehrere Gramm Eisenpulver und etwa die dreifache Menge Jodkrystalle in ein Becherglas und giesse einige Kubikcentimeter Wasser auf; nach kurzer Zeit tritt starke Erhitzung ein, wobei reichliche Mengen violetter Joddämpfe aufsteigen und das Becherglas anfüllen. Erwärmt man dann das Gemenge (welches überschüssiges Eisenpulver enthalten muß) mit mehr Wasser, so erhält man eine nach

dem Filtrieren bläulichgrüne Auflösung von Eisenjodür. Zinkstaub giebt bei gleicher Behandlung eine farblose Lösung von Jodzink.

Die Verbindung des Jods mit Wasserstoff läßt sich auf direktem Wege erzielen, wenn man Joddämpfe mit Wasserstoff nicht zu stark erhitzt. Man bringe etwas Jod in ein Porzellanschiffchen, schiebe dieses in ein böhmisches Rohr, leite trockenen Wasserstoff hindurch, doch ohne denselben beim Austritt zu entzünden, erwärme dann zuletzt den Teil des Rohrs zwischen dem Jod und dem Austrittsende und verwandle schließlich das Jod durch Erwärmen in Dampf. Daß die Bildung von Jodwasserstoffsäure erfolgt, erkennt man durch die Rötung eines Streifens feuchten Lackmuspapiers, welchen man in das offene Ende des Glasrohrs einschiebt.

§ 87. Färbung der Stärke durch Jod; Jodstärke.

Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke; einige Kartoffeln, Jod in Alkohol gelöst.

Die verschiedenen Stärkearten werden einzeln mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser unter Schütteln allmählich mit so viel Jodtinktur versetzt, daß er tief dunkelblau erscheint. Hiervon nimmt man Proben zur Beobachtung unter dem Mikroskop. Die einzelnen Stärkekörner erscheinen durch und durch blau gefärbt, die Flüssigkeit aber farblos. Von den Kartoffeln wird eine gekocht, bis sie völlig weich ist. Von dieser, sowie von einer nicht gekochten bereitet man dünne, für die mikroskopische Beobachtung geeignete Schnitte, befeuchtet dieselben mit Wasser und setzt einige Tropfen Jodlösung hinzu. Die Stärkekörner sind blau, die Zellenwände gelb gefärbt, die der gekochten Kartoffel sind um vieles größer, als die der rohen, und zum Teil aufgeplatzt.

(Auch hier kann man die Aufhebung der Blaufärbung durch Kali und die Wiederherstellung derselben durch Säuren zeigen.)

§ 88. Darstellung von Chlorjod.

Ein Literkolben; gepulvertes Jod; ein Chlorentwicklungsapparat.

Der Literkolben wird mit trockenem Chlorgas gefüllt und von dem gepulverten Jod etwas hinein gestreut. Dieses schmilzt alsbald und verbindet sich mit dem Chlor zu Einfachchlorjod JCl . Man bewegt den Kolben, damit sich die Flüssigkeit auf seiner inneren Wand ausbreitet. Hierbei nimmt sie noch mehr Chlor auf und verwandelt sich in gelblichrote Krystalle von Jodtrichlorid JCl_3 .

§ 88 A. Relative Stärke der Halogene.

a) Zersetzung von Bromkalium durch Chlor. Man löst in einem Kolben wenige Gramm Bromkalium in Wasser und überschüttet

die Lösung mit gesättigtem (womöglich frisch bereitetem) Chlorwasser. Die grüne Farbe des letzteren verschwindet und geht in die gelblichbraune des Jods über, welches in Wasser gelöst bleibt.

b) Zersetzung von Jodkalium durch Chlor. Der Versuch wird in derselben Weise ausgeführt, wie unter a) beschrieben ist. Die Lösung färbt sich anfangs braun (Jodwasser) und scheidet nach Zusatz von überschüssigem Chlorwasser festes Jod als grauschwarzes Pulver ab. — Mischt man eine verdünnte Lösung von Jodkalium mit etwas Stärkelösung, so färbt sich die Flüssigkeit nach Zusatz von Chlorwasser blau durch Bildung von Jodstärke.

DRITTES KAPITEL.

I. Reduktion der Oxyde.

§ 89. Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

- a) *Eine böhmische Glasröhre, 30 cm lang.*
- b) *Eine böhmische Glasröhre, 60 cm lang, mit Vorstofs und Kugelvorlage.*
- c) *Geformte Cylinder aus reduziertem Kupfer, nach Vorschrift bereitet, zwei 6 cm lange, abgeschnittene Bürettenröhren, eine Wage.*
- d) *Eine halbkugelige, blankpolierte Glocke aus Kupferblech, ein darüber passender Glastrichter.*

a) Reduktion durch Wasserstoff im kleinen. In ein kürzeres böhmisches Rohr (30 cm) wird etwas Kupferoxyd gebracht, dasselbe unter Einschaltung eines Trockenrohrs mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate verbunden, Wasserstoff durch das Rohr geleitet, das austretende Gas angezündet und das Kupferoxyd in der Röhre durch Untersetzen einer Lampe erhitzt (Fig. 613). Die Reduktion beginnt bald unter Erglühen und setzt sich durch die ganze Masse fort, wobei, wenn der Wasserstoffstrom nicht zu stark war, die Flamme verlischt und Wasserdampf dafür austritt.

b) Reduktion mittels Wasserstoff in größerem Maßstabe. Ein längeres böhmisches Rohr (60 cm) wird auf etwa 30 cm Länge mit Kupferoxyd gefüllt, mit dem Vorstofs und der Kugelvorlage verbunden und so aufgestellt, wie es die Figur 614 zeigt.

Zwischen dem Wasserstoffapparat und dem Rohre schaltet man einen Absorptionsturm ein; hierauf füllt man den ganzen Apparat mit

Wasserstoff und zündet, sobald man sich überzeugt hat, daß alle Luft vertrieben ist, die Röhrenheizlampe an, setzt sie aber nicht sogleich unter die Röhre, sondern zuerst dicht daneben, damit sich das Glas durch Strahlung vorwärme. Dann erst schiebt man sie unter (Fig. 614). Man muß wohl darauf achten, daß im Rohre kein Tropfen kondensiertes Wasser mit dem heißen Glase in Berührung kommt; aus diesem Grunde ist das Rohr schräg gelegt. Die Kugelvorlage muß abgekühlt werden.

c) Abwechselnde Reduktion und Oxydation geformter Cylinder aus Kupferoxyd nach J. THOMSEN.* Man rühre Kupferoxyd mit etwas Gummilösung zu einem dicken Teige an und forme daraus etwas flach gedrückte Cylinder von etwa 1 cm Durchmesser und 3 cm Länge. Diese werden getrocknet, schwach geglüht, um das Gummi

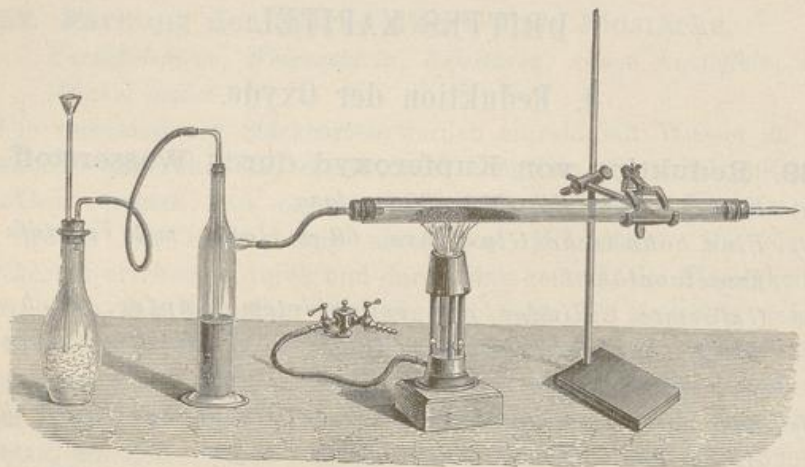


Fig. 613. Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

zu verkohlen, und dann im Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur reduziert. Das reduzierte Kupfer behält die Form der Cylinder, ist sehr porös, aber hinreichend fest, um nicht zu zerfallen. Man umwickelt einen solchen Cylinder mit dünnem Platindraht und schmilzt die Enden des letzteren an ein Glasröhrchen an, wodurch er sich gut handhaben läßt. Hierauf richtet man zwei 2,5—3 cm weite, 6 cm lange, an dem einen Ende ausgezogene Glasröhren (abgeschnittene Bürettenröhren) so vor, daß beide senkrecht nebeneinander, die eine mit der weiten Öffnung nach unten, die andere nach oben gerichtet, stehen, verbindet jene mit dem Wasserstoff-, diese mit dem Sauerstoffgasometer, läßt die Gase freihindurchströmen, wärmt den reduzierten Kupfercylinder ein wenig an und

* *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 390. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 817.

taucht ihn zuerst in die Sauerstoffröhre, wodurch er sich unter Erglühen oxydiert. Sobald die Oxydation vollendet ist, hört er zu glühen auf. Man schiebt ihn nun noch warm in die Wasserstoffröhre, wodurch er von neuem ins Glühen kommt infolge der eintretenden Reduktion. Das sich hierbei bildende Wasser schlägt sich an den Wänden der Glocken nieder. Es ist sehr leicht, die hierbei eintretende Gewichtszunahme und -abnahme zu konstatieren, indem man den Cylinder an eine gewöhnliche Wage hängt und die Röhren abwechselnd überstülpt. (Abbildung s. auf der Tafel am Ende des Werks, Fig. 15.)

d) Abwechselnde Oxydation und Reduktion von Kupferblech, nach A. W. HOFMANN.* Man legt eine halbkugelförmige Glocke

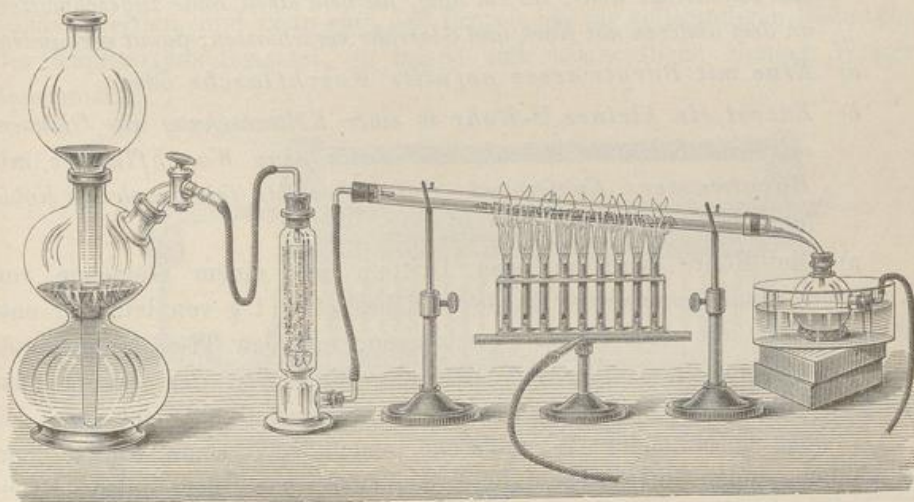


Fig. 614. Reduktion von Kupferoxyd im großen.

aus Kupferblech auf einen Dreifuß und erhitzt sie von unten durch eine kräftige Gasflamme, wodurch sie sich nach wenigen Augenblicken mit einem schwarzen Überzuge von Kupferoxyd bedeckt. Dann verbindet man mittels eines Kautschukschlauchs einen Glastrichter, der gerade so groß ist, daß er die Glocke bedeckt, mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat und leitet einen möglichst kräftigen Wasserstoffstrom hindurch, indem man den Trichter auf die heiße Glocke stülpt. In dem Augenblicke, in welchem das Gas auf das glühende Metall trifft, verschwindet die Oxydschicht, und das Kupfer nimmt seinen ursprünglichen Metallglanz wieder an. Hebt man jetzt den Trichter wieder in die Höhe, so

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 665. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 514.

tritt sofort wieder Oxydation ein, deren Fortschreiten man an der Reihenfolge der Anlauffarben beobachten kann. Durch Aufdecken des Wasserstofftrichters bewirkt man wieder die Reduktion etc. Zu beachten ist, daß der Wasserstoff frei von Schwefel und Arsen sein muß, wenn das Kupfer nach der Reduktion wieder seinen ursprünglichen Glanz und seine reine Farbe annehmen soll. (Abbildung auf der Tafel am Ende dieses Werks, Fig. 10.)

§ 90. Reduktion von Kupferoxyd durch Kohle (oder organische Körper) unter Auffangung der Verbrennungsprodukte.

Ein böhmisches Rohr, 50 cm lang, an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen mit Kork und Glasrohr verschlossen; damit verbunden:

- a) *Eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche oder:*
 b) *Zuerst ein kleines U-Rohr in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure stehend, und dann eine Waschflasche mit Barytwasser. Kupferoxyd. Gut ausgeglühte, fein gepulverte Kohle (a) oder gepulverter Zucker (b).*

a) Die Röhre wird zu zwei Dritteln mit einem Gemenge von Kupferoxyd und gepulverter Kohle, welches etwa 1 g von letzterer enthält, gefüllt, mit dem Stöpsel geschlossen, auf den Tisch aufgeklopft, damit sich ein Kanal über der Mischung bildet, in den Lampenofen gelegt und endlich mittels eines kurzen Kautschukschlauchs mit der Barytwasser enthaltenden Waschflasche verbunden. Dann erhitzt man allmählich, indem man eine Lampe des Ofens nach der anderen (vom Kork beginnend) anzündet. Unter lebhafter Gasentwicklung trübt sich das Barytwasser und wird bald milchig weiß. Man kann, sobald dies deutlich sichtbar geworden ist, die Waschflasche entfernen und dafür das Rohr, welches in Figur 517 abgebildet ist, damit verbinden, um nach einiger Zeit durch Eintauchen eines brennenden Spans zu zeigen, daß das entwickelte Gas (Kohlensäure) die Flamme verlöscht.

b) Mischt man das Kupferoxyd mit Zuckerpulver, statt mit Kohle, so schaltet man zwischen der Barytwasserflasche und dem Verbrennungsröhre ein kleines U-Rohr zur Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wassers ein und stellt dasselbe senkrecht in ein Becherglas, welches man, sobald die Gasentwicklung begonnen hat, mit einer Kältemischung aus 1 Teil gepulvertem, krystallisiertem Glaubersalz und 2 bis 3 Teilen konzentrierter Salzsäure füllt. Die Ausführung ist die gleiche, wie unter a). Nach Beendigung des Versuchs findet man eine geringe Menge Wasser im U-Rohr angesammelt.

§ 91. Reduktion von Kupferoxyd mittels anderer brennbarer Gase.

Zu allen in § 89 beschriebenen Versuchen läßt sich auch Leuchtgas anwenden; doch wirkt dies wegen seines Schwefelgehalts in der unter d) erwähnten Weise störend. Auch die Dämpfe brennbarer Flüssigkeiten können als Reduktionsmittel dienen, z. B. Ätherdampf. Man verbindet eine mit Kupferoxyd gefüllte Röhre mit einer kleinen, zum Teil mit Äther gefüllten Retorte, bringt die Röhre zum Glühen und erhitzt die Retorte durch eine kleine Flamme vorsichtig (Fig. 615). (Hierbei ist an das, was auf Seite 306, über die Behandlung brennbarer Flüssigkeiten gesagt ist, zu erinnern.) Das Rohr kann an seinem offenen Ende mit den in § 90, b) angegebenen Kondensationsapparaten für Wasser und Kohlensäure verbunden werden, und wenn man den Prozeß bis zur vollständigen Reduktion des Kupferoxyds fortsetzt, so lassen sich beträchtliche Mengen Wasser ansammeln.

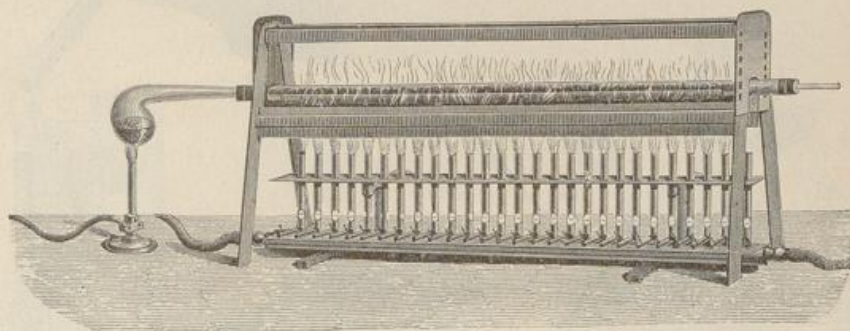


Fig. 615. Reduktion von Kupferoxyd in Ätherdampf.

§ 92. Reduktion von Eisenoxyd mittels Wasserstoff.

Ein böhmisches Rohr, ein Wasserstoffentwicklungsapparat nebst Trockenvorrichtung, wie beim vorigen Versuche unter a) beschrieben. Eisenoxyd.

Der Versuch wird ganz so, wie beim Kupferoxyd angegeben ist, ausgeführt. Das braune Eisenoxyd verwandelt sich in schwarzes, feinpulveriges Eisen. Soll dasselbe die Eigenschaft besitzen, sich an der Luft von selbst zu entzünden, so müssen bei der Reduktion einige Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden. Man wendet am besten Eisenoxydhydrat an, welches durch Fällung einer Eisenchloridlösung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags dargestellt ist. Bei der Reduktion muß man möglichst schwach erhitzen. Man nimmt deshalb eine dünnwandige Reduktionsröhre und eine einfache Gaslampe mit Schnittbrenner (Fig. 74). Läßt man das reduzierte Metall aus einiger Höhe auf einen

Porzellanteller fallen, so entzündet es sich. Sehr gut lassen sich solche Röhren mit pyrophorischem Eisen zum Aufbewahren präparieren. Man zieht sie zu diesem Zwecke an dem einen Ende aus, füllt das Eisenoxyd hinein und zieht nun auch das andere Ende zu einer (offenen) Spitze aus. Dann bewirkt man die Reduktion, verjagt nach Vollendung derselben durch gelindes Erwärmen unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff alles Wasser, schmilzt die Ausströmungsspitze mit dem Lötrohr zu, während man in demselben Moment den Wasserstoffstrom unterbricht und schmilzt endlich auch die Einströmungsspitze zu. (Abbildung s. auf der Tafel am Ende des Werks, Fig. 12.) Das Eisenpulver hält sich in der Wasserstoffatmosphäre unverändert.



Fig. 616.

Reduktion von Blei (Zinn) auf Kohle.



Fig. 617.



Fig. 618.

Reduktion von arseniger Säure.

§ 93. Reduktion von Bleioxyd und Zinnoxyd durch Holzpulver oder Kohle.

Ein Porzellantiegel mit Deckel. Ein Lötrohr nebst Kohle. Bleioxyd (Bleiglätte oder Mennige). Zinnoxyd. Sägespäne oder Holzpulver.

Das Bleioxyd oder Zinnoxyd wird in einer Reibschale mit dem Holzpulver innig gemischt und im Porzellantiegel anfangs schwach (Fig. 616), zuletzt bis zum Glühen des Tiegels erhitzt. Während des Glühens hebt man den Tiegel von Zeit zu Zeit von der Lampe und klopft ihn gelinde auf, damit das geschmolzene Metall sich unten ansammele.

Soll die Reduktion vor dem Lötrohr vorgenommen werden, so bohre

man ein Grübchen in die Kohle, fülle dasselbe mit Bleioxyd oder Zinn-
oxyd an und blase mit der Reduktionsflamme darauf (Fig. 617), anfangs
schwach, um das Oxyd zu schmelzen, dann zum vollen Glühen. Die
Reduktion vollzieht sich unter lebhaftem Aufschäumen (von Kohlensäure)
und ist nach einigen Minuten vollendet. Das zu einer erbsengroßen
Kugel zusammengeschrmolzene Metall hebt man nach dem Erstarren heraus
und plattet es auf dem Amboß aus.

§ 94. Reduktion von arseniger Säure durch Kohle.

Ein Arsenröhrchen, arsenige Säure; einige Kohlensplitter.

Die arsenige Säure kommt in die unterste Spitze des Röhrchens und
darauf die Kohlensplitter. Die Innenwandung des Glases putzt man mit
einer Federfahne aus. Man erhitzt nun zuerst die Stelle, an welcher die
Kohle liegt, so daß diese zu glühen beginnt, und bringt dann die arsenige
Säure zum Verdampfen (Fig. 618).



Fig. 619.



Fig. 620.



Fig. 621.

Reduktion von Wasser durch Kalium und Natrium.

§ 95. Reduktion von Wasser durch Kalium und Natrium.

*Ein hohes Cylinderglas, eine flache Schale, eine Krystallisationsschale
mit Fußcylinder und Holzklötz (mit Blei ausgegossen) zum Unter-
setzen. Kalium und Natrium.*

Erbsengroße Stücke der Metalle, von der Rinde befreit, werden auf
Wasser geworfen. Die Reduktion des letzteren tritt sofort ein, sowie die
Metalle mit ihm in Berührung kommen. Beide schwimmen darauf. Der
sich entwickelnde Wasserstoff entzündet sich beim Kalium (Fig. 619) und
brennt mit violetter Flamme (durch Kalium gefärbt), entweicht aber beim
Natrium in der Regel frei. Soll er sich auch hier entzünden, so bedeckt
man das Wasser in der Schale mit einer Scheibe Filtrierpapier und legt
das Natrium ruhig auf. Nach einiger Zeit schmilzt es und erwärmt sich,

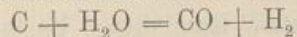
da es an der Stelle liegen bleibt, hinreichend, um den Wasserstoff zu entzünden (Fig. 620). Das Natron (Hydrat) bildet nach dem Erlöschen der Flamme eine weißglühende Kugel, welche, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, von dem Wasser benetzt wird und mit einem hellen Krache zerspringt. Die Versuche sind unter dem Abzuge auszuführen, da leicht glühende Metalltröpfchen weggeschleudert, auch wohl die ganze schwimmende Kugel mit Knall zersprengt werden kann. Dies ist namentlich der Fall, wenn das Metall längere Zeit aufbewahrt worden ist, wobei sich leicht Petroleum in kleine Risse und Höhlungen einsaugt.

Soll der Wasserstoff aufgefangen werden, so bringt man das Metall in einen mit Wasser gefüllten, in der Wanne verkehrt aufgestellten Cylinder. Die einfachste Art, in welcher dies geschehen kann, ist in Figur 621 abgebildet. Man formt mittels der Rundzange das Ende eines Eisendrahts zu einer Öse von 3—4 mm Durchmesser, biegt diese etwas um, drückt auf dieselbe ein Natriumkügelchen von der Gröfse einer Erbse und schiebt den Draht mit einer raschen und sicheren Bewegung unter die Öffnung des ganz mit Wasser gefüllten Cylinders, wobei sich das Kügelchen vom Drahte sofort löst und im Wasser aufsteigt. Ist das Metall gelöst, so bringt man ein neues Stück hinein, bis der Cylinder mit Wasserstoff gefüllt ist. Der Versuch kann gefährlich enden, wenigstens liegen von mehreren Experimentatoren Berichte über Fälle vor, in denen die ruhige Wasserstoffentwicklung plötzlich von einer kräftigen Detonation unterbrochen worden ist, durch welche Cylinder und Schale zersprengt und weit weggeschleudert wurden. Es ist deshalb anzuraten, den Cylinder nicht mit der Hand zu halten, sondern durch einen Halter zu stützen und das Metall vorher zu prüfen, indem man aus einer Stange, die von der Rinde befreit ist, ein Stück abschneidet und frei auf Wasser wirft. Nur wenn die Entwicklung ganz ruhig von statten geht, darf man von demselben Natrium ein anderes Stück zur Zersetzung des Wassers im Cylinder verwenden. Anderenfalls unterbleibt der Versuch besser, und man demonstriert die Entwicklung von Wasserstoff, indem man über den in der offenen Schale freischwimmenden Metallkügelchen ein Becherglas verkehrt hält und nach einiger Zeit den Inhalt desselben entzündet.

§ 96 A. Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle (Wassergas).

Bei der Darstellung des Wassergases im großen durch Vergasung der Kohlen wird in einen mit glühendem Koks oder Anthracit gefüllten Schacht abwechselnd durch Einblasen von Luft der Brennstoff in Weißglut versetzt

(Heißblasen) und nachher nach Abstellung des Windes Wasserdampf ein-geblasen (Kaltblasen). Hierbei findet nach der Gleichung:



die Bildung des Wassergases statt.

Dieser Vorgang läßt sich nach LÜBKE* folgendermaßen demonstrieren:

Ein mit Holzkohle oder Koks gefülltes Porzellanrohr *A B* wird im schräg gestellten Verbrennungsofen *C* unter Sauerstoffzufuhr, welcher durch die Waschflasche *F* eintritt, intensiv erhitzt (Fig. 622). Das hierbei sich bildende Kohlenoxydgas entspricht dem in der Fabrik beim Heißblasen auftretenden Generatorgas. Es wird nach dem Waschen durch die in *K* befindliche Kalilauge in den Cylinder *R* geleitet. Nach zwei Minuten der

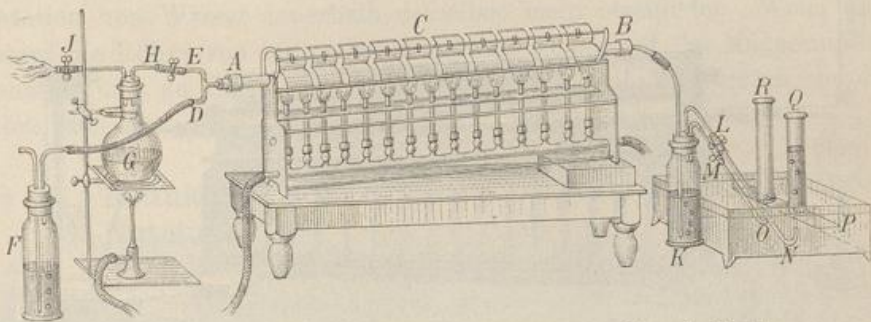


Fig. 622. Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle.

CO-Entwicklung wird der Sauerstoff abgestellt und Wasserdampf, welcher in *G* entwickelt wird, nach Öffnen des Quetschhahns *E* und Schließung des anderen *J* durch das Porzellanrohr geleitet. Nun tritt die Bildung des Wassergases nach der obigen Gleichung ein. Der Quetschhahn *L* wird geschlossen und *M* geöffnet, worauf sich das Gemisch CO und H in dem Cylinder *Q* ansammelt.

§ 96B. Reduktion von Wasserdampf durch glühendes Eisen.

Ein Porzellanrohr, eine tubulierte Retorte mit Sicherheitsrohr, eine Gasableitungsröhre mit pneumatischer Wanne und Fußzylinder, ein Lampenofen. Eisendraht, in centimeterlange Stücke geschnitten, oder Eisennägel.

Eine Porzellanröhre wird mit Eisendrahtstücken oder Eisennägeln gefüllt, die vordere Öffnung mit einer Gasableitungsvorrichtung verbunden

* Chem. Centr.-Blatt 1892, I, S. 584.

und in das hintere Ende eine halb mit Wasser gefüllte tubulierte Retorte eingesetzt. Hierauf legt man das Rohr in den Lampenofen (Fig. 623) und bringt es zum lebhaften Rotglühen. Es wird dann das Wasser in der Retorte zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden in Berührung mit dem glühenden Eisen (welches sich zu Oxyduloxyd oxydiert) reduziert, und Wasserstoff tritt aus. Man beendet den Versuch, indem man, noch während das Wasser lebhaft siedet, die Gasableitungsröhre aus dem Wasser nimmt und dann erst die Lampe verlöscht, damit das Zurücksteigen des Wassers aus der pneumatischen Wanne vermieden wird.

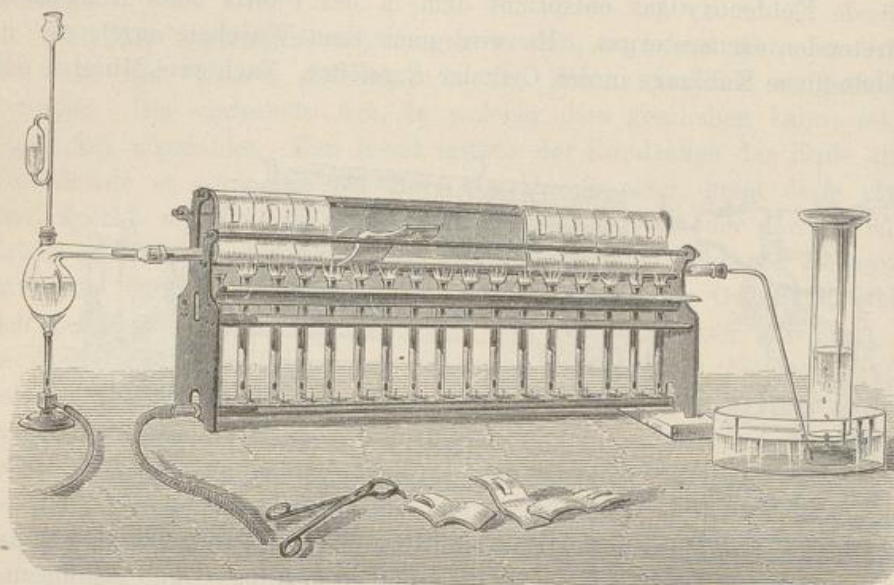


Fig. 623. Reduktion von Wasserdampf durch glühendes Eisen.

In einem Glasrohre ist der Versuch in der hier beschriebenen Weise nicht gut auszuführen, weil das Rohr fast regelmässig springt. F. STOLBA* empfiehlt, den Wasserdampf in der Röhre durch Glühen einer wasserhaltigen Substanz, am besten krystallisierten Gipses, zu entwickeln. Die Röhre ist hinten zugeschmolzen und wird an dieser Seite zu $\frac{1}{3}$ mit kleinen Stückchen Marienglas und vorn mit zerschnittenem, feinmaschigem Eisendrahtsieb gefüllt. Zuerst wird letzteres zum lebhaften Glühen gebracht und dann der Gips von vorn nach hinten erhitzt.

§ 97. Zersetzung von Wasserdampf durch Magnesium.

Ein Halbliterkolben. Eine böhmische Röhre, eine dazu passende

* Sitzungsbericht der k. böhmischen Gesellschaft der Wissensch., Juli 1879. — Chem. Centr.-Blatt 1879, S. 562.

Retorte, wie beim vorigen Versuche, das vordere Ende zu einer Spitze ausgezogen. Magnesiumband.

In einem Halbliterkolben bringe man Wasser zum lebhaften Sieden und tauche währenddessen ein mittels einer Zange gehaltenes Stück brennendes Magnesiumband ein (wie bei Fig. 593). Das Metall fährt fort zu brennen, wie in Luft, während aus dem Halse des Kolbens eine hohe blasse Flamme brennenden Wasserstoffs aufsteigt (KESSLER 1869).

Um den Versuch in etwas größerem Maßstabe auszuführen, schiebe man nach HENRY LEFFMANN* das zu einem Bündel zusammengewickelte Magnesiumband in eine böhmische Röhre, setze mittels eines durchbohrten Korke eine mit Wasser gefüllte Retorte ein, lege das Rohr auf zwei Röhrenträger, bringe das Wasser in der Retorte zum Sieden, bis alle Luft ausgetrieben und das Rohr so heiß geworden ist, daß keine Kondensation von Wasser innerhalb desselben mehr stattfindet. Wenn man hierauf die Röhre von außen stark erhitzt, so beginnt das Magnesium zu brennen, und an Stelle des Wasserdampfes strömt Wasserstoff aus der Röhre, den man leicht entzünden kann.

§ 98. Reduktion von Kohlensäure aus Holzkohle durch Natrium.

Zwei böhmische Glasröhren; ein Platinblech, 10 cm lang, 4 cm breit, ein Porzellanschiffchen, ein Gasometer mit Sauerstoff oder ein Sauerstoffentwicklungsapparat, ein Trockenapparat. Holzkohle als gröbliches Pulver, staubfrei; Asbest, Kalium und Natrium; ein Kelchglas mit gewöhnlichem Alkohol.

Ein böhmisches Rohr wird in derselben Weise beschickt, wie bei der Verbrennung von Kohlenstoff im Sauerstoffstrom: man verschließt das eine Ende mit einem durchbohrten Korke, schiebt einen lockeren Asbestpfropf vor, füllt Kohle in einer Schicht von 15—20 cm Höhe hinein, biegt das Platinblech über einer Glasröhre cylindrisch zusammen, schiebt es in die Röhre, so daß es die Innenwand derselben auskleidet, so weit hinein, daß es 1—2 cm von der vorderen Öffnung absteht, setzt einen zweiten Asbestpfropf locker auf und verschließt auch dieses Ende mit einem durchbohrten Korke. Nun bringt man die Kohle durch Schütteln und Neigen des Rohrs in die Platinblechröhre, legt das Rohr horizontal auf zwei Röhrenhalter, verbindet es mit einem Trockenapparate und mit einem Sauerstoffgasometer (Fig. 624). Hierauf wird ein zweites Rohr an einer Seite mit einem durchbohrten Korke verschlossen, auf zwei Röhrenträger gelegt und mit dem ersten Rohre durch einen Kautschukschlauch

* *Chemical News*, Bd. 42, S. 118. — *Chem. Centr.-Blatt* 1880, S. 661.

verbunden (Fig. 625). Man erhitzt das Rohr an der Stelle, wo das Platinblech liegt und leitet Sauerstoff ein, bis die Verbrennung beginnt. Dann befreit man ein größeres Stück Kalium oder Natrium von seiner Rinde, schneidet es in längliche dünne Stückchen, legt dieselben rasch in ein Porzellanschiffchen und schiebt es in das offene Ende der zweiten Röhre hinein. Man reguliert nun den Sauerstoffstrom so, daß zu dem zweiten Rohre nur Kohlensäure ausströmt, was man durch Einstecken

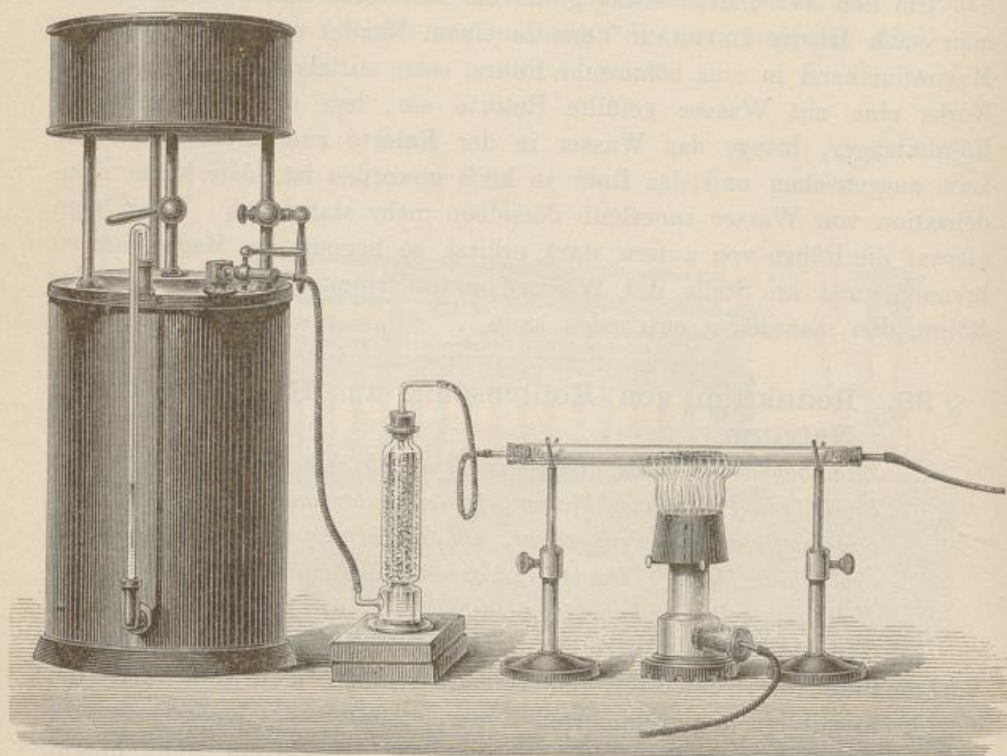


Fig. 624.

Oxydation und Reduktion

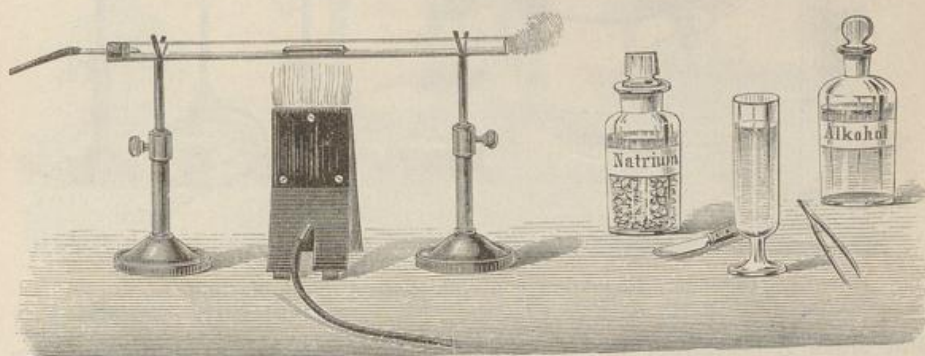
eines brennenden Holzspans konstatiert. Endlich wird das zweite Rohr an der Stelle, wo das Porzellanschiffchen steht, stark erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion, indem das Metall im Porzellanschiffchen die Kohlensäure reduziert, sich selbst dabei oxydiert und dadurch ins Glühen kommt. Es bedeckt sich dabei mit einer schwarzen Schicht von fein verteiltem Kohlenstoff. Nach Beendigung des Versuchs läßt man das Rohr erkalten, nimmt das Porzellanschiffchen heraus und wirft es in Alkohol, wodurch das noch unverbrannte Metall unter ruhiger Wasserstoffentwicklung vollständig gelöst wird, der Kohlenstoff aber zurückbleibt. Letzteren sammelt man auf einem Filter.

Von besonderem Interesse ist es bei diesem Versuche auf die Wanderung des Kohlenstoffs aus dem einen Rohre in das andere aufmerksam zu machen, wobei der Sauerstoff als Vehikel dient, eine Erscheinung, die eine gewisse Analogie mit der Wanderung des Kohlenstoffs aus dem Tierreiche durch die Luft in das Pflanzenreich besitzt.

§ 99. Reduktion von Kohlensäure durch Kalium im Kugelrohre.

Ein Kugelrohr aus böhmischem Glase, zwei Röhrenhalter, ein Apparat zur Wasserstoffentwicklung, ein anderer zur Entwicklung von Kohlensäure aus Marmor. Eine dreihalsige kleine Woulfe'sche Flasche. Kalium.

Durch die Korke der Woulfe'schen Flasche führen drei Glasröhren, zwei bis auf den Boden derselben, eine dicht unter dem Korke endigend. Letztere wird mit dem Kugelrohre, die beiden ersten mit dem Wasserstoff-, bezw. Kohlensäureapparate verbunden. Die Woulfe'sche Flasche ist zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Man bringt einige erbsen-



von Kohlensäure aus Holzkohle. Fig. 625.

große Stücke Kalium in das Kugelrohr, leitet Wasserstoff aus dem Gasometer durch den ganzen Apparat, bis alle Luft verdrängt ist, und zündet das austretende Gas an. Hierauf mäfsigt man den Strom so, daß die Flamme nur ganz klein ist, setzt unter die Kugel eine Lampe, um das Kalium in Dampf zu verwandeln, welcher das Innere der Kugel erfüllt, und stellt, sobald dies geschehen ist, den Wasserstoffstrom ab, während man zugleich den Hahn des Kohlensäureapparats öffnet (Fig. 626). Sobald die Kohlensäure in die mit Kalium erfüllte Kugel tritt, kommt der ganze Inhalt derselben in lebhaftes Glühen, der glänzende Metallüberzug verschwindet von der Glaswand, und an seiner Stelle bedeckt sich diese

mit einer schwarzen Schicht von Kohlenstoff. Nach dem Erkalten wird die Kugelhöhre mit Alkohol ausgespült, welcher die blättrige Kohle vom Glase ablöst (HEUMANN).

§ 100. Reduktion von Kohlensäure durch Magnesium.

Ein kurzes böhmisches Glasrohr, ein Retortenhalter, ein Kohlensäureentwicklungsapparat, Magnesiumband, Asbest. — Ein weites, cylindrisches, unten verengtes Glasrohr (Bürettenrohr).

Soll die Reduktion im Rohre vorgenommen werden, so wickelt man das Magnesiumband bauschförmig zusammen, schiebt es in das Rohr, setzt

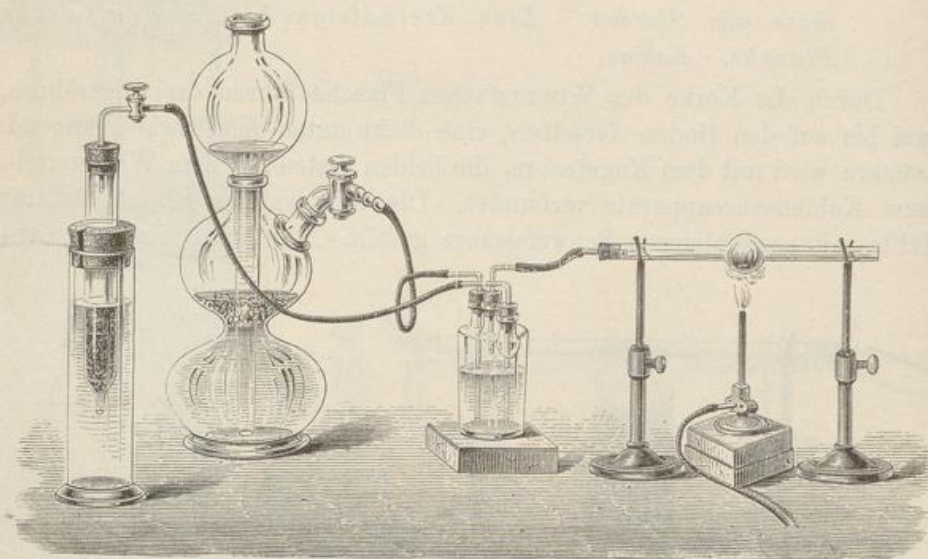


Fig. 626. Reduktion von Kohlensäure durch Kalium.

erst einen Asbestpfropf und dann einen Kork auf, spannt es in den Retortenhalter und verbindet das Ende, wo kein Asbestpfropf liegt, mit dem Kohlensäureentwicklungsapparate. Durch Untersetzen einer Lampe wird das Magnesium zum Glühen gebracht und dann Kohlensäure eingeleitet. Das Metall verbrennt darin anscheinend gerade so wie in Luft (Fig. 627), während sich das dabei entstehende Oxyd mit schwarzer Kohle bedeckt. Nach dem Abkühlen steckt man das Rohr in ein Kelchglas und gießt verdünnte Salzsäure hinein, welche die Magnesia löst, den Kohlenstoff als Pulver zurückläßt.

Oder: ein Bürettenrohr wird senkrecht in einen Retortenhalter gespannt und mittels eines Kautschukschlauchs von unten her Kohlensäure eingeleitet, bis das ganze Rohr damit erfüllt ist, was man durch Eintauchen eines Spans zeigt. Man faßt nun ein etwa 3 dcm langes

Stück glattgestrichenes Magnesiumband mit der Zange, entzündet es in der Lampe und hält es ruhig in das Rohr, während man den Kohlensäurestrom langsam weiter gehen läßt (Fig. 628). Die Verbrennung setzt sich im Rohre fort, wobei unter prasselndem Spritzen das gemischte Oxydations- und Reduktionsprodukt an die Glaswand geschleudert wird und dort hängen bleibt. Das mit schwarzen Flecken und weißem Staub bedeckte Rohr wird nachher mit verdünnter Salzsäure ausgespült und dadurch die Kohle wie vorher von der Magnesia getrennt.

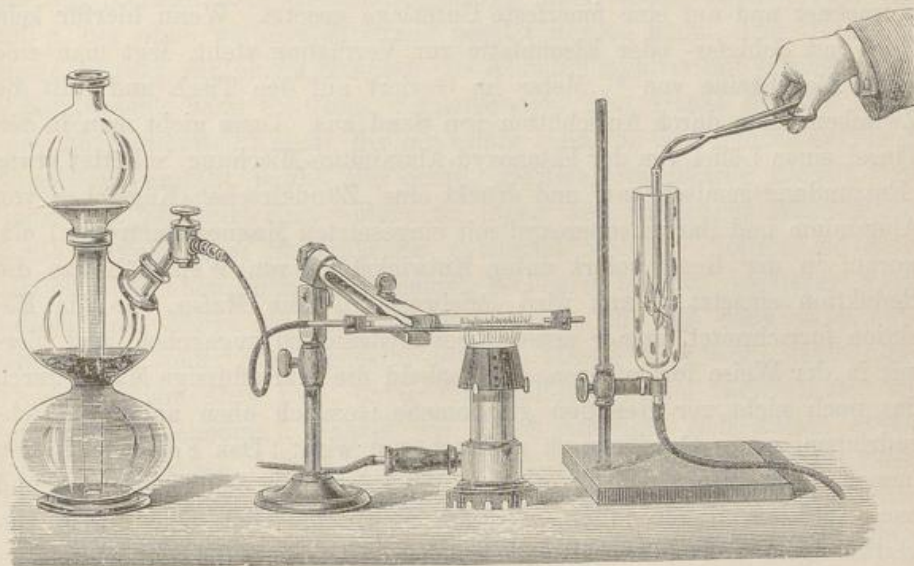


Fig. 627.

Fig. 628.

Reduktion von Kohlensäure durch Magnesium.

§ 100A. Reduktion von Metalloxyden durch Aluminium.

- a) Mehrere Tiegel zur Metallabscheidung, mit Magnesia ausgekleidet, ca. 20 cm hoch. Eisenoxyd-Aluminium-Mischung, Manganoxyd-Aluminium-Mischung. Entzündungsgemisch. Zündkirschen.
- b) Ein eiserner Niet von ca. 250 g, mit cementierter Erwärmungsmasse umkleidet. Entzündungsgemisch. Zündkirschen.
- c) Ziegelsteine. Eine Schmiedezange, ein großer Amboss, ein Schmiedehammer.

Das Aluminium ist ein äußerst kräftiges Reduktionsmittel für die Oxyde schwerer Metalle. Wird es in Pulverform z. B. mit einem gepulverten Metalloxyd gemischt und das Gemenge an einer Stelle entzündet, so beginnt die Reduktion sofort und setzt sich fortschreitend weiter fort, wobei so viel Wärme frei wird, daß bald lebhafteste Weißglut eintritt und das reduzierte Metall zum Schmelzen kommt.

Diese Reduktion ist von HANS GOLDSCHMIDT zur Anstellung außerordentlich effektvoller Vorlesungsversuche benutzt worden, zu denen die „Chemische Thermo-Industrie“ in Essen a. d. Ruhr die fertig zubereiteten Materialien liefert (s. Verzeichnis der „Apparate für bestimmte Versuche“). Man kann sich auf folgende zwei Versuche beschränken:

a) Reduktion von Eisenoxyd. Der mit Magnesia ausgefütterte Tiegel wird zuvor mit Hilfe der Gebläselampe, deren Flamme man auf die innere Auskleidung leitet, durch starkes Erhitzen vollständig ausgetrocknet und auf eine feuerfeste Unterlage gesetzt. Wenn hierfür kein Herd mit Schiefer- oder Eisenplatte zur Verfügung steht, legt man eine Lage Ziegelsteine von $\frac{1}{2}$ Meter im Geviert auf den Tisch und füllt die Zwischenräume durch Aufschütten von Sand aus. Dann giebt man in den Tiegel einen Löffel von der Eisenoxyd-Aluminium-Mischung, schüttet etwas „Entzündungsgemisch“ auf und drückt eine „Zündkirsche“ (Kügelchen von Aluminium und Bariumsuperoxyd mit eingesetzten Magnesiumstreifen) ein, worauf in der Regel sofort unter Entwicklung von Weißglühhitze die Reduktion einsetzt. Dann wird löffelweise in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, immer neues Eisenoxydgemisch zugegeben, und hiermit in der Weise fortgefahren, daß, sobald die feurigflüssige Masse durch das noch nicht zur Reaktion gekommene Gemisch oben anfängt durchzudringen, neues Oxydgemisch aufgeschüttet wird. Das Feuer muß also immer sofort wieder gedeckt werden. So kann man den Tiegel nach und nach bis zum Rande füllen, wodurch man schließlich eine Masse von glutflüssigem Korund erhält, in welcher sich das reduzierte Metall zu einem Regulus zusammenballt, der sich am Boden des Tiegels ansammelt. Die Oberfläche der geschmolzenen Korundmasse strahlt helle Weißglut aus, weshalb es ratsam ist, das Auge durch eine blaue Brille zu schützen. Die oberste Schicht erstarrt ziemlich rasch. Wird die Decke eingestossen, so quillt flüssiger Korund hervor. Ein Eisenstab von ca. 10 mm Dicke schmilzt in der feurigflüssigen Masse nach mehreren Sekunden ab. Nach dem Erkalten wird der Tiegel umgestülpt und zerschlagen, worauf man den Eisenregulus von der erstarrten Schlacke trennt. Jener besteht aus kohlefreiem dichten Eisen.

Auch Manganoxyde lassen sich in dieser Weise durch Aluminiumpulver leicht reduzieren. Das kohlefreie Mangan ist luftbeständig und zerfällt nicht, wie das durch Reduktion mittels Kohle erhaltene, zu Pulver; auch zeigt es meist schöne Anlauffarben. Man braucht zu diesen Versuchen, unter Anwendung eines Tiegels von etwa 20 cm Höhe, 1—1,3 kg Reduktionsgemisch. Führt man den Versuch in kleinerem Maßstabe aus, so ist er weniger effektiv und der Regulus weniger schön.

Auch die Reduktion von schwerer schmelzbaren Metallen, z. B. von

Chrom, gelingt in dieser Weise, doch erhält man nur dann einen guten, dichten Regulus, wenn man mehrere Kilogramm Oxydgemisch in Arbeit nimmt.

b) Erzeugung hoher Temperaturen. Die Erzeugung höchster Weißglut im Laufe weniger Minuten läßt sich mit Hilfe der oben beschriebenen Reaktion an größeren Eisenmassen auf dem Experimentiertisch in überraschendster Weise darthun. Zu diesem Zwecke eignet sich ein mit „cementierter Erwärmungsmasse“ überzogener eiserner Niet von 250 g, der ohne weiteres in Brand gesetzt werden kann. Die Überzugsmasse besteht aus einem Gemisch von Aluminiumpulver mit verschiedenen Metalloxyden, Sand etc. und Cementmasse. Das Ganze hat die Form eines abgestumpften Kegels, der mit seiner kleineren Grundfläche auf einen Ziegelstein gestellt wird. Die obere, größere Grundfläche enthält zwei eingesetzte Zündkirschen, welche an ihrem herausragenden Magnesiumbande mittels eines Streichholzes entzündet werden. Sollten sie etwa nutzlos abbrennen, ohne daß sofort Weißglut eintritt, so drückt man mittels einer Zange eine neue Zündkirsche ein, die sich dann selbst entzündet und sofort die Weißglut bewirkt. Diese setzt sich, rasch fortschreitend, von oben nach unten fort und nach kaum zwei Minuten ist der Prozeß beendigt. Sobald die Masse anfängt, sich außen etwas dunkler zu färben, stürzt man den Niet um, zerschlägt mittels eines Hammers die anhaftende Schlacke, faßt den weißglühenden Niet mittels einer Schmiedezange, und kann ihn nun auf dem Amboss mittels eines schweren Hammers ganz kunstgerecht schmieden.

Der Versuch läßt sich auch mit größeren Eisenmassen ausführen, wozu von der genannten Fabrik Niete von 500—1000 g Gewicht geliefert werden. Diese sind unbekleidet. Man füllt einen gewöhnlichen Eimer, welcher von Holz sein kann, mit gut ausgetrocknetem Sand. In diesen drückt man einen Holzbolzen in Form eines abgestumpften Kegels ein, der mit einer losen Hülle von starkem Papier umgeben ist, und zieht ihn dann mittels eines eingesetzten Bohrers wieder heraus, so daß die Papierhülle im Sande stecken bleibt. Nun schüttet man einige Löffel „Erwärmungsgemisch“ (Mischung von Aluminiumpulver mit Metalloxyden) in die Höhlung, setzt den schweren Niet, mit dem Kopfe nach oben, ein und füllt die ganze Höhlung mit dem Erwärmungsgemisch voll, so daß der Kopf des Niets noch einige Centimeter hoch davon bedeckt ist. Jetzt wird ein halber Löffel „Entzündungsgemisch“ aufgeschüttet, eine Zündkirsche eingedrückt und diese entzündet. Die Reaktion vollzieht sich nun innerhalb der Sandmasse und ist nach kaum 1—2 Minuten vollendet. Nach 3—4 Minuten kann der Eimer mit seinem Inhalte umgekippt werden, worauf man den durch und durch weißglühenden Niet mit der

Schmiedezeange erfasst und weiter verarbeitet. Zum Erhitzen einer Eisenmasse von etwa 500 g sind 900—1000 g Erwärmungsmasse nötig; bei Stücken von 1 kg Gewicht braucht man 2 kg der Masse.

Diese Reaktion wird zur lokalen Erwärmung von Metallmassen behufs Schweißens, Schmiedens etc. verwendet.*

II. Reduktion der Sulfide.

§ 101. Reduktion von Schwefelquecksilber (Zinnober).

- a) Ein Stück blankes Kupfer- oder Messingblech; Eisenstaub; Zinnober.
 b) Eine tubulierte Retorte mit Vorlage und Gasleitungsrohr, ein Sauerstoffgasometer, eine Schwefelsäuretrockenflasche.

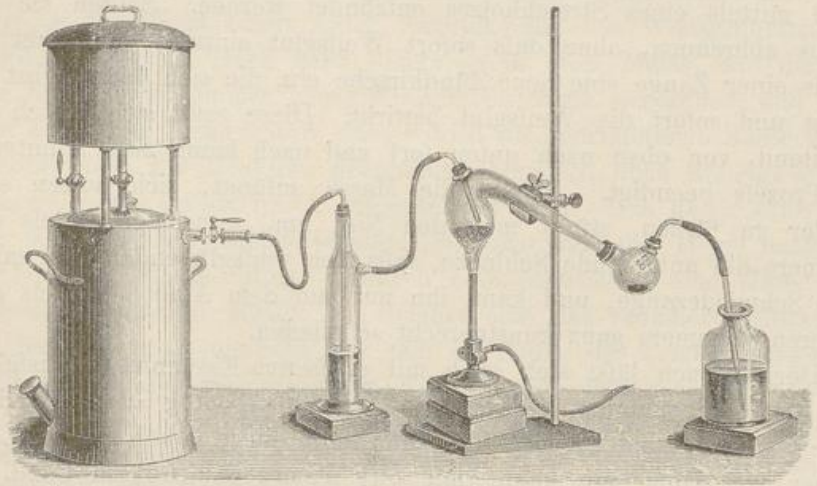


Fig. 629. Reduktion von Zinnober durch Sauerstoff.

Schwefelquecksilber (rotes wie schwarzes) läßt sich durch Metalle und durch Sauerstoff reduzieren.

a) Reduktion durch Metalle. Ein Stück blankes Kupferblech wird mit etwas Zinnober bedeckt, dieser angefeuchtet und mit einem Baumwollenbausch unter gelindem Drucke darauf verrieben. Wäscht man das Blech mit Wasser (oder verdünnter Salzsäure) ab, so erkennt man nach Beseitigung des schwarzen Überzugs von Schwefelkupfer eine silberglänzende spiegelnde Fläche von Quecksilberamalgam. Zinnober wird mit seinem sechsfachen Volum Eisenpulver im Mörser innig gemengt,

* *Zeitschrift für Elektrochemie*, Bd. 4, S. 494 und Bd. 6, S. 53. — *Chem. Centr.-Blatt* 1898, II, S. 84 und 1899, II, S. 459.

das Gemenge in ein kleines, langhalsiges Kölbchen geschüttet, dieses mit dem Halse in einen Probierglasshalter gespannt und die Kugel über der Lampe erhitzt. Nach einiger Zeit beobachtet man die Bildung eines Beschlags von metallischem Quecksilber im Halse des Kölbchens.

b) Reduktion durch Sauerstoff (oder Luft). In eine tubulierte Retorte wird etwas Zinnober gebracht, der Tubulus mit einem durchbohrten Korke verschlossen, durch welchen ein bis nahe zum Quecksilber reichendes Glasrohr geht, der Hals der Retorte mit einer Kugelvorlage und diese mit einer Gasableitungsröhre verbunden, während man andererseits die Gaseinleitungsröhre durch eine Schwefelsäurewaschflasche mit einem Sauerstoffgasometer verbindet. Man erwärmt hierauf den

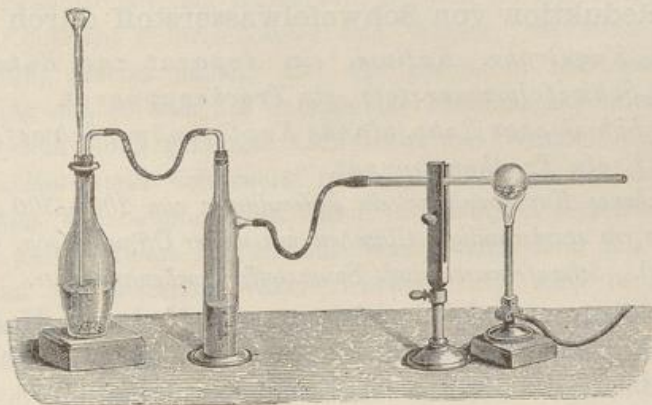


Fig. 630. Reduktion von Schwefelsilber durch Wasserstoff.

Zinnober durch Untersetzen einer Lampe gelinde und läßt Sauerstoff zuströmen, worauf man bald das Auftreten einer blauen Flamme bemerkt, die von dem Verbrennen des Schwefels zu schwefliger Säure herrührt (Fig. 629). Sie kann an dem Geruche erkannt werden und wird von der Sperrflüssigkeit absorbiert. Durch stärkeres Erhitzen der Retorte jagt man die Dämpfe des reduzierten Quecksilbers in den Hals, bzw. in die Vorlage der Retorte.

§ 102. Reduktion von Schwefelsilber.

Ein Kugelrohr von schwer schmelzbarem Glase, ein Röhrenhalter, ein Wasserstoffentwicklungsapparat, ein Sauerstoffgasometer. Schwefelsilber.

Schwefelsilber läßt sich durch Sauerstoff und durch Wasserstoff reduzieren.

a) Reduktion durch Sauerstoff. Schwefelsilber (erhalten durch gelindes Erwärmen von galvanisch gefällttem, metallischem, gut getrocknetem Silberpulver mit Schwefel) wird in eine Kugelhöhre gebracht, trockenes Sauerstoffgas hindurchgeleitet und die Kugelhöhre erhitzt. Unter Erglühen verwandelt sich das Schwefelsilber in metallisches Silber, wobei schweflige Säure, kenntlich am Geruch und an ihrem Verhalten, austritt.

b) Reduktion durch Wasserstoff. Das Kugelrohr wird gerade so mit Schwefelsilber beschickt, wie zu a). Statt des Sauerstoffs aber leitet man Wasserstoff durch und erhitzt (Fig. 630). Die Reduktion erfolgt hier unter Auftreten von Schwefelwasserstoff.

§ 103. Reduktion von Schwefelwasserstoff durch Metalle.

a) *Ein Kugelrohr, Kalium, ein Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein Trockenapparat.*

b) *Ein böhmisches Rohr, blanke Kupferspäne, Schwefelwasserstoff, ein Trockenapparat.*

c) *Trockenes Kupferpulver; ein Fußcylinder von 200—300 ccm Inhalt, oder ein starkwandiges Gläschen mit weiter Öffnung (sog. Opodeldoklas). Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, Trockenapparate.*

a) Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Kalium. In ein Kugelrohr (wie Fig. 630) bringe man ein kleines Stück blankes Kalium, verbinde das Rohr unter Einschaltung eines Trockenapparats mit einer Schwefelwasserstoffentwicklungsflasche und setze (unter dem gut ventilierten Abzuge) die Gasentwicklung in Gang. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, erhitze man die Kugel vorsichtig; das Natrium schmilzt und entzündet sich, wobei es unter Reduktion des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelkalium verbrennt.

b) Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfer. Zu diesem Versuche kann man denselben Apparat benutzen, welcher zum Glühen von Kupfer im Wasserstoffstrom benutzt wurde und in Fig. 470 abgebildet ist. Ein böhmisches Rohr wird mit blanken Kupferdrehspänen gefüllt, beiderseits mit Korken, die mit Gaseinleitungs-, bzw. Gasableitungsröhren versehen sind, verschlossen und nach Einschaltung eines Chlorcalciumturmes mit der Schwefelwasserstoffentwicklungsflasche verbunden. Nachdem alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, zündet man das Schwefelwasserstoffgas an (unter dem Abzuge oder auf dem Experimentierische unter dem offenen Rauchfange S. 16, Fig. 8). Die Schwefelwasserstoffflamme ist durch ihre Färbung und dadurch charakterisiert, dass sie auf einem hineingehaltenen kalten Porzellanscherben unverbrannten Schwefel

abscheidet. Man beginnt nun, das Rohr langsam zu erhitzen, indem man zuerst die Röhrenheizlampe daneben stellt, so daß es durch Strahlung erwärmt wird, und jene dann erst unterschiebt. Sobald das Kupfer heiß geworden ist, überzieht es sich mit einer blaugrauen Haut von Schwefelkupfer, und wenn der Schwefelwasserstoffstrom nicht zu lebhaft oder die Kupfermenge nicht zu gering war, tritt am Ausströmungsende nur Wasserstoff aus, welcher mit der für ihn charakteristischen blauen Flamme brennt, auch auf kaltem Porzellan keinen Schwefel mehr abscheidet.

c) Reduktion von Schwefelwasserstoff durch Kupfer unter gleichzeitiger Wiederverbrennung des Wasserstoffs. Während Kupfer in der Kälte durch Schwefelwasserstoff fast gar nicht angegriffen wird, erfolgt der Angriff sehr leicht, wenn gleichzeitig Sauerstoff mitwirkt, dessen Verwandtschaft zum Wasserstoff offenbar die Zersetzung begünstigt. Hierdurch entsteht Schwefelkupfer und Wasser, wie MERZ und WEITH zuerst (1869) gezeigt haben. Bei der Reduktion tritt starke Wärmeentwicklung ein, so daß das entstandene Knallgas explodiert. Der Versuch läßt sich völlig gefahrlos nach MERZ und WEITH* folgendermaßen ausführen: Man stellt sich zuerst trockenes Kupferpulver her, indem man eine Lösung von Kupfersulfat durch Elektrolyse zersetzt, das ausgeschiedene pulverförmige Kupfer mit Wasser und dann mit Alkohol abwäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Es wird in einem wohlverschlossenen Gefäße aufbewahrt. Man füllt nun einen Fußcylinder von 2—300 ccm Inhalt mit $\frac{1}{3}$ Schwefelwasserstoff und $\frac{2}{3}$ Sauerstoff und bedeckt ihn mit einer gut schließenden Glasplatte; dann schüttet man $\frac{1}{2}$ —1 g des getrockneten Kupferpulvers auf ein kleines Kartonblättchen, welches man mittels Fäden in horizontaler Lage an einer Papp- oder Korkscheibe, die groß genug ist, um die Öffnung des Cylinders zu bedecken, aufgehängt hat, und senkt es in das Gasgemenge, indem man die Scheibe auf den Cylinder legt. Das Kartonblättchen muß etwa in der Mitte des Cylinders hängen. Das Kupferpulver wird sofort schwarz und gerät in lebhaftes Glühen; es tritt weißer Dampf (zersetzer Schwefelwasserstoff) auf, und ungefähr nach einer halben Minute explodiert das Gasgemenge mit blendender, nahezu weißer Flamme, wobei die Korkscheibe in die Höhe geschleudert wird. — In einer anderen Weise läßt sich der Versuch ausführen, wenn man in ein offenes Gläschen von 150—200 ccm Inhalt mit weiter Öffnung (sogenanntes Opodeldokglas) von oben her zwei, aufserhalb durch einen Retortenhalter getragene Röhren einsenkt, so daß sie bis fast auf den Boden reichen und sich diametral im Glase gegenüberstehen. Man schüttet einige Gramm Kupferpulver ein, leitet Schwefel-

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 13, S. 722.

wasserstoff zu und läßt dann zeitweilig durch das andere Rohr, welches mit einem Sauerstoffgasometer verbunden ist, rasch etwas Sauerstoff eintreten. Das Kupfer kommt jedesmal zum Glühen und bringt die Gase zur Explosion.*

III. Reduktion der Chloride, Bromide, Jodide.

§ 104. Reduktion von Eisenchlorid durch Wasserstoff.

Ein böhmisches Rohr mit Kugelvorlage und Gasableitung; ein Wasserstoffentwicklungsapparat. Eisenchlorid.

Man bringt einige Gramm Eisenchlorid mittels der halbcylindrischen Einfüllungsrinne in die Mitte des Rohrs und setzt den Apparat zusammen. Das Gasableitungsrohr senkt man in ein Kelchglas mit Wasser, welches mit Lackmus blau gefärbt ist. Nachdem durch Wasserstoff alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, erhitzt man die Röhre zum schwachen Glühen, doch so, daß das Eisenoxyd sich möglichst wenig verflüchtigt. Die eingetretene Zersetzung erkennt man an der bald erfolgenden Rötung des Lackmus in der Vorlage, sowie daran, daß sich das Rohr innen mit einem grauschwarzen, metallisch spiegelnden Beschlage bedeckt. Man kann zeitweilig das Ableitungsrohr aus dem Wasser nehmen und das Auftreten der Salzsäurenebel zeigen.

§ 105. Reduktion von Chlorsilber durch Wasserstoff.

Ein Kugelrohr von schwer schmelzbarem Glase, ein Röhrenhalter, ein Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff, ein Trockenapparat. Chlorsilber.

Trockenes, pulverförmiges, weißes Chlorsilber wird in die Kugelröhre gebracht und diese mit dem Wasserstoffentwicklungsapparate verbunden, wie Figur 630 zeigt. Leitet man jetzt Wasserstoff hindurch und erhitzt das Kugelrohr durch einen einfachen BUNSEN'schen Brenner, so sieht man bald an der Öffnung des Rohrs Nebel von Chlorwasserstoff auftreten, deren Natur man durch ihre Wirkung auf blaues Lackmus erkennt (BOUSSINGAULT; AUG. VOGEL**). Man kann das Gas mittels einer langen Gasableitungsrohre in einen trockenen Fußcylinder leiten und diesen nach Beendigung des Versuchs, mit einer Glasplatte bedeckt, verkehrt

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 13, S. 722.

** *Chem. Centr.-Blatt* 1871, S. 532.

in Wasser tauchen, welches in den Cylinder tritt und denselben zum Teil anfüllt.

Jodsilber wird nur in höchster Weifsglühhitze unvollkommen durch Wasserstoff reduziert.

§ 106. Reduktion von Chlor- und Bromblei, Chlor- und Bromkadmium durch Wasserstoff.

Mehrere böhmische Röhren mit Porzellanschiffchen oder mehrere Kugelhöhren, ein Wasserstoffentwicklungsapparat mit Trockenrohr. Chlor- und Bromblei. Chlor- und Bromkadmium.

Alle vier Haloide lassen sich nach POTILITZIN* durch Erhitzen im Wasserstoffstromen reduzieren. Die Versuche werden gerade so ausgeführt, wie die Reduktion des Chlorsilbers. Die Einwirkung beginnt schon unter der Schmelztemperatur der Salze, geht aber nach dem Schmelzen derselben mit so großer Lebhaftigkeit von statten, daß aus dem offenen Ende des Rohrs reichliche Nebel von Chlor-, bezw. Bromwasserstoff austreten. Besonders energisch ist die Einwirkung des Wasserstoffs auf Bromkadmium; das reduzierte Metall setzt sich dabei in dem kälteren Teile des Rohrs als ein glänzender, metallischer Ring ab.

§ 107. Reduktion von Chlormagnesium, bezw. Chloraluminium durch Natrium.

Ein hessischer Tiegel, ein Glühofen, Chlormagnesium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Fluorcalcium; Natrium.

Ein im kleinen nicht wohl auszuführender Versuch. Im großen Maßstabe verfährt man zur Darstellung des Magnesiums wie folgt: Man mischt 600 g wasserfreies Chlormagnesium mit 100 g einer Mischung aus 7 Teilen Chlornatrium und 9 Teilen Chlorcalcium mit 100 g reinem, gepulvertem Fluorcalcium; diesem Gemenge setzt man 100 g Natrium in Stücken zu, welche man darin verteilt. Die Masse wird dann mittels eines Eisenblechs in einen stark glühenden Tiegel eingetragen und letzterer geschlossen. Nach Beendigung der am Geräusch wahrnehmbaren Reaktion rührt man den Inhalt mit einer eisernen Stange um, bis das Gemenge der geschmolzenen Substanz gleichförmig fließt. Man nimmt den Tiegel aus dem Ofen, und wenn die Salzmasse dem Erkalten nahe ist, gießt man sie nach einem nochmaligen Umrühren auf eine eiserne Platte aus. Das Magnesium ist in der erstarrten Masse in Form kleiner Kügelchen verteilt; man zerschlägt diese und liest das Metall aus. —

* *Chem. Centr.-Blatt* 1880, S. 20.

SONSTADT empfiehlt, eine Lösung von Chlormagnesium und Kochsalz einzudampfen, zu schmelzen und diese Masse, mit Natriumstücken gemischt, in einem Eisentiegel zu glühen.

§ 108. Reduktion von Chlorwasserstoffgas durch Kalium oder Natrium.

Ein Kugelrohr, eine Gasentwicklungsflasche mit Trichterrohr oder ein Gasentwicklungsapparat nach Thiele (S. 190 Fig. 258), ein Trockenapparat, ein Fußcylinder mit pneumatischer Wanne. Kalium, bezw. Natrium.

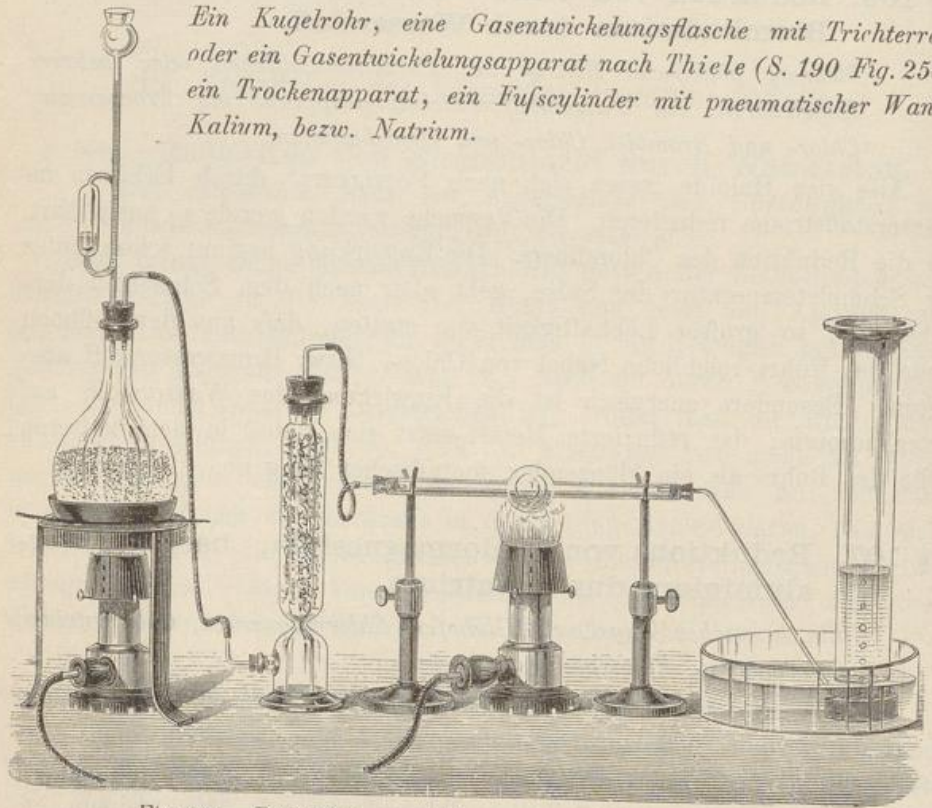


Fig. 631. Reduktion von Chlorwasserstoffgas durch Natrium.

In das Kugelrohr werden einige erbsengroße Stücke wohlabgetrockneten Natriums, bezw. Kaliums gebracht, das Rohr mittels eines mit Chlorcalcium gefüllten Absorptionsturmes mit einer Gasentwicklungsflasche verbunden, welche konzentrierte Salzsäure enthält. Andererseits hat das Kugelrohr eine Gasableitungsvorrichtung, welche in die pneumatische Wanne reicht und unter den darin aufgestellten Cylinder geschoben werden kann. Durch Erhitzen entwickelt man aus der wässrigen Salzsäure einen nicht zu raschen Strom Chlorwasserstoffgas. (Zur Entwicklung des letzteren kann man sich auch des auf S. 190 beschriebenen Apparats nach THIELE bedienen, indem man die Flasche mit konzentrierter Salzsäure füllt und durch das Rohr konzentrierte Schwefelsäure nachgießt.)

Das Metall im Kugelrohre bedeckt sich bald mit einer weissen Schicht von Chlornatrium. Es wird hierauf gelinde erwärmt, wodurch jenes schmilzt und bald im Chlorwasserstoffstrome zu brennen beginnt (Fig. 631). Das Chlornatrium (bezw. Chlorkalium) setzt sich im hinteren Ende des Rohrs ab, welches deshalb hinreichend weit sein muß, damit es sich nicht verstopft. Sobald man dies an dem Steigen der Sperrflüssigkeit im Sicherheitsrohre gewahr werden sollte, muß man sogleich die Gasentwicklung unterbrechen und das Rohr aus der pneumatischen Wanne nehmen. Der Wasserstoff wird im Fulsylinder aufgefangen, kann aber auch gleich an der Austrittsöffnung des Rohrs entzündet werden, wo er mit durch Kalium violett (bezw. durch Natrium gelb) gefärbter Flamme brennt.

§ 109. Reduktion von Chlorwasserstoff durch Natriumamalgam.

Eine kleine zweihalsige Woulfe'sche Flasche mit Gaseinleitungsrohr, am unteren Ende 8 mm weit, und Gasableitungsrohr, letzteres zu einer nicht zu engen Spitze ausgezogen. Ein Apparat zur Entwicklung von Chlorwasserstoffgas nebst Chlorcalciumturm, wie zum vorigen Versuche. Natrium, Quecksilber.

Man stellt sich zuerst flüssiges Natriumamalgam her, wobei man in folgender Weise verfährt. In die Mitte eines Pappdeckels macht man mit einem scharfen Messer einen Kreuzschnitt und steckt den Stiel eines Mörserpistills hindurch (s. im V. Abschn. bei Ammoniumamalgam). Dann bringt man in eine trockene Reibschale etwas Quecksilber und darauf eine frisch geschnittene Scheibe Natrium. Durch Drücken sucht man das Natrium mit dem Pistill zu fassen und reibt es ein wenig, worauf unter schwacher Verpuffung und Feuererscheinung die Verbindung beider statt hat. Dies wiederholt man einige Male unter Zusatz von steigenden Mengen Quecksilber, so daß ein dünnflüssiges Amalgam entsteht (1 Teil Natrium auf wenigstens 150 Teile Quecksilber). Dieses Amalgam wird in eine WOLFFE'sche Flasche gebracht, so daß dieselbe mindestens zur Hälfte damit gefüllt ist; dann leitet man durch das weite Gaszuleitungsrohr einen Strom Chlorwasserstoff ein. (Um den Druck des Quecksilbers zu überwinden, gießt man in das Sicherheitsrohr der Salzsäureentwicklungsflasche etwas Quecksilber.) Das Chlorwasserstoffgas wird durch das Natrium des Amalgams unter Bildung von Chlornatrium und Freiwerden von Wasserstoff zersetzt. Letzterer entströmt dem Gasableitungsrohre, welches in der zweiten Öffnung der WOLFFE'schen Flasche steckt, und kann, nachdem alle Luft beseitigt ist, dort entzündet werden. Das Quecksilber wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen.

VIERTES KAPITEL.

Reduktion (Spaltung) mittels Elektrizität (Elektrolyse). Konstante Verhältnisse.

§ 110. Reduktion von Wasser durch Elektrolyse.

a) *Eine galvanische Batterie. Ein Zersetzungsgefäß zur Erzeugung von Knallgas auf elektrolytischem Wege mit pneumatischer Wanne und Fußcylinder zum Auffangen der gemischten Gase; verdünnte reine Schwefelsäure (1:10).*

b) *Ein zweiseitenkliger Zersetzungsapparat für Wasser mit Platinelektroden; verdünnte reine Schwefelsäure (1:10).*

Die Einrichtung und Aufstellung einer größeren galvanischen Batterie und eines Akkumulators mit den dazu gehörigen Nebenapparaten ist auf

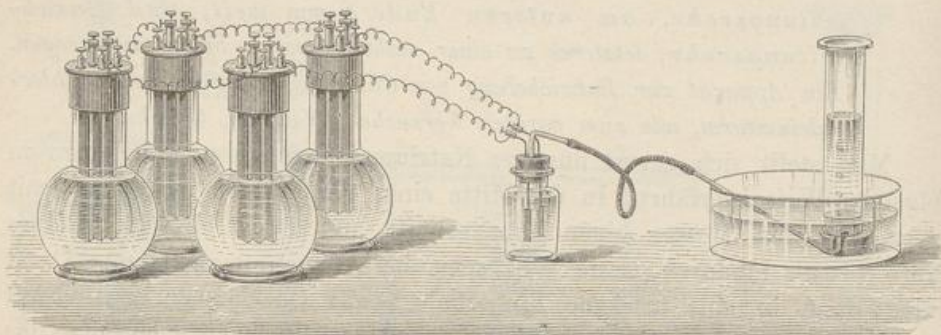


Fig. 632. Reduktion von Wasser durch Elektrolyse.

S. 58—79 ausführlich beschrieben. Wenn man über eine solche Einrichtung nicht verfügt, so genügen zur Ausführung der vorliegenden Versuche 2—4 BUNSEN'sche Salpetersäure- oder Chromsäure-Elemente von mittlerer Größe mit frischer Füllung.

a) Darstellung von Knallgas durch Elektrolyse. Ein hierzu geeigneter Apparat ist in Figur 632 dargestellt. Derselbe besteht aus einem kleinen weithalsigen Gläschen, durch dessen Kautschukstöpsel zwei in Röhren eingeschmolzene und außen mit Klemmschrauben versehene Platindrähte luftdicht eingesteckt sind, welche unten in schmale Platinelektroden endigen. In der zwischen beiden angebrachten Durchbohrung steckt ein umgebogenes Glasrohr, welches dicht unter dem Korke endigt und mit der Gasableitungsvorrichtung verbunden ist. Man füllt das Gefäß mit einer Mischung von 1 Teil reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen reinen Wassers ganz voll, so daß keine Luftblasen zurück-

bleiben, verbindet die Klemmschrauben mit den Poldrähnen der Batterie und schließt den Strom. Die entweichenden Gase kann man in einem kleinen Fußcylinder auffangen. Wenn man sie aber anzünden will, so ist es besser, eine kleine Quantität davon in Seifenwasser zu leiten, so daß sich eine etwa walnufsgroße Menge Schaum bildet. Das elektrolytisch dargestellte Knallgas explodiert mit einer solchen Energie und mit so außerordentlich heftigem Knalle, daß unbedingt abzuraten ist, vor Schülern größere Mengen, als hier angegeben ist, auf einmal zu entzünden.

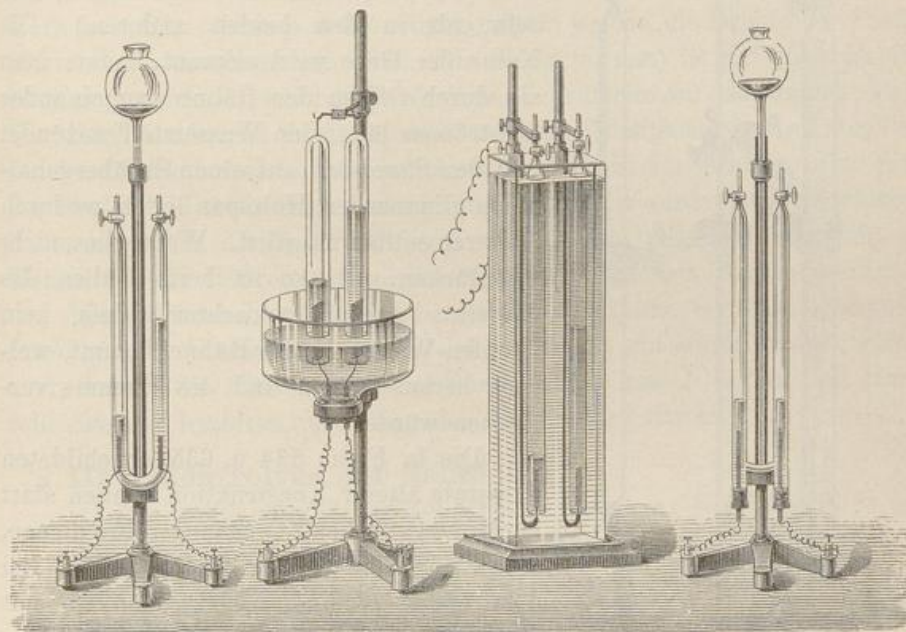


Fig. 633.

Fig. 634.

Fig. 635.

Fig. 636.

Voltmeter.

b) Elektrolyse des Wassers im zweiseitenkligen Zersetzungsapparate. Die Form, welche HOFMANN dem Wasserzersetzungapparate gegeben (Fig. 633), ist für den Gebrauch höchst bequem; die Füllung geschieht ohne alle Schwierigkeit, indem man die Hähne öffnet und durch die Kugeln langsam so viel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (1:10) oben einfließen läßt, daß beide Röhren bis ziemlich dicht unter die Hähne gefüllt werden; dann schließt man die Hähne, gießt noch so viel Wasser nach, daß es in der mittleren Röhre 1—2 cm über den Hähnen steht, und verbindet die Klemmschrauben mit den Poldrähnen, worauf die Zersetzung sofort beginnt. Das Volumverhältnis von 1 Teil Sauerstoff zu 2 Teilen Wasserstoff hält sich während des ganzen Versuchs

konstant. (Da die beiden Gase, Sauerstoff und Wasserstoff, in Wasser etwas löslich sind, aber nicht im gleichen Verhältnis davon aufgenommen werden, so verhalten sich die Volume beider nicht genau wie 1:2; man lasse daher die beiden Flüssigkeitssäulen sich zuerst mit den Gasen sättigen, was sehr leicht dadurch geschehen kann, daß man den elektrischen

Strom bei geöffneten Hähnen eine gewisse Zeitlang den Apparat passieren läßt, doch darf in diesem Falle selbstverständlich der Wasserstand im dritten Rohre nicht höher sein, als in den beiden anderen.) Die Natur der Gase wird erkannt, indem man sie durch Öffnen der Hähne nacheinander ausströmen läßt, den Wasserstoff anzündet und den Sauerstoff auf einen darübergehaltenen glimmenden Holzspan leitet, wodurch letzterer entflammt wird. Wenn dies nicht mißglücken soll, so ist beim Füllen des Apparats darauf zu achten, daß kein Tropfen Wasser in die Hähne kommt, welches herauspritzen und die Flamme verlöschen würde.

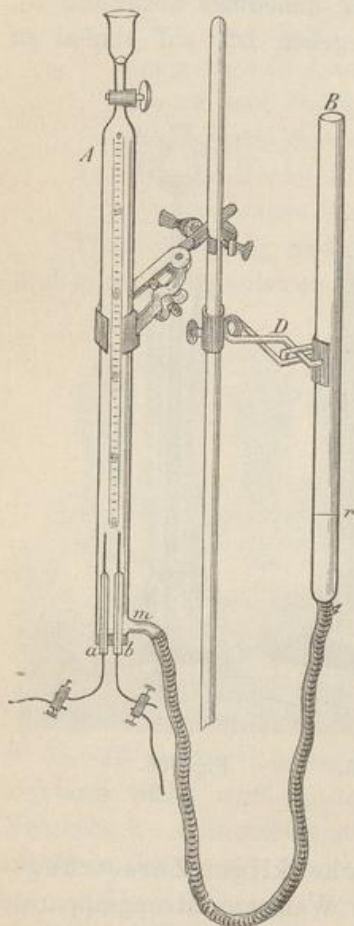


Fig. 637. Voltameter.

ein und hängt sie, nachdem man die Platinelektroden eingeschoben hat, wieder an ihren Haken auf. Die Prüfung der Gase kann nur geschehen, indem man die Röhren wieder aus dem Wasser heraushebt. Figur 635 (WIEDEMANN) ist unzweifelhaft eine Verbesserung dieses Apparats. Die Röhren tauchen hier ihrer ganzen Länge nach in das Wasser und füllen sich bei geöffneten Hähnen von selbst. Die Prüfung der Gase kann wie beim HOFMANN'schen Apparate geschehen.

Die in Figur 634 u. 635 abgebildeten Apparate älterer Konstruktion können statt der HOFMANN'schen Zersetzungsröhre dienen, lassen sich aber weniger bequem füllen. Bei dem ersten sind die Elektroden an mit Guttapercha überzogenen Drähten, welche durch den unteren Kork führen und hier mit Siegellack oder Paraffin gedichtet sind, befestigt. Das weite, schalenartige Gefäß wird mit der Zersetzungsflüssigkeit gefüllt; dann nimmt man die Röhren von ihren Trägern, gießt sie voll Wasser, verschließt sie mit dem Daumen, taucht sie umgekehrt

Bekanntlich benutzt man die Wasserzersetzung durch den elektrischen Strom zur Bestimmung der Stärke desselben (Voltameter). Das Aufgefäß des Apparats besteht dann aus einer graduierten Röhre, innerhalb deren die Elektroden angebracht sind. Eine für den Gebrauch sehr geeignete Form zeigt Figur 637 nach WALTHER.* Röhre *A* ist etwa 16 mm weit, 50 cm lang und oben mit einem durch Glashahn abzuschließenden kleinen Trichter versehen. Durch das nahe am unteren Ende angeschmolzene Rohr *m* wird sie durch Kautschukschlauch mit einem gleichgroßen Bürettenrohr *B* verbunden. Von unten her sind durch Kork zwei Glasröhren *a* und *b* eingekittet, in welche die Drähte der Platinelektroden eingeschmolzen sind. Die Skala (in mm) ist auf einen Papierstreifen geschrieben, welchen man mit der Schriftseite auf das Glasrohr klebt. Hierdurch erscheinen beim Ablesen durch die Flüssigkeit hindurch die Teilstriche der Skala besonders deutlich und in die Breite gezogen. Der Wert der Skalenteile muß durch Ausmessung festgestellt werden. Zweckmäßiger ist es natürlich, die Teilung in cem auszuführen, mit dem Nullpunkt am Hahne. Beide Röhren sind durch Klemmen an einem Stativ befestigt.

Beim Gebrauche füllt man bei geöffnetem Hahne verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) in das Rohr *B*, bis beide Röhren ein wenig über $\frac{1}{2}$ gefüllt sind, bringt die Flüssigkeit in *A* durch Heben von *B* bis an den Hahn, schließt erst letzteren und dann den elektrischen Strom.

§ 111. Elektrolyse der Salzsäure.

a) Ein zweiseitiger Zersetzungsapparat für Salzsäure mit Kohlelektroden. Konzentrierte Salzsäure, Chlornatrium.

b) Apparat zur Elektrolyse der Salzsäure nach Lothar Meyer.

c) Apparat zur Zersetzung der Salzsäure nach Highley u. Howard.

a) Wässrige Salzsäure wird durch den elektrischen Strom in Chlor und Wasserstoff zersetzt. Um aber hier das richtige Volumverhältnis (1 : 1) zu erhalten, sind noch weitergehende Vorsichtsmaßregeln nötig als beim Wasser. Zuvörderst ist zu beachten, daß das Chlor sich in statu nascendi mit dem Platin verbindet, deshalb dürfen die Elektroden nicht aus diesem Metalle gefertigt sein. HOFMANN giebt dem Apparate aus diesem Grunde eine abweichende Form (Fig. 636). Die beiden Zersetzungsschenkel sind unten offen und werden durch Kautschukstöpsel verschlossen. Durch die Bohrungen derselben sind beiderseits offene Glasröhren von etwa 8 mm innerer Weite geführt, welche zur Aufnahme cylindrischer Elektroden aus Retortenkohle dienen. Letztere sind mit Platindrähten von mindestens 1 mm Stärke spiralig umwunden und für die Aufnahme derselben etwas eingefeilt. Die unteren freien Enden der Platindrähte ragen aus den

* *Journal für praktische Chemie*, Bd. 31, S. 536. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 802.
ARENDT, Technik. 3. Aufl. 31

Glasröhren hervor, welche hier zugeschmolzen sind. Die Zwischenräume zwischen den Kohlen und Glasröhren sind mit geschmolzenem Schellack ausgegossen. Die oberen, frei aus den Glasröhren herausragenden, zugespitzten Enden der Kohlenstäbchen stehen ein wenig oberhalb der Verbindungsröhre beider Zersetzungsschenkel. Auf diese Weise ist die Verbindung des freiwerdenden Chlors mit der Substanz der Elektrode vermieden. Allein noch ein anderer Umstand tritt hier für die gleichmäßige Entwicklung des Gases störend auf, nämlich die beträchtliche Löslichkeit des Chlors in Wasser und in Salzsäure. Wenn man daher den Apparat mit Salzsäure füllt und den Strom schließt, so beobachtet man zwar am negativen Pole eine lebhaft Gasentwicklung, am positiven Pole aber wird zuerst alles auftretende Gas von der Flüssigkeit absorbiert. HOFMANN empfiehlt deshalb zur Füllung nicht Salzsäure, sondern eine gesättigte Kochsalzlösung zu nehmen, welche man höchstens mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums konzentrierter Salzsäure versetzt. Man läßt den Strom auch hier zuerst eine geraume Zeit bei geöffneten Hähnen durch die Flüssigkeit gehen, und zwar so lange, bis die Gasentwicklung an beiden Elektroden nahezu gleich stark ist. Dann erst schließt man die Hähne. (Man fülle die Zersetzungsschenkel nicht zu voll, lasse namentlich die oberen verjüngten Enden frei, damit die bei der Gasentwicklung schäumende Salzlösung nicht in die Hähne hinaufgetrieben werde; letztere kitten sich hierdurch sehr leicht fest und lassen sich nachher, wenn der eigentliche Versuch beginnen soll, nicht zudrehen.) Um endlich zu verhindern, daß während der Zersetzung infolge der Zunahme der Druckhöhe in dem mittleren Steigrohr die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit für Chlor wieder gesteigert werde, hat das Steigrohr an seinem unteren Ende ein durch einen Hahn verschließbares Abflußrohr (in der Figur nicht sichtbar), welches man während des Versuchs von Zeit zu Zeit öffnet, um den Flüssigkeitsstand in allen drei Röhren immer gleich zu erhalten. Nach Unterbrechung des elektrischen Stroms bleibt das Abflußrohr geschlossen, die ausgelaufene Flüssigkeit wird wieder in das Steigrohr gegossen, und nun erst kann man die Gase austreten lassen und auf ihre Natur prüfen: das Chlor, indem man es auf einen Bausch unechtes Blattgold strömen läßt, das Wasserstoffgas, indem man es entzündet. (Es mag hier daran erinnert werden, daß, wenn der Versuch etwas lange, vielleicht sogar mit Unterbrechung fortgesetzt worden ist, etwas Chlor nach dem Wasserstoffschenkel diffundieren kann, wodurch sich Chlorknallgas bilden würde!)

b) Mit dem Apparat von A. W. HOFMANN erhält man aber immer etwas zu wenig Chlor, selbst wenn man die Säure vorher mit Chlorgas gesättigt hat. Dies rührt daher, daß nach Schluß der Hähne das Chlor bei stetig wachsendem Druck durch eine hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen muß,

welche von demselben eine der Steigerung des Drucks entsprechende Menge absorbiert. Folgender von **LOTHAR MEYER*** abgeänderter Apparat (Fig 638) vermeidet diese Fehlerquelle.

Das zur Elektrolyse dienende Gefäß *A* ist viel niedriger als das **HOFMANN'sche** und ohne Hahn. Die Kohleelektroden sind mit kurzen dünnwandigen Röhren lose umgeben, damit die Gase sich nicht in dem wagrechten mittleren Querstück mischen. In die oberen Enden von *A* passen die Entbindungsrohre *EE* so hinein, daß dickwandige Gummi-

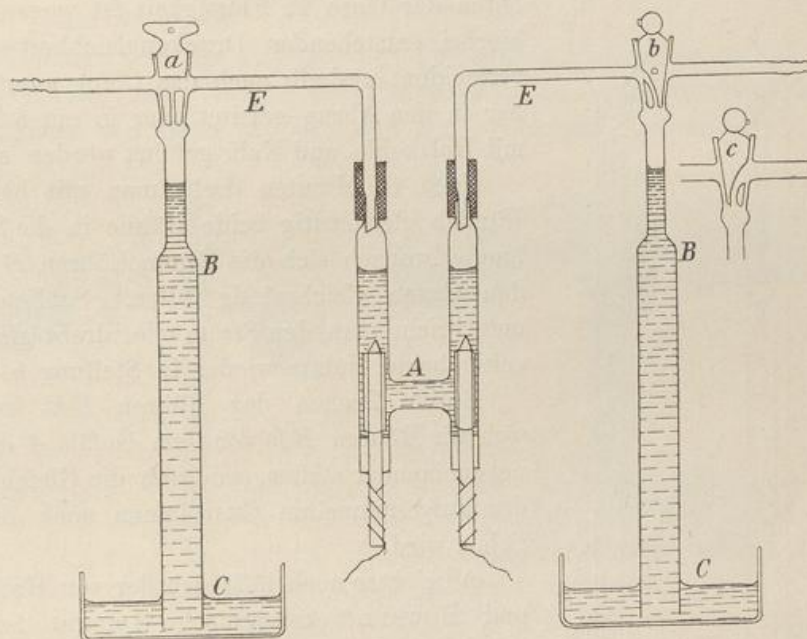


Fig. 638. Elektrolyse der Salzsäure nach **LOTHAR MEYER**.

schläuche beide Teile luftdicht verbinden, ohne daß die Gase mit dem Kautschuk in Berührung kommen. Je ein Dreiweghahn der Röhren *EE* gewährt die Verbindung mit den Sammelgefäßen *BB* oder freien Abzug der Gase. Zur Ausführung des Versuchs füllt man *A* zu etwa $\frac{3}{4}$ mit starker Salzsäure, setzt dann die Röhren *EE* ein und bringt beide Hähne in Stellung *c*. Hierauf wird die Schale *C* auf Seite der Kathode mit reinem Wasser und die andere neben der Anode mit bei der Temperatur des Experimentierraums gesättigtem Chlorwasser möglichst genau gleich hoch gefüllt. Dann saugt man an den offenen Enden von *EE* die Flüssigkeit in *B* und *B* bis nahe an die Hähne empor, sperrt die Röhren *BB*

* Bericht der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 27, S. 850. — Chem. Centr.-Blatt 1894, I, S. 947.

durch eine Drehung der Dreiweghähne von *EE* ab, entfernt die Saugvorrichtung (Gummikugel mit Schlauch) und dreht die Hähne dann wieder in die Stellung *a*. Man schließt jetzt den Strom, läßt 10 Minuten lang Gas entwickeln, wobei man zum Nachweis des Wasserstoffs und Chlors ersteren in einem über das freie Ende von *E* gehaltenen Reagiercylinder auffängt und entzündet, das Chlor dagegen in einen unter die Austrittsöffnung gehaltenen Reagiercylinder fallen und hier auf Jodkaliumstärke-

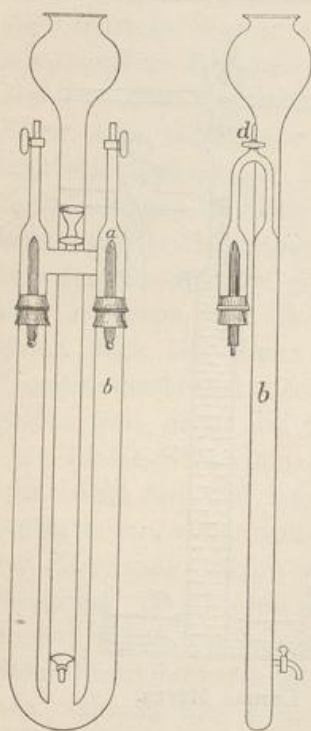


Fig. 639. Fig. 640.
Elektrolyse der Salzsäure
nach HIGLEY und HOWARD.

papier (§ 88 A, S. 453) wirken läßt. Einleiten der Gase in Flüssigkeit ist wegen der hierbei entstehenden Druckungleichheiten zu vermeiden, weshalb auch das Chlor unmittelbar in den Abzug geleitet oder in einen Topf mit Holzkohle und Kalk geführt werden muß.

Nach 10 Minuten dreht man mit beiden Händen gleichzeitig beide Hähne in die Stellung *c*, wonach sich die Sammelröhren *B* mit den Gasen gleichmäßig füllen. Schliesslich unterbricht man den Strom oder dreht gleichzeitig beide Hähne wieder in Stellung *a*.

Durch Drehen der Röhren *EE* lassen sich die Röhren *BB* vor dem Gefäß *A* dicht nebeneinander stellen, wodurch die Gleichheit der aufgesammelten Gasvolumen noch deutlicher wird.

c) Leichter noch läßt sich der von HIGLEY und HOWARD* konstruierte Apparat handhaben, welcher nach demselben Prinzip wie der vorige die Gase ebenfalls in einem anderen Raume auffängt und mißt, als in welchem die Elektrolyse erfolgt. Auch hier passiert das entwickelte Gas nur eine geringe Schicht der elektrolysierten Flüssigkeit.

In Figur 639 ist der Apparat in Vorderansicht, und in Figur 640 in Seitenansicht gezeichnet. Man benutzt, wie A. W. HOFMANN angegeben, eine mit Chlor und Chlornatrium gesättigte Mischung gleicher Volume konzentrierter Salzsäure und Wasser. Die Elektrolyse erfolgt in den kurzen, nach unten gerichteten Schenkeln *a*. Die Flüssigkeit wird durch den Trichter bis an die Hähne *d* eingefüllt, sodafs die Röhren *b* ganz damit gefüllt sind. Dann schließt man die Hähne *d* und verbindet den

* *American Chemical Journal*, Bd. 18, S. 584. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, II, S. 464.

im mittleren Rohr angebrachten unteren Hahn mit einem tiefer zu stellenden Niveaugefäßs. Schließt man jetzt den Strom, so entwickeln sich die Gase in *a* unter vermindertem Druck und können unter solchem auch in den Schenkeln *b* gemessen werden.

§ 112. Synthese des Wassers. (Quantitativer Versuch.)

Ein sehr starkwandiges Eudiometer mit Glashahn (Fig. 641). Oder: ein unten offenes Eudiometer, dazu ein Cylinder mit Quecksilber (Fig. 642). Apparate zur Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Benutzt man das in Figur 641 abgebildete Eudiometer, so füllt man über Wasser zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff hinein, verschließt den Hahn und läßt den Funken hindurch schlagen.

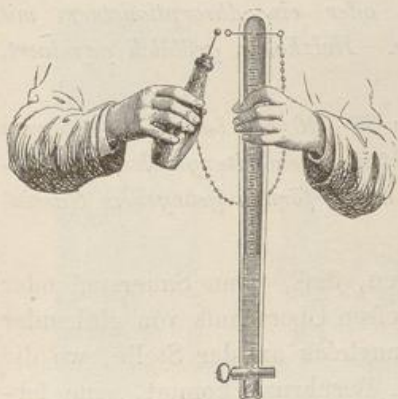


Fig. 641.

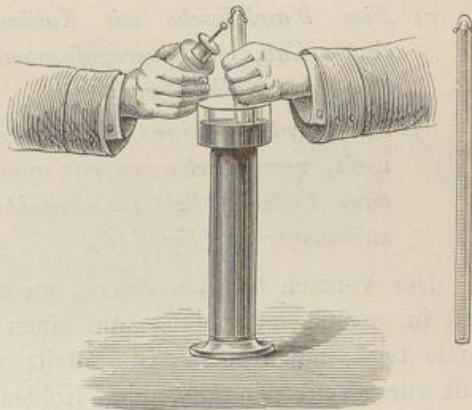


Fig. 642.

Quantitative Synthese des Wassers.

Die Wandungen des Rohrs sind hinreichend dick, um den Explosionsdruck auszuhalten. (Es ist indessen der Vorsicht halber unbedingt anzuraten, die Röhre, während man den Funken hindurch schlagen läßt, mit einem Tuche zu umwinden.) Man taucht das Rohr alsdann unter Wasser und öffnet den Hahn, worauf es sich vollständig mit Wasser füllt. Der Versuch wird wiederholt, indem man a) zwei Volume Wasserstoff und mehr als ein Volum Sauerstoff und b) zwei Volume Wasserstoff und weniger als ein Volum Sauerstoff mischt. Im ersteren Falle bleibt Sauerstoff, im letzteren Wasserstoff übrig, und zwar genau in den Mengen, die sich vorher durch Rechnung feststellen lassen.

Wendet man das offene Eudiometer an, so taucht man die Röhre vor dem Durchschlagen des elektrischen Funkens tief in Quecksilber, um eine Austreibung des Gases zu verhüten. Im übrigen ist die Ausführung des Versuchs dieselbe, wie vorher beschrieben.

FÜNFTES KAPITEL.

Vielfache Verhältnisse. Oxydationsreihe des Kohlenstoffs.

§ 113. Unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff.
Reduktion der Kohlensäure.

- a) Ein Porzellanrohr nebst Glühofen oder:
- b) Ein Glasrohr mit Lampenofen, ein Platinblech, 10—20 cm lang, 4—5 cm breit, ein rechtwinklig gebogenes Gasausströmungsrohr, in den Kork des Porzellan- oder Glasrohrs passend.
- c) Eine Waschflasche mit Kalilauge oder ein Absorptionsturm mit festem Kali, ein Sauerstoffgasometer. Holzkohle, gröblich gepulvert, staubfrei; Kalkwasser.
- d) Ein starkwandiges Kupferrohr 80—90 cm lang, 20—25 mm weit, vorn geschlossen mit angelötetem Gasableitungsrohr; am hinteren Ende luftdicht verschraubbar mit U-förmig gebogenem Gaseinströmungsrohr (Fig. 644).

Der Versuch hat den Zweck, zu zeigen, daß, wenn Sauerstoff oder Luft in ungenügender Menge auf einen großen Überschufs von glühender Kohle trifft, nur Kohlenoxyd auftritt, wengleich an der Stelle, wo die Luft zuerst mit den glühenden Kohlen in Berührung kommt, eine lebhaft, jedenfalls vollkommene Verbrennung stattfindet. Es bildet sich also jedenfalls Kohlensäure, welche nachher durch die Einwirkung der glühenden Kohle zu Kohlenoxyd reduziert wird. Hieraus ergibt sich, daß zwei gasförmige Kohlensäureverbindungen existieren, von denen die eine, weil sie noch brennbar ist, weniger Sauerstoff enthalten muß, als die andere. Dieser Versuch bildet demnach die Grundlage für die Lehre von den vielfachen Verhältnissen.

a) Unvollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs im Porzellanrohre. Holzkohle wird gröblich gestossen (Stücke höchstens erbsengroß) und durch Absieben von Staub befreit. Hiermit füllt man das Porzellanrohr fast vollständig an und läßt an dem vorderen Ende (an der Seite, von woher der Sauerstoff eintritt) nur etwa 2 cm Raum, welchen man mit einem lockeren Pfropf von langfadigem Asbest ausfüllt. Dann setzt man den Kork auf und verbindet die Röhren desselben mit einer mit Kali gefüllten Waschflasche (oder einem mit Kalistücken gefüllten Absorptionsturm) und diese mit einem Sauerstoffgasometer. Das Porzellanrohr wird in einen Glühofen für Holzkohle gelegt, so daß seine beiden

Enden 4—5 cm herausragen (Fig. 643), und seiner ganzer übrigen Länge nach glühend gemacht, indem man glühende Holzkohlestücke unter und auf dasselbe legt und den Dom aufsetzt. Durch die Thüre des letzteren ersetzt man die teilweise verbrannte Kohle durch Nachlegen neuer Stücke, so daß der Ofen immer vollgefüllt bleibt. Nach etwa einer halben Stunde kann man mit der Überleitung von Sauerstoff beginnen. Man öffnet den Hahn des Gasometers und reguliert den Strom so, daß er die Röhre nicht allzu rasch passiert. Das austretende Gas läßt sich entzünden und brennt mit der für das Kohlenoxyd charakteristischen bläulichen Flamme. Durch Einleiten in Kalkwasser läßt sich zeigen, daß es frei von Kohlen-säure ist. Hält man dagegen eine Glasglocke, welche innen mit Kalk-

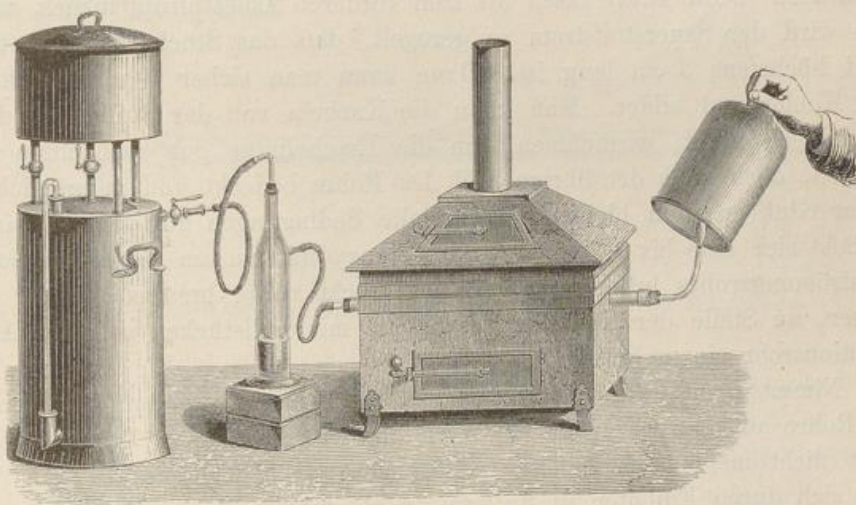


Fig. 643. Unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff.

wasser ausgeschwenkt ist, über die Lampe des brennenden Gases, so bedeckt sich die Wand der Glocke bald mit einem weißen pulverigen Überzuge.

b) Unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff im Glasrohre. Derselbe Versuch läßt sich auch ganz gut im Glasrohre ausführen, wenn man zweierlei beachtet. Zuvörderst muß die Kohle sehr gut ausgeglüht sein und darf keine Feuchtigkeit mehr enthalten, welche sich im Rohre kondensieren und dasselbe sprengen würde. Man schüttet daher eine angemessene Quantität gröblich gepulverte Kohle in eine eiserne Schale, bedeckt diese mit einer zweiten und erhitzt sie etwa 15 Minuten lang stark. Dann läßt man sie (bedeckt) so weit abkühlen, daß man sie auf Papier schütten kann, und füllt das Glasrohr zu $\frac{3}{4}$ seiner Länge da-

mit an; hierauf schiebt man ein über einer Glasröhre röhrenförmig gebogenes Platinblech in das noch freie Ende, so daß es sich dicht an die innere Glaswand anlegt und diese auskleidet und eine Platinblechröhre bildet, füllt auch diese mit Holzkohle aus, setzt einen Asbestpfropf und zuletzt den Kork auf und legt das so präparierte Rohr in einen Lampenofen, wo man ihm eine Rinne von Eisenblech als Unterlage giebt. Im übrigen ist die Zusammensetzung des Apparats genau dieselbe, wie unter a) beschrieben. Man zündet nun die Lampen des Ofens so weit an, daß die Röhre 6 cm von beiden Enden entfernt ungeheizt bleibt, legt die Kacheln auf und wartet, bis die Kohle im Innern Dunkelrotglut zeigt. Jetzt öffnet man den Sauerstoffgasometer und erkennt an dem bald eintretenden Glühen des Platinbleches die Stelle, wo die lebhaftere Verbrennung stattfindet. Diese rückt rasch bis zum vorderen Asbestpfropf zurück, und nun wird der Sauerstoffstrom so geregelt, daß das Stück der höchsten Glut höchstens 3 cm lang ist. Dann kann man sicher sein, daß sich nur Kohlenoxyd bildet. Man kann die Kacheln von der Stelle, wo das Platinblech glüht, wegnehmen, um die Erscheinung gut beobachten zu können, doch muß der übrige Teil des Rohrs bedeckt und in möglichst hoher Glut erhalten bleiben. Wenn alle Bedingungen gut geregelt sind so läßt sich eine bis 10 cm lange Kohlenoxydflamme am Ende des Gasausströmungsröhrs erhalten. (Soll diese recht ruhig brennen, so ist es besser, an Stelle der Kaliwaschflasche ein mit Kalistücken gefülltes Absorptionsrohr einzuschalten.)

Nimmt man die Kacheln vom ganzen Ofen weg, so daß die Kohle im Rohre aufhört zu glühen, so verlischt die Flamme, ein Zeichen, daß jetzt nicht mehr bloß Kohlenoxyd, sondern auch Kohlen Säure auftritt, was sich durch Einleiten in Kalkwasser konstatieren läßt.

c) Unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff im Kupferrohr. Viel leichter und sicherer läßt sich dieser Versuch in dem oben Seite 486 unter d) beschriebenen, und in Figur 644 abgebildeten Kupferrohr ausführen, welches ohne besondere Vorsichtsmaßregeln im Verbrennungsofen erhitzt werden kann. Die Kohle in erbsengroßen Stücken, von allem Staub befreit, muß zuvor gut ausgeglüht und bedeckt so weit erkaltet sein, daß man sie noch warm in das Rohr einfüllen kann. Dann wird es mit Vorlegung einer passend geschnittenen Scheibe von Asbestpappe fest verschraubt, und ist zum Gebrauche fertig. Man legt es in den Verbrennungsofen, aus dem es vorn und hinten einige Centimeter hervorragen muß, setzt unter das U-förmig gebogene Gaseinleitungsrohr ein Becherglas und füllt dieses mit Wasser. Das Ende des Rohrs wird mit dem Sauerstoffgasometer durch einen längeren Kautschukschlauch verbunden, in dem ein Kalitrockenrohr und ein gut regulierbarer Hahn

eingeschaltet ist. Man erhitzt nach Aufsetzung aller Kacheln bis das Rohr seiner ganzen Länge nach hell rotglühend erscheint und öffnet dann vorsichtig den Sauerstoffhahn, worauf sich in der Regel sofort das austretende Gas entzünden läßt. Man reguliert, wie oben unter b) gesagt und erhält, nachdem die anfängliche Grünfärbung verschwunden ist, eine schwach leuchtende, ruhig brennende Kohlenoxydflamme.

Der Versuch kann auch mit einem Luftstrome ausgeführt werden und entspricht dann den Bedingungen des Generatorofens in der Praxis. Die Flamme ist kleiner und läßt sich leichter zum Verlöschen bringen. Leitet man in diesem Falle das ausströmende Gasgemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff erst durch ein längeres abgekühltes Glasrohr, so läßt es sich nicht mehr entzünden, sondern brennt nur, wenn man es direkt durch eine Flamme leitet.

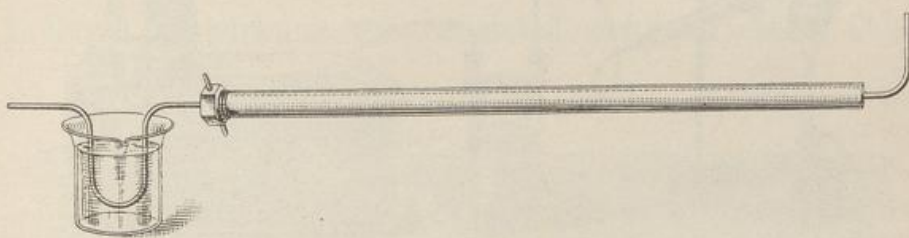


Fig. 644. Unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff im Kupferrohr.

d) Endlich läßt sich mit diesem Apparat auch die Reduktion der Kohlensäure durch glühende Kohlen demonstrieren, wenn man das U-förmig gebogene Gaseinströmungsrohr mit einem Kohlensäureentwickelungsapparate verbindet.

§ 114. Zersetzung von Oxalsäure in Wasser, Kohlenoxyd, und Kohlensäure.

Eine tubulierte Retorte, eine Waschflasche mit Kalilauge, eine pneumatische Wanne mit tubulierter Glasglocke, ein Fußcylinder, ein Kelchglas, ein Platin- oder Porzellantiegel; krystallisierte Oxalsäure, Kalkwasser.

Um das Zerfallen der Oxalsäure in die oben genannten Bestandteile zu zeigen, erhitzt man zuvörderst einige Gramm davon im Tiegel gelinde und zeigt durch Überhalten einer (trocknen) Glasglocke, daß sich reichliche Mengen Wasser auf ihrer Innenwand kondensieren. Dann schüttet man etwa 20 g in eine Retorte, übergießt sie mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt gelinde. Nachdem die Gasentwicklung begonnen hat,

leitet man das austretende Gas in klares Kalkwasser, welches in einem Kelchglase enthalten ist, und konstatiert durch die Trübung desselben das Auftreten von Kohlensäure; hierauf verbindet man die Retorte mit der Waschflasche und leitet, nachdem die Luft aus derselben vertrieben ist, das Gas unter die Glocke in der pneumatischen Wanne (Fig. 645). Damit die Kohlensäure von der Kalilauge gut absorbiert werde, schüttle man während der Entwicklung die Waschflasche gelinde. Ist die Glocke voll,

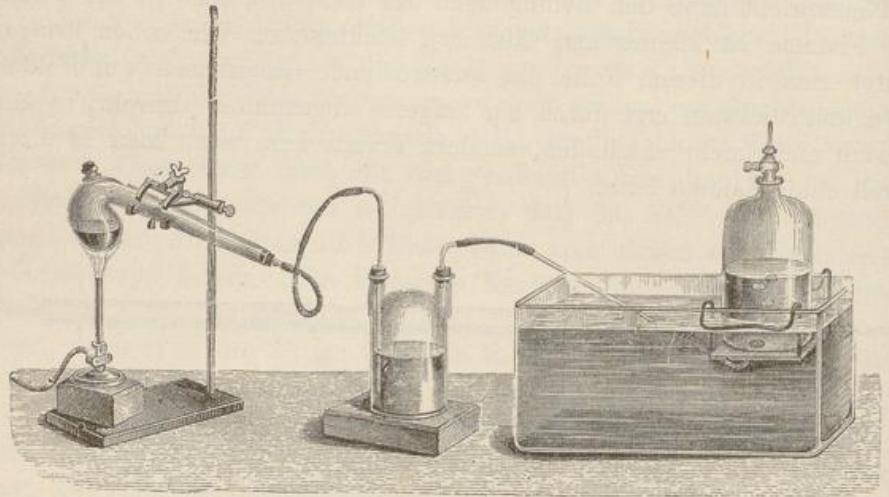


Fig. 645. Darstellung von Kohlenoxydgas.

so kann man noch einen Fußcylinder füllen und unterbricht dann die Zersetzung. Die Gasentwicklung wird leicht sehr stürmisch; daher muß man die Hitze der Flamme sehr mäßigen, wenn nötig, die Lampe von Zeit zu Zeit entfernen. Der Fußcylinder wird mit einer Glasplatte bedeckt aus der pneumatischen Wanne gehoben, aufrecht auf den Tisch gestellt, die Glasplatte abgezogen, das Gas sogleich entzündet, und während es brennt, der Cylinder rasch mit Wasser gefüllt. Dann taucht man die Glocke etwas in das Wasser der pneumatischen Wanne, öffnet den Hahn, läßt das ausströmende Gas entzünden und drückt die Glocke währenddessen langsam in das Wasser hinein.

SECHSTES KAPITEL.

Umwandlung von Oxyden, Sulfiden und Chloriden ineinander.

Vergleichung der unter I. beschriebenen Umsetzung mit den Reduktionen. In einigen Fällen findet einfache Substitution des einen Elements durch ein anderes statt, in anderen addiert sich das dritte Element zu den beiden miteinander verbundenen unter Entstehung zweier binärer Verbindungen.

Die unter II. beschriebenen Reaktionen sind Wechselzersetzungen.

I. Durch Einwirkung von Sauerstoff, Schwefel, bezw. Chlor.

§ 115. Umwandlung metallischer Sulfide in Oxyde durch Sauerstoff (Rösten).

Mehrere böhmische Röhren, 30—35 cm lang, ein Retortenhalter, ein Sauerstoffgasometer, eine Gasableitungsvorrichtung. Schwefelzinn, Schwefelblei, Schwefelkupfer (künstlich dargestellt), Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende, Schwefeleisen (Eisenkies und Arsenkies), Schwefelmangan.

Die zu diesen Versuchen dienenden Sulfide sind entweder künstlich dargestellte (wie sie bei den früheren Versuchen durch Einwirkung von Schwefel auf Metalle, S. 401—405, erhalten wurden) oder natürliche Mineralien. Sie werden gröblich gepulvert und in die Röhren gebracht. Man kann, wenn alles vorbereitet ist, sämtliche Versuche hintereinander im Laufe einer Stunde ausführen, da es weniger darauf ankommt, die Reaktionen jedesmal zur Vollendung zu bringen, sondern nur zu zeigen, daß überhaupt eine Einwirkung stattfindet, und daß die Produkte in schwefliger Säure und den betreffenden Metalloxyden bestehen. Erstere leitet man durch das Gasableitungsrohr in das Ventilationsrohr des Tisches oder in einen mit Wasser gefüllten Cylinder und läßt von Zeit zu Zeit etwas davon in die Luft treten. Die Röhren sind alle von gleicher Weite, so daß sie mit denselben Korken verschlossen und leicht gegeneinander ausgewechselt werden können. Man spannt die erste Röhre in den Retortenhalter, verschließt sie, erhitzt das darinliegende Sulfid und leitet Sauerstoff über. Soll die Reaktion unterbrochen werden, so schließt man den Hahn des Sauerstoffgasometers, zieht die Korke von der Röhre ab, setzt sie in die zweite Röhre ein und behandelt diese ebenso.

Die Reaktion geht in den meisten Fällen glatt von statten, das graue Schwefelzinn bläht sich auf und verwandelt sich in weißes Zinnoxid, welches vom Sauerstoffstrom ein Stück mit fortgeführt und am kälteren Ende der Röhre abgesetzt wird. Das Schwefelblei geht in Bleiglätte über, welche an der erhitzten Stelle zum Teil schmilzt. Eisenkies und Kupferkies verbrennen unter schönem Funkensprühen, ebenso Zinkblende; Schwefelmangan wird leicht zu braunem Manganoxyd oxydiert. Dieser Farbenwechsel der Sulfide beim Übergang in Oxyde läßt sich leicht beobachten. (Es ist daran zu erinnern, daß die Sulfide der edlen Metalle und des Quecksilbers durch Sauerstoff nicht in Oxyde umgewandelt werden, sondern daß hier nur der Schwefel verbrennt, die Metalle aber in freiem Zustande auftreten [reduziert werden].)

Die genannten Sulfide lassen sich fast alle auch beim Glühen im Luftstrom in Oxyde umwandeln; doch muß man hier stärker erhitzen, auch sind die Erscheinungen selbstverständlich weniger brillant, sie entsprechen dem in der metallurgischen Praxis gebräuchlichen Verfahren des Röstens sulfidischer Erze.

Um das Verhalten arsenhaltiger Kiese zu zeigen, welche beim Rösten neben der schwefligen Säure arsenige Säure geben, führt man einen Versuch mit Arsenkies aus, indem man denselben gepulvert in ein langes, mit großem, bauchigem Vorstofs oder Kugelvorlage versehenes böhmisches Rohr bringt und wie vorher beschrieben im Sauerstoff- oder Luftstrom röstet. Die arsenige Säure setzt sich als weißer Beschlag zum Teil in dem Rohre, zum Teil in der Vorlage (Giftfang) ab, und die schweflige Säure entweicht als Gas.

§ 116. Verbrennung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in Luft.

- a) *Ein flaches Porzellanschälchen, eine Glasglocke, Schwefelkohlenstoff, Kalkwasser.*
 b) *Ein Schwefelwasserstoffapparat, ein hoher Fußcylinder, Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure zur Bereitung von Schwefelwasserstoff.*

a) Der Schwefelkohlenstoff entzündet sich leicht und brennt mit schwach leuchtender, blaugesäumter Flamme; seine Verbrennungsprodukte sind Kohlensäure und schweflige Säure. Erstere wird dadurch erkannt, daß man eine mit Kalkwasser ausgeschwenkte Glasglocke über die Flamme hält (Fig. 646). Letztere am Geruch und an ihrer Reaktion auf Lackmus; man klebe in die Glocke einige mit Wasser befeuchtete Streifen von blauem Lackmuspapier, welche rot werden.

b) Der Schwefelwasserstoff läßt sich ebenfalls sehr leicht entzünden (Vorsicht wie beim Wasserstoff). Aus seiner Flamme entweichen

Wasser und schweflige Säure. Jenes kondensiert sich in dem darüber gehaltenen kalten, trocknen Fufscylinder (Fig. 647), diese wird am Geruch und durch Lackmuspapier (wie oben) erkannt. Hält man in die Flamme des Schwefelwasserstoffs einen kalten Porzellanscherven, so überzieht sich dieser mit einem gelben Anflug von Schwefel infolge unvollkommener Verbrennung.



Fig. 646. Verbrennen von Schwefelkohlenstoff.

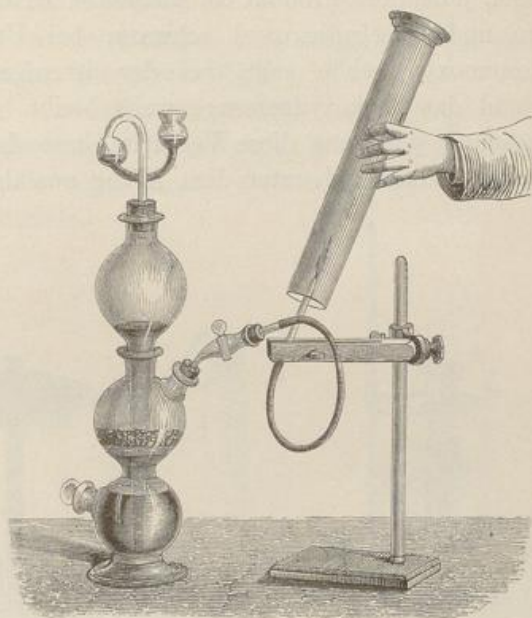


Fig. 647. Verbrennen von Schwefelwasserstoff.

§ 117. Umwandlung von Oxyden in Sulfide durch Einwirkung von Schwefel.

- a) Mehrere Porzellantiegel oder böhmische Probiertgläser, Bleiglätte oder Mennige, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Uranoxyd, Quecksilberoxyd, arsenige Säure, Antimonoxyd, Kupferoxyd.
- b) Ein böhmisches Rohr, an dem einen Ende geschlossen, und einige Centimeter von diesem Ende entfernt unter einem Winkel von 45° umgebogen.

Die genannten Oxyde lassen sich leicht in Sulfide umwandeln, entweder indem man sie mit Schwefelpulver mischt und im Tiegel erhitzt, oder indem man Schwefeldämpfe bei Glühhitze darüber leitet.

a) Durch Erhitzen mit Schwefel. Man mischt Bleiglätte oder Mennige, Eisenoxyd (Kadmiumoxyd, Uranoxyd, bezw. Chromoxyd), arsenige Säure und antimonige Säure, jedes für sich, mit Schwefel und läßt die Farbe der Gemenge beobachten. Dann schüttet man diese in die be-

treffenden Tiegel* und erhitzt gelinde (Fig. 648). Dafs der Schwefel (auf Kosten des Sauerstoffs der Oxyde) zu schwefliger Säure verbrennt, wird wie vorher durch Einwirkung der entweichenden Gase auf feuchtes Lackmuspapier oder, wenn man will, auch durch den Geruch erkannt. Die Umwandlung der Oxyde in Sulfide ergibt sich aus dem Farbenwechsel, indem das Produkt bei Bleiglätte, Mennige, Eisenoxyd, antimoniger Säure und Quecksilberoxyd schwarz, bei Uranoxyd schwarzbraun, bei Kadmiumoxyd schön gelb, bei der arsenigen Säure gelbbrot erscheint, während das Zinkoxydgemenge weifs bleibt. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs man diese Versuche, besonders den mit arseniger Säure und Quecksilberoxyd unter dem Abzug ausführen mufs.



Fig. 648. Umwandlung von Antimonoxyd in -sulfid.

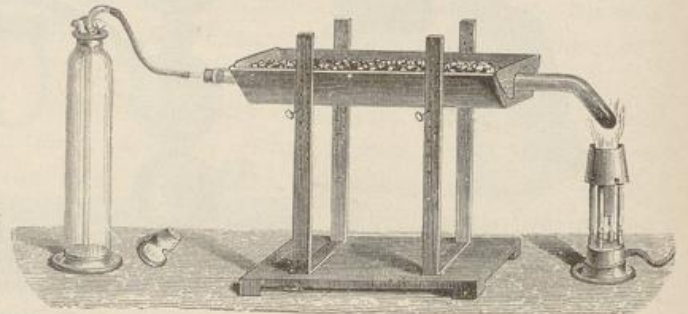


Fig. 649. Umwandlung von Kupferoxyd in -sulfid.

b) Durch Einwirkung von Schwefeldampf. Um die Einwirkung des Schwefeldampfs auf ein Oxyd zu zeigen, bringt man in das geschlossene und umgebogene Ende eines böhmischen Rohrs einige Schwefelstücke und in das Rohr selbst Kupferoxyd. Man erhitzt dann das Rohr im Kohlenofen oder durch die Röhrenheizlampe zum Glühen, bringt den Schwefel durch eine untergesetzte Lampe zum Sieden und leitet das austretende Gas in einen hohen Fußcylinder, in welchen man etwas durch Lackmus blau gefärbtes Wasser bringt (Fig. 649). Hierdurch läßt sich darthun, dafs der Schwefel, der ohne die Gegenwart von Kupferoxyd unverändert sublimieren würde, auf Kosten des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs verbrennt.

* Diese Versuche können, da nur eine geringe Erhitzung nötig ist, auch sehr gut in schwer schmelzbaren (böhmischen) Probierröhrchen ausgeführt werden, was überdies den Vorteil gewährt, dafs man den Farbenwechsel sehr gut beobachten, auch die Entwicklung der schwefligen Säure durch Einschieben eines Streifens Lackmuspapier leicht nachweisen kann.

§ 118. Umwandlung von Oxyden in Chloride durch Einwirkung von Chlor.

Ein Chlorentwickelungsapparat. Ferner:

- a) Ein langhalsiger Ballon von etwa 1 Liter Inhalt nebst Stativ, eine Krystallisationsschale. — Eine Porzellanröhre mit hineinpassender tubulierter Retorte.
- b) Ein böhmisches Rohr mit Gasableitungsvorrichtung; eine pneumatische Wanne mit Fußcylinder; gebrannter Kalk.
- c) Ein böhmisches Rohr mit Gaszuleitungs- und Gasableitungsrohr, ein Glühofen. Gebrannter Kalk, in erbsengroße Stücke zerschlagen, pulverfrei. Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, mehrere böhmische Röhren.

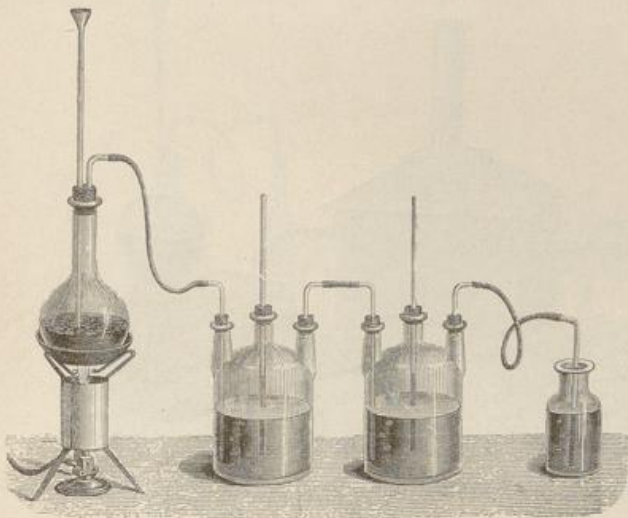


Fig. 650. Darstellung von Chlorwasser.



Fig. 651. Umwandlung von Wasser in Chlorwasserstoff.

Das Chlor vermag aus vielen Oxyden den Sauerstoff zu verdrängen, wobei letzterer fast immer in freiem Zustande auftritt.

a) Umwandlung von Wasser in Salzsäure durch Chlor. Dies läßt sich auf zweierlei Weise zeigen: entweder durch Einwirkung von Chlor auf Wasser im Sonnenlicht oder durch Einwirkung von Chlor auf Wasserdampf in der Glühhitze. Der erste Versuch ist ohne alle Schwierigkeiten auszuführen, indem man sich Chlorwasser frisch bereitet (wie in Fig. 650 dargestellt oder auf S. 426 beschrieben ist) und einen langhalsigen Ballon damit vollkommen anfüllt. Eine Krystallisationsschale füllt man zur Hälfte mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz an, bedeckt die Öffnung des mit Chlorwasser völlig angefüllten Kolbens

mit einem kreisförmigen Stückchen Fliesspapier, so daß man ihn umkehren kann und steckt ihn verkehrt durch den Ring eines Stativs, so daß die Öffnung in die Salzlösung taucht. Dann setzt man den Apparat dem direkten Sonnenlichte aus (Fig. 651). Schon nach kurzer Zeit bemerkt man das Aufsteigen feiner Bläschen, welche sich oben ansammeln, während die grüne Farbe des Chlorgases allmählich verschwindet. Nachdem dies nach Verlauf mehrerer sonnenheller Tage geschehen ist, kehrt man den Ballon, indem man ihn wieder mit einem Papierscheibchen bedeckt und aus dem Ring des Stativs heraushebt, um und zeigt durch Eintauchen eines glühenden Spans, daß das entwickelte Gas Sauerstoff ist.

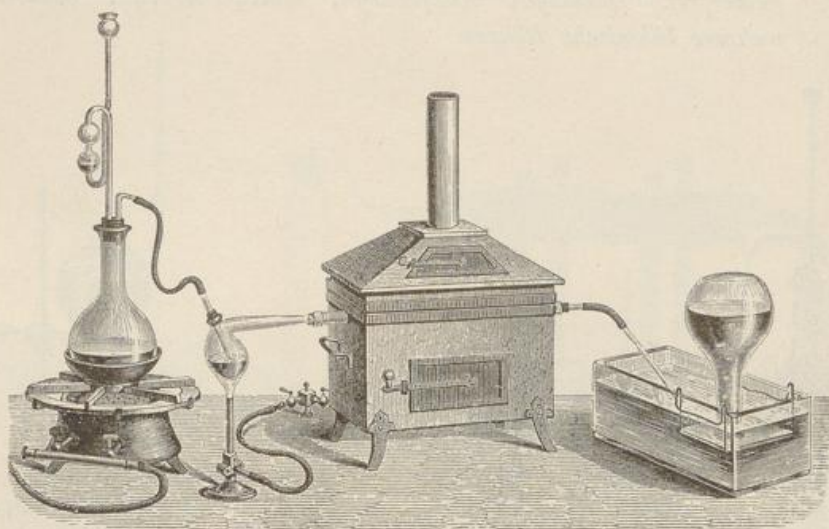


Fig. 652. Umwandlung von Wasser in Chlorwasserstoff.

b) Weniger einfach ist die Zersetzung des Wasserdampfes durch Chlor in der Glühhitze. Man bedarf hierzu eines mit Porzellanscherben gefüllten Porzellanrohrs, welches in eine tubulierte Retorte paßt. Diese wird mit Wasser gefüllt, das Porzellanrohr zum Glühen gebracht, durch den Tubulus der Retorte Chlor eingeleitet und das Wasser zum Sieden erhitzt. Das auftretende Gas fängt man in der pneumatischen Wanne in einem Kolben auf. Es erweist sich als Sauerstoff (Fig. 652). Das Wasser in der Retorte darf nur im mäßigen Sieden erhalten werden, damit sich im Porzellanrohr nichts kondensiert. Es ist schwer, ja unmöglich, den Chlorstrom (wenn man keinen KIPP'schen Chlorentwicklungsapparat anwendet) so zu regulieren, daß alles Chlor zur Zersetzung des Wasserdampfes in der Röhre verbraucht wird. Daher wird fast immer freies Chlor aus dem Gasableitungsrohre mit austreten. Auch kann es

vorkommen, daß das Porzellanrohr, wenn kondensiertes Wasser hineinkommt, dem Gas keinen raschen Durchgang gestattet, wo dann das Sicherheitsrohr in Thätigkeit tritt, indem das Chlor daraus entweicht. Aus diesem Grunde muß der Versuch unter dem Abzuge, nachdem das Rohr desselben gut angewärmt ist, ausgeführt werden. Die Salzsäure, welche durch Zersetzung des Wasserdampfs entsteht, kondensiert sich in dem Wasser der pneumatischen Wanne. Hat man dasselbe vorher blau gefärbt, so wird es bald rot oder, wenn Chlor entweicht, farblos werden.

c) Umwandlung von Kalk in Chlorealcium durch Erhitzen in Chlorgas. Kalk wird in kleine Stücke geschlagen und in ein böhmisches Rohr gefüllt; dieses verbindet man einerseits mit einer

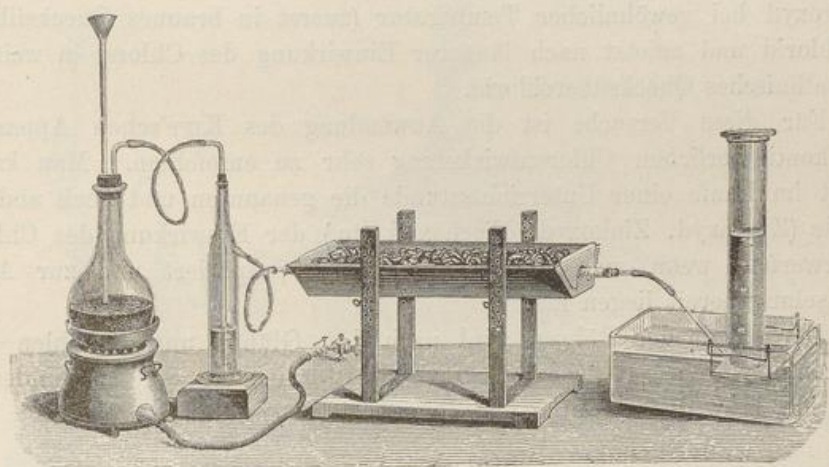


Fig. 653. Umwandlung von Kalk in Chlorealcium.

Schwefelsäurewaschflasche und einem Chlorentwicklungsapparat, andererseits mit einem Gasableitungsrohr, welches unter einen in einer pneumatischen Wanne aufgestellten, mit Wasser gefüllten Fußcylinder geleitet werden kann. Das Rohr wird im Kohlenofen oder durch eine Röhrenheizlampe (mit Unterlegung einer Eisenrinne) erhitzt und dann der Chlorapparat in Thätigkeit gesetzt (Fig. 653). Die Substitution des Sauerstoffs durch Chlor geht unter Erglühen des Kalks sehr gut von statten. Man kann in kurzer Zeit den Fußcylinder mit Sauerstoff füllen. Der Inhalt des Rohrs schmilzt bald infolge der Umwandlung des (unsmelzbaren) Kalks in (leicht schmelzbares) Chlorealcium, welches nach Beendigung des Versuchs in Wasser gelöst werden kann. Soll die Umwandlung vollständig geschehen, so muß man reinen (aus Marmor gebrannten) Kalk anwenden und den Versuch nicht zu schnell abbrechen.

d) Umwandlung von Schwermetalloxyden in Chloride durch Einwirkung von Chlorgas. Man bringt Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, jedes für sich, in eine böhmische Röhre, verbindet diese mit dem Chlorentwicklungsapparat (wie unter c) und andererseits mit einer Gasableitungsvorrichtung und legt sie auf zwei Röhrenträger in eine Eisenrinne als Unterlage. Bei den zwei erstgenannten Oxyden muß man erhitzen. Das Bleioxyd verwandelt sich unter Auftreten von freiem Sauerstoff in Chlorblei, welches schmilzt und sich zum Teil verflüchtigt. Das schwarze Kupferoxyd geht in eine grünlichbraune geschmolzene Masse über, welche sich ebenfalls zu einem geringen Teil verflüchtigt, das braune Silberoxyd wird ohne Anwendung äußerer Wärme in weißes Chlorsilber übergeführt; ebenso verwandelt sich das rote Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (zuerst in braunes Quecksilberoxychlorid und zuletzt nach längerer Einwirkung des Chlors) in weißes krystallinisches Quecksilberchlorid.

Für diese Versuche ist die Anwendung des KIPP'schen Apparats zur kontinuierlichen Chlorentwicklung sehr zu empfehlen. Man kann leicht im Laufe einer Unterrichtsstunde die genannten und noch andere Oxyde (Zinnoxid, Zinkoxyd, Eisenoxyd etc.) der Einwirkung des Chlors unterwerfen, wenn man die Röhren vorher präpariert und zur Auswechslung bereit liegen hat.

Der Inhalt der Röhren wird nach dem Glühen und Abkühlen der Röhren mit Wasser behandelt und die Löslichkeit der entstandenen Chloride, bezw. deren Farbe und Reaktion auf Lackmus gezeigt.

§ 119. Umwandlung von Oxyden in Chloride unter Mitwirkung von Kohle.

Mehrere böhmische Röhren mit Vorstofs, daran angefügter Vorlage und Gasableitungsvorrichtung (wie Fig. 654, S. 499), ein Kohlenglühofen oder ein Lampenofen, ein Chlorentwicklungsapparat nebst Trockenflasche. Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Kieselsäure (dargestellt durch Zersetzung von Wasserglas durch Salzsäure, Auswaschen und Trocknen, s. weiter unten in dem Abschnitt über Zersetzung der Salze durch Säuren).

Manche Oxyde, welche sich durch direkte Einwirkung des Chlors schwer oder gar nicht reduzieren lassen, wie z. B. Aluminiumoxyd und Chromoxyd, Kieselsäure, erleiden diese Umwandlung leicht, wenn man sie vorher innig mit Kohle mengt; diese entzieht dem Oxyd den Sauerstoff, während das Chlor sich mit dem Metall verbindet. Um ein für diese kombinierte Einwirkung geeignetes, inniges Gemenge zu erzeugen, mischt man die Oxyde mit Stärkemehl und etwas Gummischleim (oder

auch mit Öl) zu einem dicken Teige, formt daraus dünne Stengelchen oder erbsengroße Kugeln, trocknet diese und glüht sie in einem bedeckten Tiegel bis zur vollständigen Verkohlung der Stärke und des Gummis (bezw. des Öls), dann werden sie in das Rohr gefüllt, dieses in den Ofen gelegt und so verbunden, wie Figur 654 zeigt. Die Chloride kondensieren sich zum Teil im Vorstofs, zum Teil in der Vorlage. Das Abzugsrohr des ersteren darf nicht zu eng sein, damit keine Verstopfung eintritt. Das Aluminiumchlorid erhält man auf diese Weise in Form eines schwach gelb gefärbten, trockenen Pulvers, das Chromchlorid als prächtig violette Krystallschüppchen, welche den Vorstofs und die Vorlage auskleiden, das Siliciumchlorid SiCl_4 (bei welchem man die Vorlage mit einer Kälte-

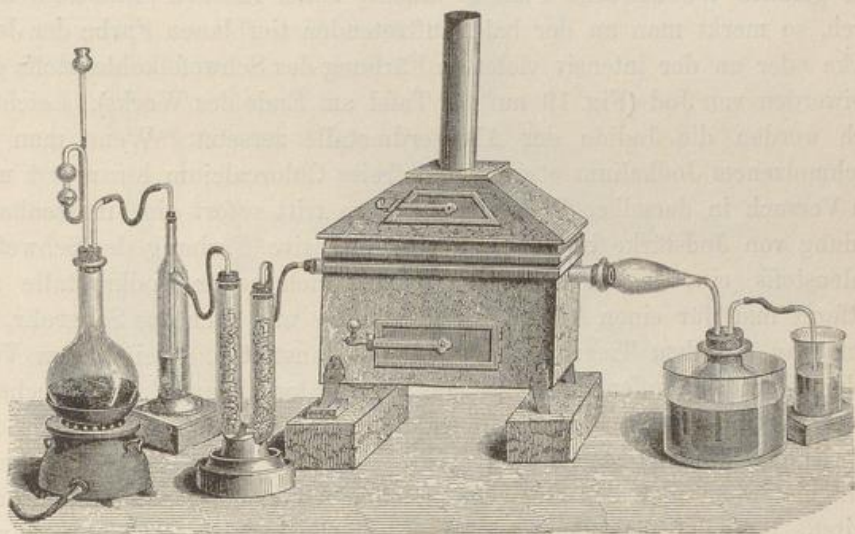


Fig. 654. Umwandlung von Aluminiumoxyd in -chlorid.

mischung umgeben muss) als eine durch überschüssiges Chlor grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit; um diese zu reinigen, schüttelt man sie mit Quecksilber und rektifiziert sie durch Destillation.

§ 120. Umwandlung von Chloriden (Haloiden) in Oxyde.

Im allgemeinen gehen diese Umwandlungen schwieriger als die reziproken und in manchen Fällen gar nicht von statten; doch lassen sich Substitutionen dieser Art ebenfalls bewirken, weniger leicht bei Chloriden, als bei Bromiden und Jodiden. Nach POTILITZIN* gelingt es durch stundenlanges Erhitzen von Kalium- und Natriumbromid, sowie von

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 12, S. 695. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 401.

Barium- und Strontiumchlorid im Platinschiffchen in einem Strome trockenen Sauerstoffgases nur Spuren der Halogene zu verdrängen. Mit Calciumchlorid, Calcium-, Barium- und Strontiumbromid verläuft die Reaktion bedeutend leichter, indem sie schon bei 300° während weniger Minuten bemerkbar wird; ebenfalls soll Sauerstoff die Halogene aus Chlorcadmium, Chlorblei, Bromcadmium und Bromblei verdrängen.

Was die Jodide betrifft, so werden einige von ihnen nach MERZ und WEITH in der Hitze durch Einwirkung von Sauerstoff (Luft) unter Abscheidung von freiem Jod zersetzt.* Erhitzt man in einem Platintiegel Jodkalium oder Jodnatrium und saugt durch Einsenken eines gebogenen Rohrs, welches in eine mit dünnem Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff gefüllte WOLFE'sche Flasche taucht, einen raschen Luftstrom hindurch, so merkt man an der bald auftretenden tiefblauen Farbe der Jodstärke oder an der intensiv violetten Färbung des Schwefelkohlenstoffs das Freiwerden von Jod (Fig. 19 auf der Tafel am Ende des Werks). Leichter noch werden die Jodide der Alkalierdmetalle zersetzt. Wenn man zu geschmolzenem Jodkalium etwas wasserfreies Chlorcalcium hinzusetzt und den Versuch in derselben Weise ausführt, so tritt sofort eine massenhafte Bildung von Jodstärke oder eine höchst intensive Färbung des Schwefelkohlenstoffs ein, ja im Saugrohre setzen sich sogar Jodkrystalle ab. Entfernt man für einen Augenblick die Lampe und auch das Saugrohr, so sieht man aus dem Tiegel dicke Joddämpfe austreten. Bei diesem Versuche bildet sich offenbar zuerst aus dem Chlorcalcium durch Wechselerzersetzung mit dem Jodkalium Jodcalcium, welches sich dann unter der Einwirkung des Sauerstoffs sehr leicht zersetzt. Diese Zersetzung tritt nicht ein, wenn man das Gemenge in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt. Schmilzt man demnach in einem Glaskolben ein Gemenge von Jodkalium und Chlorcalcium und leitet Kohlensäure ein, so erscheint der Inhalt des Kolbens farblos. Verdrängt man aber die Kohlensäure durch einen Strom von Luft oder besser Sauerstoff, so füllt sich der Kolben sofort mit intensiv gefärbtem Joddampf, welcher wieder verschwindet, wenn man den Sauerstoff rasch durch Kohlensäure verdrängt etc.

§ 121. Umwandlung der Sulfide in Chloride durch Einwirkung von Chlor.

Ein Chlorentwickelungsapparat. Ferner:

- a) *Ein böhmisches Rohr mit Vorstofs und Vorlage, wie in Figur 654. Schwefeleisen.*

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 13, S. 718. — *Chem. Centr.-Blatt* 1880, S. 354.

b) Ein Porzellanrohr, mit Porzellanscherben gefüllt, mit Vorstofs und Vorlage, wie in Figur 655, dazu eine tubulierte Retorte mit Schwefelkohlenstoff. Jod.

Die Umwandlung der Sulfide in Chloride geht im allgemeinen mit Leichtigkeit von statten; als Nebenprodukt tritt hierbei meist Chlorschwefel auf.

a) Einwirkung von Chlor auf Schwefeleisen. Schwefeleisen wird in einem böhmischen Rohre, welches mit Vorstofs und gekühlter Vorlage versehen ist, erhitzt und Chlor übergeleitet. Im Rohre sublimiert stromabwärts ein Teil des Schwefels als Schwefelblumen, im Vorstofs und

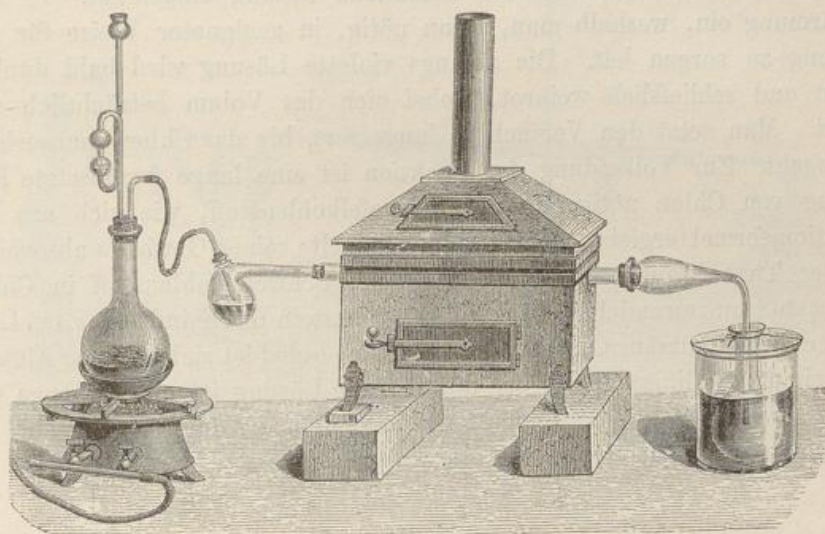


Fig. 655. Umwandlung von Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff.

auch schon zum Teil im Rohre kondensieren sich stahlgraue Flitter von Eisenchlorid, in der Vorlage Chlorschwefel. Auch hier darf das Ausflußrohr des Vorstosses nicht zu eng sein, damit es von dem sublimierten Eisenchlorid nicht alsbald verstopft werde. Wegen der sehr belästigenden Dämpfe des Chlorschwefels, welcher an der Luft stark raucht, ist der Versuch unter dem Abzug auszuführen, oder man muß für eine gute Ableitung der unkondensierten Dämpfe Sorge tragen. Beim Auseinandernehmen des Apparats beachte man das, was weiter oben bei der Darstellung von Chlorzinn und Chlorantimon (S. 430, 436) gesagt wurde.

b) Darstellung von Chlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff. Man kann diesen Versuch in einem Apparate ausführen, der dem zur Einwirkung von Chlor auf Wasserdampf benutzten ähnlich ist. Er besteht aus einem mit Porzellanstücken gefüllten Porzellanrohr, welches

mit einer tubulierten, Schwefelkohlenstoff enthaltenden Retorte verbunden ist. In diese wird durch den Tubulus ein Chlorstrom eingeleitet und der aus dem Vorstofs austretende Dampf in einer gekühlten Vorlage kondensiert (Fig. 655). Man bringt das Rohr zuerst zum Glühen und setzt dann die Chlorentwicklung in Gang. Es bilden sich hierbei Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel. Die Ausführung dieses Versuchs in der Klasse kann nicht empfohlen werden.

Leichter, wenn auch weniger einfach und verständlich, geht die Einwirkung von statten, wenn man in dem Schwefelkohlenstoff etwas Jod löst. Hier bedarf es keiner Erhitzung, sondern das Chlor wird einfach in die in einem Kolben enthaltene Lösung eingeleitet. Es tritt Erwärmung ein, weshalb man, wenn nötig, in geeigneter Weise für Abkühlung zu sorgen hat. Die anfangs violette Lösung wird bald dunkelbraun und schliesslich weinrot, wobei sich das Volum beträchtlich vermehrt. Man setzt den Versuch so lange fort, bis das Chlor unabsorbiert durchgeht. Zur Vollendung der Reaktion ist eine lange fortgesetzte Einleitung von Chlor nötig, da der Schwefelkohlenstoff, wie sich aus der Reaktionsformel ergibt, mehr als das Doppelte seines Gewichts absorbiert. In der That braucht man, um 100 ccm Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff umzuwandeln, 580 g reinen Braunstein und mindestens $1\frac{1}{4}$ Liter konzentrierte Salzsäure. Nach dem Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit ein krystallinischer Körper ab, und die Lösung ist ein Gemenge von Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff, welche man durch Schütteln mit Wasser voneinander trennt.

II. Durch Einwirkung von Wasser, Chlorwasserstoff, bezw. Schwefelwasserstoff.

§ 122. Umwandlung von Chloriden in Oxyde durch Wasser.

Mischt man Schwefelchlorid SCl_2 (dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf Schwefel), bezw. Siliciumchlorid SiCl_4 (durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Kieselsäure mit Kohle) mit Wasser, so tritt Zersetzung ein; das Schwefelchlorid giebt schweflige Säure und das Siliciumchlorid (mit wenig Wasser) gallertartige Kieselsäure; in beiden Fällen entsteht ausserdem Salzsäure, welche bei Anwendung von wenig Wasser Nebel bildet, bei viel Wasser dagegen in diesem gelöst bleibt. Die Zersetzung der genannten Chloride tritt auch schon an feuchter Luft ein, weshalb dieselben an der Luft rauchen.

§ 123. Umwandlung von Oxyden in Chloride durch Chlorwasserstoff.

Mehrere böhmische Röhren mit Porzellanschiffchen und Gasableitungsrohr, ein Apparat zur Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, eine Schwefelsäurewaschflasche und ein Chlorealciumrohr, eine etwas Kalilauge enthaltende große Flasche als Vorlage zur Absorption unzersetzter Salzsäure, ein Retortenhalter oder zwei Röhrenträger. Wasserfreier Baryt, trockenes Kupferoxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Zinkoxyd, Kobaltoxyd.

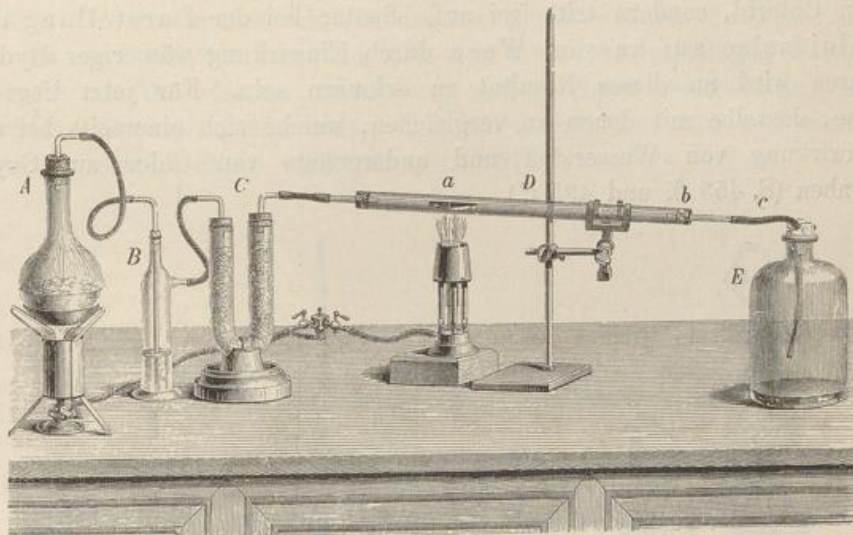


Fig. 656. Umwandlung von Kupferoxyd in -chlorid.

Die Oxyde werden entweder in Porzellanschiffchen gethan und mehrere hintereinander in eine lange Röhre gebracht, oder besser jedes einzeln in eine kürzere Röhre gefüllt, die man während des Versuchs in der früher (S. 491) beschriebenen Weise auswechselt. Die Einwirkung geht bei den meisten Oxyden mit Leichtigkeit von statten (Fig. 656). Quecksilberoxyd und Silberoxyd setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur um, wobei Wärmeentwicklung erfolgt, jenes giebt (wie bei der Einwirkung von Chlor) zuerst braunes Oxychlorid und nachher weißes krystallinisches Chlorid. Die übrigen Oxyde werden schwach erhitzt. Einige schmelzen hierbei, z. B. Kupferchlorid, Zinkchlorid, Kobaltchlorid etc. und verflüchtigen sich zum Teil; wasserfreier Baryt (durch Glühen von Bariumnitrat erhalten) gerät, nachdem er im Rohre erhitzt war, durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffs in heftiges Glühen. Nach dem Abkühlen werden die Chloride mit Wasser angerührt, worin sie sich lösen, mit Ausnahme von Silberchlorid.

Diese Versuche sind in didaktischer Beziehung bedeutungsvoll: sie bieten den ersten Fall einer glatten Wechselzersetzung zweier binärer Verbindungen, deren Verlauf sich aus der Beobachtung fast unmittelbar ergibt: trockenes Salzsäuregas tritt ein, die Röhre und das Oxyd sind gleichfalls völlig trocken; stromabwärts bedeckt sich die Röhre mit einem reichlichen Beschlage von Wasser, und das unlösliche Oxyd geht in lösliches, an seiner Farbe zu erkennendes Chlorid über. Das Wasser kann also nur durch beiderseitige Zersetzung der aufeinander einwirkenden Körper entstanden sein; es bleibt nicht in Verbindung mit dem Chlorid, sondern tritt frei auf. Später bei der Darstellung der Haloidsalze auf nassem Wege durch Einwirkung wässriger Hydroxyde wird an dieses Resultat zu erinnern sein. Für jetzt liegt es nahe, dasselbe mit denen zu vergleichen, welche sich einerseits bei der Einwirkung von Wasserstoff und andererseits von Chlor auf Oxyde ergaben (S. 453 ff. und 495 ff.).

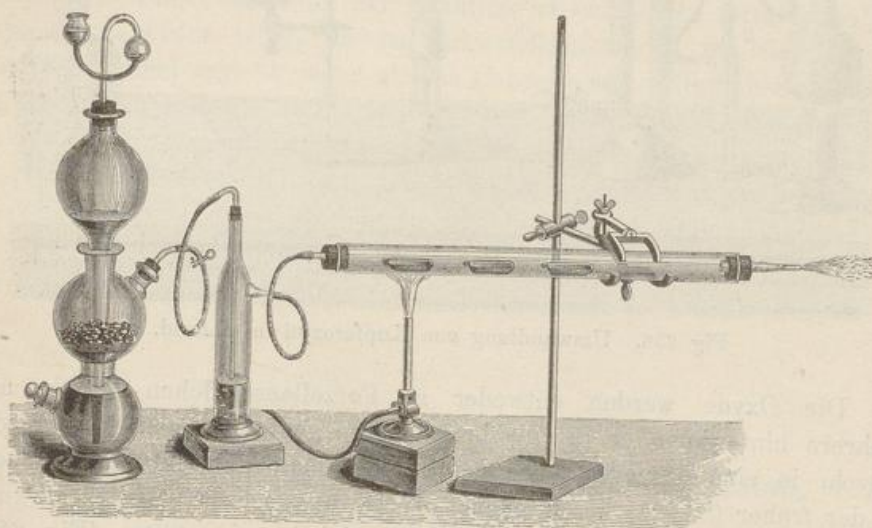


Fig. 657. Umwandlung von Oxyden in Sulfide.

§ 124. Umwandlung von Oxyden in Sulfide durch Schwefelwasserstoff.

Eine böhmische Röhre mit vier Porzellanschiffchen, einerseits mit einer Gasausströmungsröhre, andererseits durch eine Trockenflasche mit einem Schwefelwasserstoffapparate verbunden. Zinkoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, arsenige Säure.

Die trockenen Oxyde werden in Porzellanschiffchen gebracht und diese hintereinander in eine böhmische Röhre geschoben. Statt dessen kann man sie auch ohne Schiffchen unmittelbar in die Röhre bringen.

Man legt eine zum Einfüllen bestimmte Blechrinne auf einen Bogen Glanzpapier, schüttelt in dieselbe die Oxyde so ein, daß keins das andere unmittelbar berührt, und jedes etwa 4—5 cm Raum einnimmt; dann schiebt man die Blechrinne in die Glasröhre, kehrt sie darin um, so daß die Oxyde unten auf der Glasröhre zu liegen kommen, und zieht die Blechrinne wieder heraus. Letztere muß lang genug sein, um weit genug in das Glasrohr hineingeschoben werden zu können. Der Verlauf des Versuchs ist dem des vorigen ganz analog. Stromaufwärts an der Seite, wo der Schwefelwasserstoff eintritt, bleibt die Röhre trocken, stromabwärts bedeckt sie sich mit einem wässerigen Beschlage, die Einwirkung aber ist eine viel raschere und läßt sich wegen des auffälligen Farbenwechsels der drei letzten Oxyde mit viel größerer Deutlichkeit wahrnehmen. Zinkoxyd bleibt weiß; Quecksilberoxyd und Bleioxyd werden schwarz, arsenige Säure wird gelb (Fig. 657).

SIEBENTES KAPITEL.

Stöchiometrie.

Bestimmung des absoluten und spezifischen Gewichts der Gase. Verhalten derselben bei Veränderung von Druck und Temperatur.

Bei den stöchiometrischen Rechnungen, die meinem Lehrgange entsprechend nach Feststellung der Begriffe Atom und Molekül, Atomgewicht und Molekulargewicht, Atomvolum und Molekularvolum beginnen und von da ab den Unterricht in steter Folge begleiten, ist ein genaues Verständnis der Lehre von den Gewichts- und Volumverhältnissen der Gase und deren Beziehung zu den Molekularformeln von Wichtigkeit. In meinem *Grundriss* habe ich deshalb dieser Lehre einen besonderen Abschnitt gewidmet, welcher daselbst den dritten Paragraphen des dritten Kapitels im zweiten Abschnitt bildet und in einem kurzen Abriss der Stöchiometrie seine Ergänzung findet. Zum vollen Verständnis dieser Lehre ist es sehr erwünscht, die wichtigsten Konstanten, auf welche sie sich stützt, nämlich das absolute Gewicht von einem Liter Wasserstoff, auf experimentellem Wege zu bestimmen und hierzu zugleich noch einige weitere Experimente über das absolute und spezifische Gewicht anderer Gase anzuschließen.

Nach einem Vorschlage von F. C. G. MÜLLER* läßt sich das absolute Gewicht der Luft ohne Anwendung einer Luftpumpe dadurch finden, daß man den Hals eines Kolbens von bekanntem Inhalte zu einer Spitze auszieht, den Kolben teilweise mit Wasser füllt, das Wasser darin zum Sieden bringt und nach völliger Austreibung der Luft die Spitze zu-

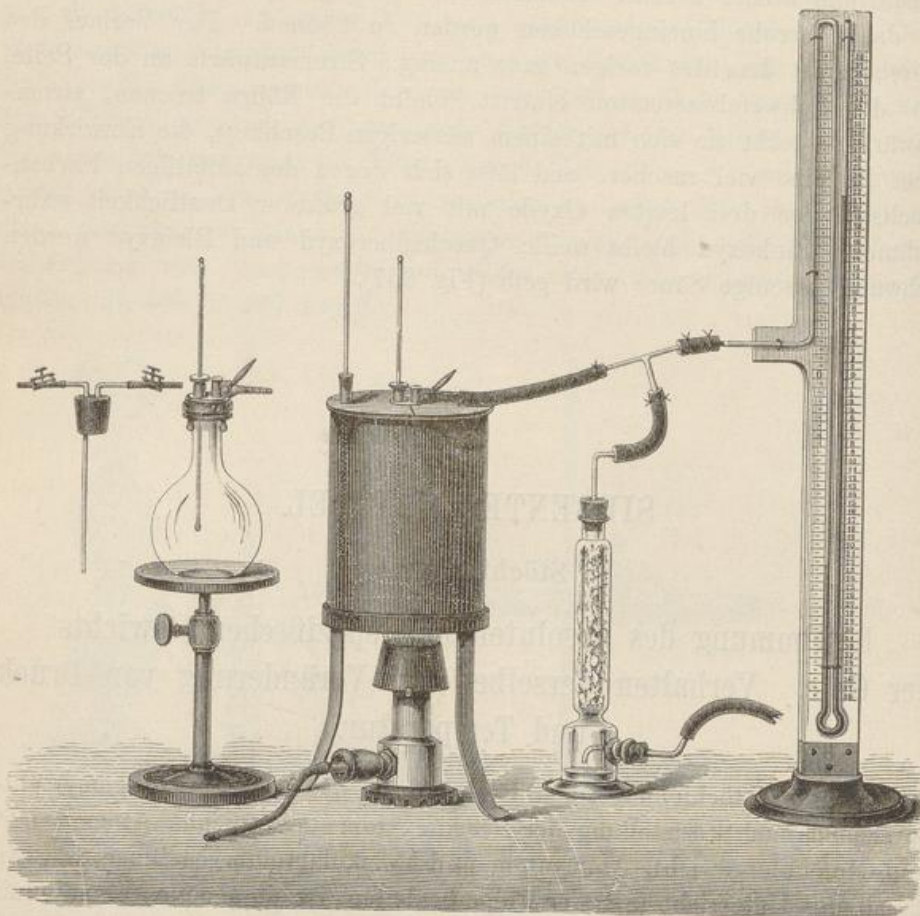


Fig. 658. Verhalten der Gase bei Veränderung von Druck und Temperatur.

schmilzt. Eine erste Wägung ergibt nun das Gewicht des luftfreien und eine zweite Wägung nach Abbrechen der Spitze das des luftgefüllten Kolbens, woraus man dann durch Rechnung mit Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfs das Gewicht der Luft findet. Will man sich von der Tension des Wasserdampfs unabhängig machen, so soll man in

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 9, S. 1626. — *Chem. Centr.-Blatt* 1877, S. 1.

dem Kolben anstatt Wasser verdünnte Schwefelsäure so lange kochen, bis die Säure konzentriert ist und reichliche Mengen Schwefelsäuredämpfe aus der Spitze entweichen. Man erhält auf diese Weise nach dem Abkühlen ein vollständiges Vakuum. Auch die nach dem Abbrechen der Spitze eintretende Luft wird alsbald ihres Wasserdampfs beraubt, so daß man unmittelbar das Gewicht der trockenen Luft erhält.

Da aber das Zuschmelzen große Ruhe, Sicherheit und Übung verlangt und namentlich bei der Anwendung von Schwefelsäure mit mancherlei Unbequemlichkeiten verknüpft ist, da ferner der Kolben zu jedem Versuch neu hergestellt werden muß, benutze ich zu dieser Bestimmung einen starkwandigen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt, dessen Hals mit einer Messingfassung versehen ist, auf die mittels Gummiring eine eben geschliffene Messingplatte dicht aufgeschraubt werden kann (Fig. 658). Durch diese Platte geht luftdicht (in kleiner Stoffbüchse) ein Thermometer (mindestens bis 200° geteilt) und ein außen rechtwinklig umgebogenes* Messingrohr mit sorgfältig gearbeitetem und dicht schließendem Hahn, dessen Rücken genau mit der unteren Fläche der Messingplatte abschneidet, so daß kein schädlicher Raum bleibt. Um den Kolben zu den unten zu beschreibenden Versuchen zu benutzen, muß sein Rauminhalt (K) und sein Gewicht im leeren Zustande (G) ein für allemal bestimmt und vermerkt werden, wobei ich folgendermaßen verfähre:

Die Schraubzwinge wird gelöst, der Deckel abgenommen und das Thermometer nach Losschrauben des Stopfbüchsendeckels herausgezogen. Dann füllt man den Kolben bis zum Rande mit destilliertem Wasser, setzt den Deckel ohne Thermometer auf, schraubt ihn fest und stellt den Kolben mit geöffnetem Hahn in Wasser, so daß letzteres bis fast zur Messingfassung reicht. Hierauf kühlt man das Wasser durch Einwerfen von Eisstücken auf 4° ab und erhält [diese Temperatur längere Zeit, damit das Wasser im Kolben die gleiche Temperatur annehme. Währenddessen spritzt man mittels der Spritzflasche, deren Rohr man in die Öffnung der Stopfbüchse steckt, destilliertes Wasser nach, um alle Luft zu vertreiben, schiebt das Thermometer so tief ein, bis das Quecksilbergefäß desselben in den Bauch des Kolbens hineinreicht, schraubt die Stopfbüchse zu, verschließt den Hahn, nimmt mittels mehrerer zusammengedrehter Stücke Filtrierpapier alles Wasser aus dem Hahnrohr, trocknet dasselbe äußerlich sorgfältig ab, nimmt den Kolben aus dem Wasser, entfernt alle anhaftende Feuchtigkeit und bestimmt sein Gewicht auf der Wage (K_2). Nachdem dies geschehen ist, schraubt man den Deckel auf,

* Das Rohr ist umgebogen, damit man den Apparat auch zu den weiter unten beschriebenen Versuchen bequem mit einem Manometer verbinden kann.

trocknet das Metall und das Thermometer gut ab, entfernt mittels Fließpapier auch das Wasser, welches in dem inneren Teile der Durchbohrung des Hahnrohrs noch enthalten ist, entleert den Kolben, spült ihn zuerst mit Alkohol und dann mit Äther aus, leitet längere Zeit einen Strom trockener Luft hindurch, setzt den Deckel mit Kautschukring wieder auf und wägt abermals unter gleichzeitiger Beobachtung des Barometerstandes und der Temperatur der eingeschlossenen Luft (K_1). Die Differenz $K_2 - K$ würde gleich dem Gewichte des Wassers in Grammen und somit auch gleich dem Inhalt des Kolbens in Kubikcentimetern sein, wenn man das Gewicht der in K_1 mitgewogenen Luft vernachlässigt, was man ganz gut thun kann, da die Differenz bei der angenommenen GröÙe des Kolbens (mehr als 1 l) nur etwa 1 p. m. beträgt. Will man aber den Inhalt K , da man ihn allen folgenden Rechnungen zu Grunde legt, mit größerer Genauigkeit bestimmen, so muß man das Gewicht der Luft in Rechnung bringen, indem man dasselbe nach dem ungefähren Inhalte $K_2 - K_1$ berechnet und zu dieser Differenz addiert. Denn

$$\begin{array}{rcl} \text{Gewicht des Kolbens} + \text{Wasser} & = & K_2 \\ \text{„ „ „} + \text{Luft} & = & K_1 \\ \hline \text{Gewicht des Wassers} - \text{Luft} & = & K_2 - K_1 \end{array}$$

also Gewicht des Wassers = $K_2 - K_1 + \text{Luft}$. Das Gewicht der Luft erhält man mit hinreichender Genauigkeit, wenn man den (annähernd richtigen) Kolbeninhalt in Litern $\frac{K_2 - K_1}{1000}$ mit 1,2932 (dem Gewicht von 1 l Luft bei 0° und 760 mm) multipliziert und auf Beobachtungsdruck p - und Beobachtungstemperatur t nach der Formel:

$$\frac{(K_2 - K_1) \cdot 1,2932 \cdot p}{1000 \cdot (1 + \alpha t) 760}$$

reduziert. Dieser Wert, zu $K_2 - K_1$ addiert, giebt dann das wahre Gewicht des Wassers in Grammen, also auch den wahren Inhalt des Kolbens K in Kubikcentimetern. Also ist

$$K = K_2 - K_1 + \frac{(K_2 - K_1 + h) \cdot 1,2932}{1000 (1 + \alpha t) 760}$$

Das Gewicht des leeren Kolbens (G) erhält man mit hinreichender Genauigkeit aus der Formel:

$$G + K = \frac{(K_2 - K_1) \cdot 1,2932 \cdot p}{1000 \cdot (1 + \alpha t) 760}$$

§ 125. Bestimmung des absoluten Gewichts der Luft.

Ein Kolben mit Luftbad, wie oben beschrieben, eine Vorlesungswage.

Man füllt den trockenen Kolben mit durch Wasserdampf bei der Versuchstemperatur gesättigter Luft, indem man einige Zeitlang einen Luftstrom hindurch leitet, der zuvor eine Waschflasche mit Wasser passiert hat; dann schraubt man den Deckel auf und bestimmt das Gewicht des Kolbens plus feuchter Luft durch eine erste Wägung (A). Hierauf gießt man etwa 200 ccm destilliertes Wasser in den Kolben, schraubt den Deckel auf und erhitzt bei geöffnetem Hahne das Wasser im Luftbade zum Sieden, was man etwa 5 Minuten lang fortsetzt. Dann verlöscht man die Lampe, verschließt in demselben Augenblicke den Hahn und läßt, anfangs im Luftbade, später außerhalb desselben, erkalten, bis das Gefäß die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat. Durch eine zweite Wägung (B) findet man das Gewicht des Kolbens plus dem des noch darin vorhandenen Wassers und des Wasserdampfs. Endlich öffnet man den Hahn, läßt Luft einströmen und wägt zum dritten Male (C), während man gleichzeitig den Barometerstand abliest. Mit Hilfe dieser drei Daten läßt sich nun das Gewicht von einem Liter trockener Luft wie folgt berechnen.

Die Differenz der dritten und zweiten Wägung ($C-B$) ergibt das Gewicht der eingedrungenen Luft. Das Volum derselben in Kubikcentimetern (V) wird gefunden, indem man das Volum des Wassers (W) in Kubikcentimetern von dem ein für allemal bestimmten Kubikinhalte (K) subtrahiert, also:

$$V = K - W.$$

W aber ergibt sich (in Kubikcentimetern) aus der Differenz der dritten und ersten Wägung, also $W = C - A$, demnach ist:

$$V = K - (C - A) = K + A - C.$$

Dieses Volum V ist nun auf Normaldruck und Normaltemperatur (V_0) zu reduzieren, wobei man von dem um die Tension des Wasserdampfs (w) bei der Versuchstemperatur (t) verminderten Barometerstand (p) ausgeht.

Die Reduktionsformel:

$$V_0 = \frac{V(p-w)}{(1+\alpha t)760} \text{ wird demnach } \frac{(K+A-C)(p-w)}{(1+\alpha t)760},$$

und dies Normalvolum (in Kubikcentimetern) wiegt, wie der Versuch ergeben hat, $C-B$ g. Demnach wiegt 1 l trockener Luft bei 0° und 760 mm

$$\frac{1000(C-B)(1+\alpha t)760}{(K+A-C)(p-w)} \text{ g.}$$

Der Versuch läßt sich sehr bequem in einer Stunde ausführen, da das Sieden kaum länger als 5 Minuten fortgesetzt zu werden braucht, und

eine Abkühlungszeit von 30 Minuten vollkommen ausreichend ist; während dieser Zeit läßt sich nebenbei das für den physikalischen Unterricht interessante Phänomen des Siedens bei vermindertem Druck innerhalb 100° sehr gut beobachten, da, wenn der Stöpsel- und Hahnverschluss des Kolbens sicher ist, das Wasser in demselben länger als $\frac{1}{4}$ Stunde nachsiedet.

§ 126. Bestimmung des absoluten und spezifischen Gewichts des Wasserstoffs und anderer Gase.

Derselbe Kolben wie zum vorigen Versuche, statt des Hahnverschlusses mit einer Gaseinleitungsvorrichtung versehen. Trockenapparate, eine Vorlesungswage.

Für diese Versuche hat der Kolben statt des Hahnverschlusses einen doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel, durch dessen eine Bohrung eine bis zum Boden reichende Gaszuleitungsröhre geführt ist, während in der anderen ein kurzes Gasableitungsrohr, welches dicht unter dem Kork endigt, steckt; beide sind oben rechtwinklig umgebogen und mit kurzen Kautschukschläuchen und Schraubenquetschhähnen versehen (Fig. 658). Auf dem Halse des Kolbens ist eine Marke eingeritzt, bis zu welcher der Kautschukstöpsel einzusetzen ist. Der Inhalt des Kolbens in Kubikcentimetern (K_1) muß ein für allemal durch Auswägen mit Wasser bestimmt werden.

Da die Kautschukschläuche mit den Quetschhähnen stets mitgewogen werden, so verfährt man beim Auswägen folgendermaßen. Zuerst bestimmt man das Gewicht des Kolbens nebst Zubehör (A_1) mit trockener Luft von t° gefüllt, gießt dann Wasser bis fast zur Marke ein, senkt die Zuleitungsröhren bei geöffneten Quetschhähnen ein und beobachtet, wie weit dadurch das Wasser im Halse steigt. Geht es erheblich über die Marke, so ist mit einer Pipette etwas herauszuheben. Man muß das Wasserquantum so bemessen, daß, nachdem der Stöpsel bis zur Marke eingesetzt ist, die äußeren umgebogenen Enden der Glasröhren sich bis zu den Quetschhähnen noch mit Wasser füllen. Dann verschließt man die Hähne, nimmt etwa ausgetretenes Wasser mit Fließpapier sorgfältig weg und wägt zum zweiten Male (A_2). Die Gewichts-differenz $A_2 - A_1 = V$ in Grammen ergibt den Inhalt des Kolbens in Kubikcentimetern.*

Es muß nun das absolute Gewicht des leeren Kolbens A nebst Zubehör ein für allemal berechnet werden, was dadurch geschieht, daß man das Gewicht von V ccm Luft bei t° und p mm (Beobachtungstemperatur

* Genauer, wenn man das Gewicht der in A_1 mitgewogenen Luft in Anrechnung bringt (s. oben S. 507).

und -druck) von A_1 abzieht. Das Gewicht L dieses Luftvolums berechnet sich aus dem Gewicht von 1 l trockener Luft bei 0° und 760 mm (1,2932 g) nach der Gleichung:

$$L = \frac{V \cdot 1,2932 \cdot p}{1000(1 + \alpha t)} \text{ g};$$

folglich ist:

$$A = A_1 - L = A_1 - \frac{V \cdot 1,2932 \cdot p}{1000(1 + \alpha t)}$$

Nachdem in solcher Weise die beiden Werte von L und A ein für allemal bestimmt sind, schreitet man zur Ausführung der Versuche.

a) Bestimmung des absoluten Gewichts von 1 l Wasserstoff. Der völlig trockene Kolben (mit Kautschukschläuchen und Quetschhähnen) wird mit dem Gummistöpsel bis zur Marke verschlossen, das Gaseinleitungsrohr unter Einschaltung eines Chlorcalciumturmes und einer Schwefelsäurewaschflasche mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate verbunden und bei geöffneten Quetschhähnen so lange reiner und trockener Wasserstoff hindurchgeleitet, bis man annehmen zu können meint, daß alle Luft verdrängt ist; dann schließt man sogleich die Quetschhähne und wägt den Kolben. Von dem hierdurch erhaltenen Gewichte A_h zieht man A ab und erhält hierdurch

$$H = A_h - A$$

als das Gewicht von V cem Wasserstoff bei der Beobachtungstemperatur t und dem Beobachtungsdruck p . Hieraus berechnet sich nach der Formel:

$$\frac{1000 H(1 + \alpha t) 760}{Vp}$$

das Gewicht von H_1 von 1 l trockenem Wasserstoff bei 0° und 760 mm.

Hierdurch ist auch ohne weiteres das spezifische Gewicht s_h des Wasserstoffs gefunden,

$$s_h = \frac{H_1}{1,2932}.$$

Weichen Beobachtungsdruck und -temperatur p_1 und t_1 nicht sehr von p und t , bei denen die Werte A und L bestimmt wurden, ab, so kann man sich die Reduktion auf 0° und 760 mm ersparen, um so mehr, da die Zahlen wegen der mangelhaften Genauigkeit beim Wägen doch nur annähernd richtige Resultate geben können; man erhält dann das spezifische Gewicht des Wasserstoffs durch Division von H durch L :

$$s_h = \frac{H}{L}$$

und das absolute Gewicht von 1 l Wasserstoff = 1,2932 . s.

b) Bestimmung des absoluten und spezifischen Gewichts anderer Gase. Die Ausführung der Versuche und Berechnung der Resultate ist ganz dieselbe, nur hat man für geeignete Trockenvorrichtungen zu sorgen und darauf zu sehen, daß Gase, welche durch Erwärmen entwickelt werden, gehörig abgekühlt in den Ballon eintreten.

Es kann sehr gut eine Reihe von Versuchen hintereinander ausgeführt werden, wenn die Gasentwicklungsapparate im Gange sind. Den

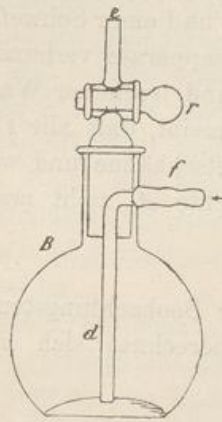


Fig. 659.

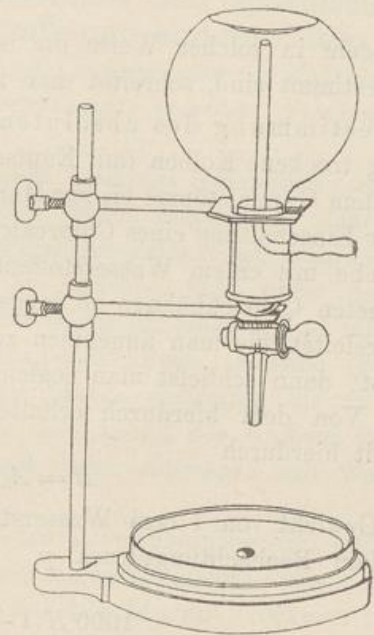


Fig. 660.

Kolben zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase.

Wasserstoff verdrängt man durch Stickstoff, welcher vorher durch Überleiten getrocknet, von der Kohlensäure befreiter Luft über glühende Kupferspäne (Fig. 473, S. 330) dargestellt und in dem Gasometer aufgefangen war, den Stickstoff durch Kohlenoxyd (Darstellung nach S. 490), das Kohlenoxyd durch Sauerstoff, den Sauerstoff durch Kohlensäure, die Kohlensäure durch Chlor etc.

Zu diesen Versuchen kann man sich statt des oben beschriebenen Kolbens mit Vorteil eines solchen mit eingeschlifftem Glasstöpsel (Fig. 659 u. 660) bedienen, wie ihn CHANCEL empfiehlt.

Der Glasstöpsel ist hohl und endigt in eine mit dem Hahne *r* zu verschließende Röhre *e*; an den Hals des Kolbens ist seitlich die Röhre *f* angeschmolzen, welche bei richtiger Stellung des Stöpsels mit der gebogenen Glasröhre *d* kommuniziert. Der Inhalt des Kolbens wird ein

für allemal bestimmt, indem man denselben mit destilliertem Wasser von bestimmter Temperatur füllt und wägt. Nach dem Ausgießen des Wassers und Austrocknen des Kolbens wird dieser mit trockener Luft gefüllt, deren Druck und Temperatur man bestimmt, wobei man sich der oben gegebenen Formeln bedient. In dieser Weise läßt sich leicht der Inhalt, sowie auch das Gewicht des leeren Kolbens berechnen. Soll nun das spezifische Gewicht irgend eines Gases bestimmt werden, so leitet man dasselbe nach

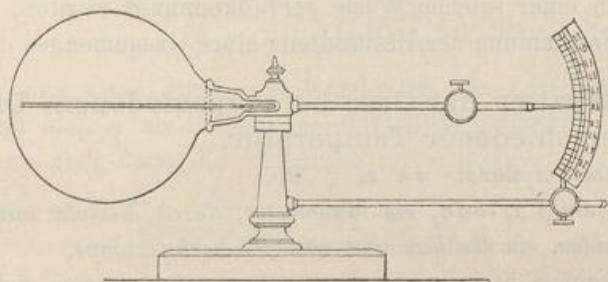


Fig. 661. Gaswage nach Lux.

dem Trocknen durch f ein, bis alle Luft vertrieben ist etc. Für Gase, die schwerer als Luft sind, steht der Kolben aufrecht (Fig. 659); für die leichteren Gase wird er verkehrt gestellt (Fig. 660).

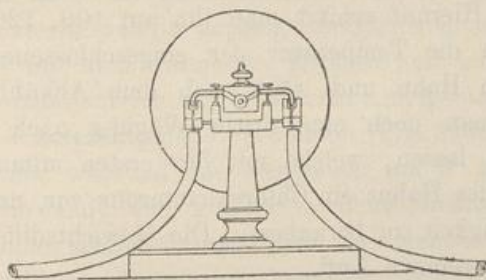


Fig. 662. Gaswage nach Lux.

c) Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen mittels der Gaswage von FRIEDRICH LUX* (Fig. 661 u. 662).

Ein auf einem Hebelarm sitzendes kugelförmiges Gasaufnahmegefäß von Glas dient als Wagschale und wird durch ein Gegengewicht im Gleichgewicht erhalten. Das zu wägende Gas kann mittels eines Kautschukschlauchs durch die Drehungsachse des Hebels eingeleitet und durch einen

* *Zeitschrift für analytische Chemie*, Bd. 26, S. 38. — *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 134.

zweiten Kanal wieder abgeleitet werden, so daß sich ein kontinuierlicher Gasstrom innerhalb der Kugel befindet. Der andere Hebelarm endigt in einem Zeiger, der auf einer Skala spielt. Diese wird mittels zweier Fixpunkte hergestellt, von denen der eine, der sich ergibt, wenn das Gefäß mit Luft gefüllt ist, mit 1, der andere bei Wasserstofffüllung des Gefäßes mit 0,07 bezeichnet wird. Der Zeiger giebt dann sogleich das spezifische Gewicht an.

Dieses Instrument (Deutsches Reichspatent) ist von dem Erfinder in neuerer Zeit in einer solchen Weise vervollkommenet worden, daß es auch zur direkten Bestimmung der Bestandteile eines Gasgemenges dienen kann.*

§ 127. Verhalten der Gase bei verschiedenem Drucke und verschiedener Temperatur.

- a) *Dieselben Apparate wie zu § 125.*
 b) *Dazu ein Luftbad, ein Manometer, durch T-Rohr mit dem Kolben verbunden, ein Gebläse und eine Wasserluftpumpe.*

Mit den auf S. 506 beschriebenen Apparaten lassen sich auch sehr gut die Veränderungen verfolgen, welche die Gase erleiden, wenn sie verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen ausgesetzt werden.

a) Bestimmung der Ausdehnung der Gase durch die Wärme. Man benutzt hierzu den Kolben mit Hahnverschluss und Thermometer, dessen absolutes Gewicht A und Rauminhalt K ein für allemal bestimmt worden ist. Man füllt ihn mit trockener Luft und wägt unter Beobachtung der Temperatur. Hierauf erhitzt man ihn auf 100, 120, 150° etc., verschließt, nachdem die Temperatur der eingeschlossenen Luft stationär geworden ist, den Hahn und wägt nach dem Abkühlen wieder. Zur Kontrolle kann man noch eine dritte Wägung nach Wiedereröffnung des Hahns folgen lassen, welche mit der ersten stimmen muß. (Man lege vor Öffnung des Hahns ein Chlorcalciumrohr vor, um die eintretende Luft ihrer Feuchtigkeit zu berauben.) Die Gewichts-differenz ergibt das Gewicht der ausgetretenen Luft.

Sei A_1 das Gewicht des Kolbens mit Luft bei t_1^0 , A_2 das Gewicht des Kolbens mit Luft bei t_2^0 , so ist:

$$L_1 = A_1 - A \text{ das Gewicht der Luft bei } t_1^0,$$

$$L_2 = A_2 - A \text{ das Gewicht des bei } t_2^0 \text{ noch verbliebenen Restes.}$$

Beide Zahlen müssen sich nun aber offenbar umgekehrt verhalten, wie die Volume, die die Luftmenge L_1 bei t_1 und t_2 einnimmt. Nennen wir diese Volume entsprechend V_1 (= dem Kolbeninhalt $V = 1296,83$ ccm) und V_2 , so haben wir:

$$L_1 : L_2 = V_2 : V_1,$$

* Deutsches Reichspatent. — Chem. Centr.-Blatt 1888, S. 392.

also:

$$V_2 = \frac{L_1 V_1}{L_2} = \frac{(A_1 - A) V_1}{A_2 - A}.$$

Nach der GAY-LUSSAC'schen Formel ist:

$$V_2 = V_1 \cdot \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1},$$

folglich ist:

$$\frac{A_1 - A}{A_2 - A} = \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1}.$$

Dieser Gleichung muß durch die Ergebnisse des Versuchs Genüge geschehen, wenn man α als bekannt ($= 0,003665$) annimmt.

Man kann aber auch die Gleichung für α lösen:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{t_2(A_2 - A) - t_1(A_1 - A)},$$

welche Gleichung nach Substitution der beobachteten Werte für A_1 , A_2 , t_1 und t_2 den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 0,003665$ ergeben muß.

Füllt man den Apparat nacheinander mit verschiedenen Gasen, so muß man für α denselben Wert erhalten.

b) Bestimmung der Volumveränderung der Gase bei verschiedenem Drucke. Hierzu gehört außer dem Kolben mit Hahn und Thermometer noch ein Quecksilbermanometer, welches wie das zur BUNSEN'schen Wasserluftpumpe gehörige eingerichtet ist. Dasselbe wird durch ein T-Rohr mit dem Hahne des Kolbens und sein dritter Schenkel mit einer Kompressionsvorrichtung (Wassertrommelgebläse oder Glasblasetisch) oder einer Wasserluftpumpe verbunden (Fig. 658). Man beobachtet den Barometerstand, während das Manometer auf 0^0 steht, komprimiert oder evakuiert die Luft und notiert in dem Momente, wo man den zweiten Quetschhahn schließt, den Stand des Manometers. Dieser zum Barometerstand addiert, bezw. von demselben subtrahiert, ergibt den neuen Druck. Durch Wägung erfährt man die Gewichtszunahme oder -abnahme und daraus das Volum, welches die Luft im nicht-komprimierten (nicht-expandierten) Zustande einnehmen würde, woraus sich das MARIOTTE'sche Gesetz ableiten läßt.

Sei A_1 das Gewicht des Kolbens mit Luft bei p_1 , A_2 das Gewicht des Kolbens mit Luft bei p_2 , A das Gewicht des leeren Kolbens, so müssen die Gewichtsmengen G_1 (der gewöhnlichen) und G_2 (der komprimierten, bezw. expandierten Luft) offenbar proportional dem Drucke p_1 und p_2 sein:

$$G_1 : G_2 = p_1 : p_2.$$

Da nun $G_1 = A_1 - A$ und $G_2 = A_2 - A$, so hat man:

$$\frac{A_1 - A}{A_2 - A} = \frac{p_1}{p_2},$$

und dieser Gleichung muß durch Substitution der beobachteten Werte Genüge geschehen.

c) Bestimmung der Volumänderung bei Veränderung von Druck und Temperatur. Diese Versuche sind eine Kombination der unter a) und b) beschriebenen. Nachdem der Kolben bei gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur gewogen wurde, setzt man ihn in das Luftbad, verbindet ihn mit dem Manometer und der Wasserluftpumpe oder einem Gebläse, komprimiert (oder expandiert) die Luft, schließt die Verbindung des T-Rohrs mit der Luftpumpe durch einen Quetschhahn ab, erhitzt auf einen beliebigen Grad und beobachtet, sobald die Temperatur stationär geworden ist, während man den zweiten Quetschhahn schließt, den Manometerdruck und die Temperatur am Thermometer. Mit Hilfe dieser Daten läßt sich die allgemeine Reduktionsgleichung nach dem vereinigten GAY-LUSSAC-MARIOTTE'schen Gesetze verifizieren, wenn man für das Volum (V) das Gewicht der eingeschlossenen Luft in die Gleichung einführt. Dies geschieht auf Grund folgender Erwägungen.

Man ändere zuerst den Druck der eingeschlossenen Luft p_1 in p' . Dadurch wird G_1 auf G_2 erhöht (bezw. erniedrigt). Da die Gewichtsmengen im geraden Verhältnis zu den Drucken stehen, so hat man:

$$G_1 : G_2 = p_1 : p', \text{ also}$$

$$p' = p_1 \cdot \frac{G_2}{G_1} \dots \dots \dots (1)$$

Wird nun bei geschlossenem Apparat die Temperatur t_1 auf t_2 erhöht (erniedrigt), so wird dadurch, da sich das Gas nicht ausdehnen, also sein Volum nicht ändern kann, der Druck p' auf p_2 steigen (sinken), und zwar in dem Verhältnis, in welchem die Volume des Gases V_1 und V_2 stehen würden, wenn es sich frei ausdehnen könnte, also:

$$p' : p_2 = V_1 : V_2.$$

Nach dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze ist:

$$V_2 = V_1 \cdot \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1},$$

also wird sich verhalten:

$$p' : p_2 = V_1 : V_2 \cdot \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1},$$

und hieraus ergibt sich:

$$p' = p_2 \cdot \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} \dots \dots \dots (2)$$

Aus (1) und (2) wird durch Kombination:

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{p_2(1 + \alpha t_1)}{p_1(1 + \alpha t_2)}$$

G_1 ist das Gewicht der Luft bei t_1^0 und p_1 mm,

G_2 „ „ „ „ „ „ t_2^0 „ p_2 „

G_1 ergibt sich demnach durch die Wägung am Anfange, G_2 durch die am Ende des Versuchs. Sei jene A_1 und diese A_2 , das Gewicht des leeren Kolbens aber A , so ist $G_1 = A_1 - A$ und $G_2 = A_2 - A$, also wird schliesslich:

$$\frac{A_2 - A}{A_1 - A} = \frac{p_2(1 + \alpha t_1)}{p_1(1 + \alpha t_2)}$$

Dieser Gleichung muss durch Substitution der Werte für A_1 , A_2 , p_1 , p_2 , t_1 und t_2 Genüge geschehen.

Dritter Abschnitt.

Hydrate und Salze.

ERSTES KAPITEL.

I. Hydrate. Reaktion auf nassem Wege.

§ 128. Darstellung von Metallhydraten aus Anhydriden und Wasser.

Mehrere Kelchgläser, rotes und blaues Lackmuspapier. Curcumpapier. Ferner:

a) Zwei Porzellanschalen (4), Kalium und Natrium.

b) Gebrannter Kalk, gebrannter Baryt, zwei Porzellanschalen (12 u. 4).

Die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, sowie die einiger Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) lassen sich durch direkte Verbindung der Anhydride mit Wasser darstellen.

a) Darstellung von Kalium- und Natriumhydrat. Haselnußgroße Stücke der beiden Metalle werden geschmolzen, indem man die Porzellanschale direkt über der Lampe, anfangs gelinde und, nachdem Schmelzung eingetreten ist, etwas stärker erhitzt. Das geschmolzene Metall fängt bald an zu brennen und, indem man die Porzellanschale mit der Zange faßt und durch Bewegung derselben die feurig-flüssige Masse in der Schale ausbreitet, ist die Oxydation in kurzer Zeit vollendet. Der Versuch ist unter dem Abzug auszuführen. Man bedeckt die Schale und läßt sie vollständig erkalten. Hiernach faßt man mit einer Pipette etwas Wasser und läßt dasselbe tropfenweise auf die Oxyde fließen (Fig. 663). Ein jeder Tropfen bringt starkes Zischen hervor. Mit Leichtigkeit mißt man das Wasserquantum so ab, daß nur trockenes Hydrat entsteht, welches man mit einem Hornspatel von der Schale abschabt und auf einer Glasplatte an der Luft liegen läßt, wo es durch Anziehung von

Feuchtigkeit zerfließt. Nach dem Lösen in Wasser zeigt man seine Reaktion auf Lackmus und Curcuma (Fig. 664).

b) Darstellung von Calciumhydrat und Bariumhydrat durch Löschen von Kalk und Baryt. Der gebrannte Kalk muß in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Man bringt einige faustgroße Stücke in die Porzellanschale und übergießt sie mit so viel Wasser, daß sie sich völlig damit vollsaugen können, und auch noch etwas davon auf dem Boden der Schale bleibt. In der Regel vergeht eine längere oder kürzere Zeit (5—15 Minuten), bevor die Einwirkung des Wassers auf den Kalk beginnt. Rascher erfolgt die Wirkung, wenn man warmes

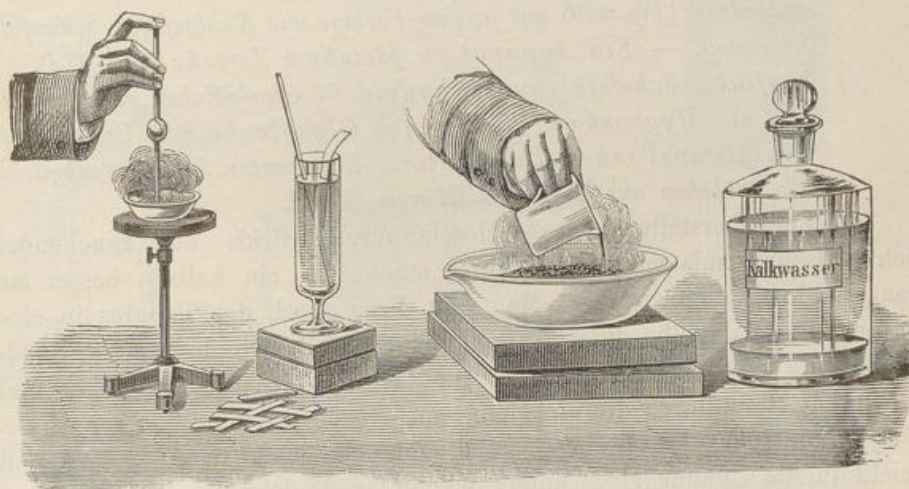


Fig. 663.

Fig. 664.

Fig. 665.

Fig. 666.

Bildung und Reaktion des Kalihydrats.

Löschen und Lösen des Kalks.

Wasser anwendet oder den Kalk vor dem Versuche stark erhitzt, und dann beinahe bis zur Lufttemperatur erkalten läßt. Der Eintritt der Reaktion macht sich durch Entweichung von Wasserdampf unter Zischen und Aufblähen der Kalkstücke bemerklich. Man gießt Wasser in entsprechender Menge nach, doch nur so viel, als vollständig absorbiert wird (Fig. 665). Das Oxyd zerfällt dann völlig zu einem trockenen Pulver von Oxydhydrat, welches man schließlic mit Wasser zuerst zu einem Brei anrührt und dann noch mit so viel Wasser vermischt, daß eine dünne Kalkmilch entsteht, welche man in einem geeigneten Vorratsgefäß aufbewahrt; sie bildet nach dem Absetzen des ungelösten Hydrats klares Kalkwasser (Fig. 666).

Gebrannter Baryt (erhalten durch hinreichend aber nicht zu starkes Erhitzen von Bariumnitrat und Zerstoßen des geschmolzenen

Rückstands) erhitzt sich beim Besprengen mit Wasser sehr stark unter Bildung von Barythydrat und Entweichen des überschüssigen Wassers als Dampf.

§ 128 A. Darstellung und Verhalten des Schwefelsäureanhydrids zu Wasser.

- a) *Rauchende Schwefelsäure; englische Schwefelsäure.* Eine tubulierte Retorte (6) mit eingeschliffenem Glasstöpsel, eine andere mit eingeschliffenem Thermometer, eine gewöhnliche Kolbenvorlage und eine zweite mit Abflußrohr (Fig. 667).
- b) *Ein Apparat zur direkten Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (Fig. 669) mit großer Vorlage und Kühlgefäß; Schwefel-Sauerstoff.* — *Ein Apparat zu gleichem Zwecke (Fig. 671).*
- c) *Käufliches Schwefelsäureanhydrid in Glaskölbchen einzuschmelzen, ein Hygroskop, eine große Glasglocke mit Untersatz. Ein Hempel'scher Exsikkator. Gepulvertes Borsäureanhydrid. Ein Stäbchen aus leichtschmelzbarem Metall.*

a) Zur Darstellung des Schwefelsäureanhydrids aus rauchender Schwefelsäure muß man von letzterer mindestens ein halbes, besser ein ganzes Kilogramm anwenden. Man füllt diese durch den Tubulus in eine Retorte, stellt dieselbe unter Anwendung eines Retortenhalters im Sandbade auf, schiebt eine mit Abflußrohr versehene Vorlage darüber und dichtet letztere durch Umwicklung mit einem Streifen feuchter Blase. Das Abflußrohr der Vorlage muß senkrecht nach unten gehen und reicht in die Öffnung eines untergesetzten, weithalsigen, mit Glasstöpsel zu verschließenden Stöpselgebläses. Der Raum zwischen Abflußrohr und Flaschenhals wird mit Glaswolle ausgestopft. Erst nachdem der Apparat vollständig zusammengestellt ist, beginnt man gelinde zu erwärmen (Fig. 667). Die Entwicklung der SO_3 -Dämpfe beginnt schon bei sehr mäßiger Wärme, dieselben kondensieren sich im Retortenhalse und in der Vorlage zu einer öligen Flüssigkeit, welche in das Stöpselglas hinabfließt. Man setzt das Erhitzen unter allmählicher Steigerung der Temperatur (doch nicht bis zum Sieden der Flüssigkeit) so lange fort, als noch eine Kondensation von Dämpfen in der Vorlage wahrzunehmen ist, was bei Anwendung der genannten Menge allerdings mehrere Stunden dauern kann. Dann entfernt man das Stöpselglas unter der Vorlage und verschließt es gut. Nach 24 Stunden wird man den zuerst flüssigen Inhalt desselben krystallinisch erstarrt finden. Kühlt man das Gas durch Eis, so erstarrt das Destillat sogleich. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit ist konzentrierte Schwefelsäure und kann als solche aufbewahrt und verwendet werden.

Um die Energie, mit welcher sich das Schwefelsäureanhydrid mit Wasser verbindet, zu zeigen, nimmt man mittels eines Glasspatels oder eines Porzellanlöffels aus der erkalteten Flasche etwas von dem krystallinisch erstarrten Destillate heraus und wirft es in eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale. Diese Masse schwimmt unter sehr lebhaftem Zischen, wie wenn Wasser mit glühendem Eisen in Berührung kommt, darauf herum und löst sich schliesslich zu einer sehr sauren Flüssigkeit (wässrige Schwefelsäure), welche man mit blauem Lackmuspapier prüft. Wenn man das krystallinische Präparat längere Zeit aufbewahren will,

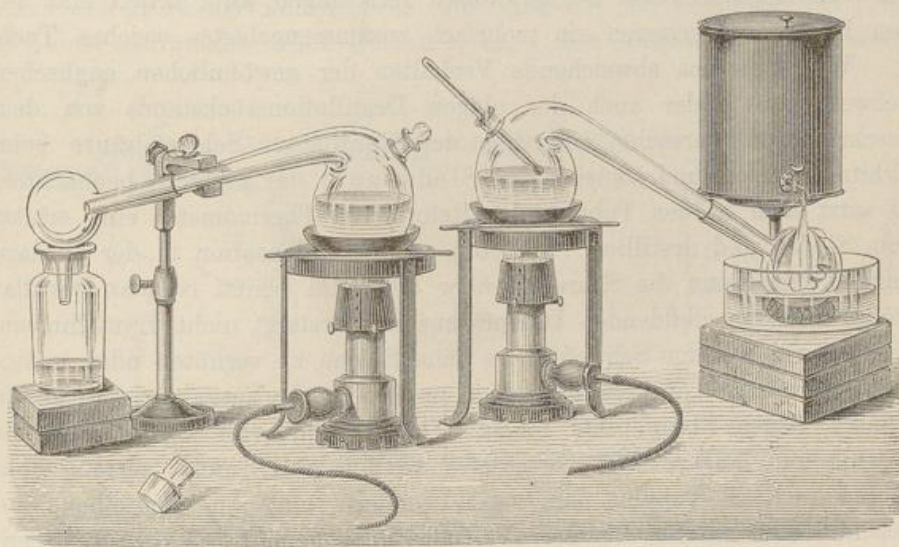


Fig. 667.

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Fig. 668.

Destillation von Schwefelsäurehydrat.

muss man den oberen Rand des Flaschenhalses, da wo er mit dem Stöpsel eine flache Rinne bildet, mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin ausgießen und den Stöpsel verbinden, weil wegen der außerordentlichen Hygroskopizität des Schwefelsäureanhydrids der gewöhnliche Flaschenverschluss nicht dicht genug ist, um das Eindringen von Wasserdämpfen völlig zu verhüten. Lässt man das Gefäß ohne Wachs- oder Paraffindichtung und unverbunden stehen, so wird man schon nach einigen Wochen die Krystalle zu einer öligen Flüssigkeit zerflossen finden, die nicht wieder erstarrt. Bei einer jedesmaligen Öffnung des Gefäßes bilden sich in dem Luftraum desselben dicke weiße Nebel von Schwefelsäurehydrat, welche durch die Verbindung der Dämpfe des sehr flüchtigen Anhydrids mit den Wasserdämpfen der eindringenden Luft entstehen.

Die Heftigkeit der Einwirkung des Anhydrids auf Wasser lässt

sich sehr schön in folgender Weise veranschaulichen. Man bringt in eine weithalsige Glasflasche (sogenanntes Opodeldokglas) von höchstens 8 cm Höhe etwas Anhydrid und läßt das Fläschchen offen in einen hohen und weiten Fußcylinder fallen, den man zu einem Drittel mit Wasser gefüllt hat. Das eindringende Wasser wird durch die entwickelte Wärme zum Teil in Dampf verwandelt, welcher stürmisch aus dem Glase entweicht, worauf neues Wasser eindringt, welches abermals in Dampf verwandelt wird, u. s. f. Unter starkem Stofsen und Sprudeln wiederholt sich dies, bis alles Anhydrid gelöst ist. Um zu verhüten, daß der Cylinder oder das Gläschen durch das heftige Stofsen zerschlagen wird, bringt man auf den Boden des ersteren ein mehrfach zusammengelegtes weiches Tuch.

Will man das abweichende Verhalten der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure (oder auch des obigen Destillationsrückstands von dem beschriebenen Versuche) von dem der Nordhäuser Schwefelsäure beim Erhitzen zeigen und sogleich den Siedepunkt der ersteren beobachten, so setzt man in den Tubulus der Retorte ein Thermometer ein, erhitzt zum Sieden und destilliert (Fig. 668). Die Kondensation in der Vorlage beginnt erst, wenn die Säure bis über 300 Grad erhitzt ist, das Destillat stößt keine nebelbildenden Dämpfe aus und erstarrt nicht krystallinisch. Um das Stofsen der Schwefelsäure beim Sieden zu verhüten oder wenigstens zu mäßigen, bringt man einen großen, leicht zusammengewickelten Bausch feinen Platindrahts hinein. Das Thermometer wird, wenn die Destillation längere Zeit fortgesetzt werden soll, nicht mittels eines Korks in den Tubulus eingesetzt, sondern muß in demselben eingeschliffen sein. Bei kürzerer Versuchsdauer genügt es, den Kork mit Paraffin zu tränken, welches den Angriffen der Schwefelsäuredämpfe einige Zeit widersteht.

b) Direkte Darstellung des Schwefelsäureanhydrids aus schwefliger Säure und Sauerstoff. Ein von F. C. G. MÜLLER* erdachter Apparat, mittels dessen sich dieser Prozeß in sehr bequemer und anschaulicher Weise ausführen läßt, ist in Figur 669 abgebildet. Der durch *A* eingeleitete Sauerstoff dient zugleich zur Darstellung der schwefligen Säure durch Verbrennen von Schwefel und nachträglich zur Höheroxydation derselben zu Schwefelsäureanhydrid. Zu diesem Zwecke teilt sich das Rohr *A* bei *B* in zwei Teile, welche mit den kurzen Röhrenstücken *C* und *D* durch eingesetzte Korke gut verbunden sind. In das Rohrstück *C* ist ein Kork eingeschoben, in welchen in einer Durchbohrung ein 30 mm langes Stück eines Kapillarrohrs von 0,8 mm im Lichten eingesetzt ist. Ein gleicher Kork in *D* trägt zwei solcher

* Osterprogramm des Realgymnasiums zu Brandenburg 1891.

Kapillaren von derselben Weite. Etwaige Fugen zwischen den Korken und der Wand der Glasröhren müssen durch eingebrachte Siegellackstückchen, welche man durch Erwärmen von aussen schmilzt, sorgfältig gedichtet werden. Durch diese Einrichtung wird bewirkt, dass durch das Rohr *C* $\frac{1}{3}$ und durch *D* $\frac{2}{3}$ des entwickelten Sauerstoffs geht. *F* ist ein großes Probierring von etwa 25 mm innerer Weite, welches zum Verbrennen von Schwefel dient. Derselbe wird erst, nachdem die entsprechenden Teile des Apparats zusammengesetzt sind, dadurch entzündet, dass man ihn zuerst durch gelindes Erwärmen von *F* zum Schmelzen bringt, dann den Kork der Röhre etwas lüftet und ein bohnengroßes, zuvor mit Schwefel getränktes Stück Bimsstein nach dem Entzünden des letzteren

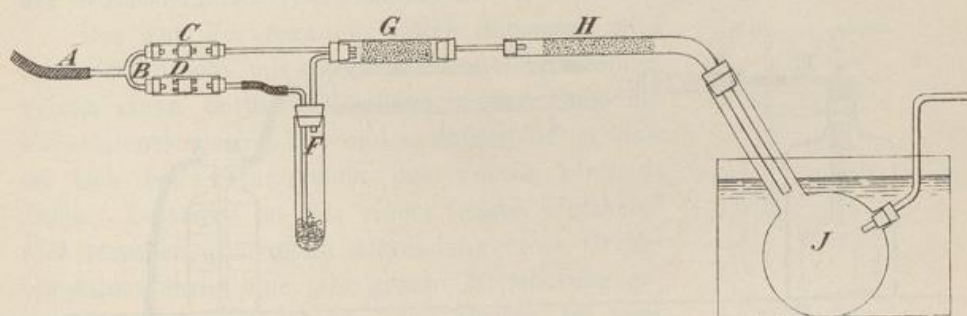


Fig. 669. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

hineinwirft. Hiernach wird das Rohr rasch geschlossen und die Verbrennung nimmt ihren ruhigen Gang. Das untere Ende des Einströmungsrohrs in *F* muß etwa 10 mm über dem brennenden Schwefel stehen. Das Ableitungsrohr von *F*, sowie das von *C* vereinigen sich beide in dem Kork der weiten Glasröhre *G*, welche mit ganz lockerer roher Baumwolle gefüllt ist. Hier werden die während der Verbrennung des Schwefels durch Sublimation eines Teils des letzteren gebildeten Schwefelblumen zurückgehalten (das Ableitungsrohr zwischen *F* und *G* muß weit sein, damit es sich nicht verstopft). Aus *G* tritt nun ein Gemenge von 1 Volum O und 2 Volumen SO_2 aus, welches in Schwefelsäureanhydrid umzuwandeln ist. Es passiert zu diesem Zwecke das 10 mm weite Glasrohr *H*, welches mit Platinasbest gefüllt und hinter demselben nach unten gebogen ist. Dieses abwärts gerichtete Ende wird in die mit Eiswasser gekühlte große Vorlage, *J*, geführt und der Platinasbest von aussen zum schwachen Glühen erhitzt. Die Flasche füllt sich bald mit dicken weißen Nebeln, welche an den Wänden zu seideglänzenden Nadeln erstarren.

Der Apparat ist in neuerer Zeit von F. C. G. MÜLLER etwas abgeändert worden. Als Brenner dient jetzt ein 2 cm weites böhmisches Rohr *AA*, in welchem durch Ausziehen in der Mitte eine gesonderte Abteilung für den Schwefel gebildet ist. Wird die ganze Abteilung mit einem Bunsenbrenner bis zum Schmelzen des Schwefels und darauf die vordere Einschnürung, von wo der Sauerstoffstrom kommt, bis zum Glühen erhitzt, so tritt beim Anstellen des Sauerstoffs sofort Entzündung ein und die Verbrennung verläuft regelmäßig, und zwar recht genau nach der chemischen Gleichung. Die gebildete schwefelige Säure wird nach Verdrängung der Luft bis auf einen winzigen Rest von Wasser verschluckt. Die sonst übliche Verbrennung im Schiffchen wurde aus dem Grund hier nicht empfohlen, weil dabei leicht Sauerstoff unverzehrt durchschlüpft. Das für den Apparat

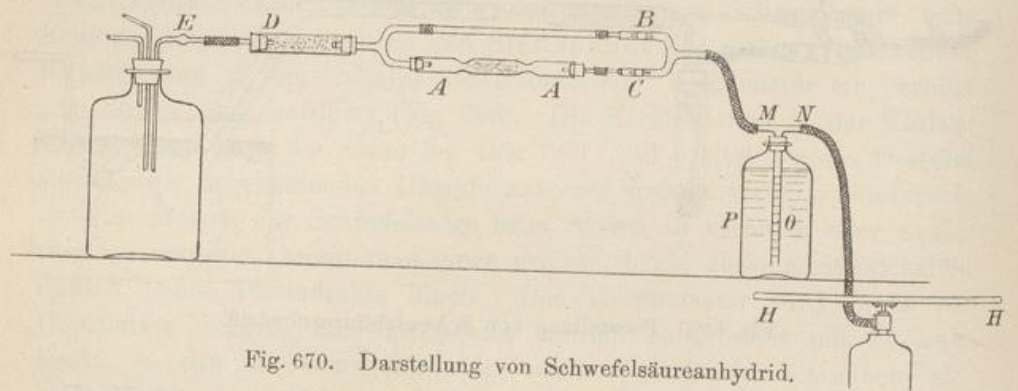


Fig. 670. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

charakteristische Gabelrohr mit eingesetzten Kapillaren *B* und *C* ist das frühere geblieben, ebenso das mit Watte gefüllte Rohr *D*. Als wichtige Neuerung kann hier die Verwendung von Schwefelkies an Stelle des Schwefels Erwähnung finden. Das zur Erbsengröße zerkleinerte Mineral lässt sich im Sauerstoffstrom ebenso leicht und regelmäßig verbrennen und entzünden wie reiner Schwefel, ja es ist, weil es nicht schmilzt, bequemer zu benutzen und macht auch das Einziehen des Verbrennungsrohrs unnötig. Aber das Verhältnis des Sauerstoffstroms ist weniger einfach, es müssen durch den Schenkel *C* 11 Raumteile und durch *B* deren 4 gehen. Zwar arbeitet dieser mit Kies beschickte Apparat auch mit dem für Schwefel bestimmten Gabelrohr, also mit einem Überschuss von freiem Sauerstoff, gut, allein es ist doch aus pädagogischen Gründen wünschenswert, das der chemischen Gleichung entsprechende Verhältnis

* *Zeitschrift für phys. u. chem. Unterricht*, Bd. 12, S. 30. — *Chem. Centr.-Blatt* 1899, II, S. 334.

innezuhalten. Deshalb empfiehlt der Erfinder eine etwas abgeänderte Darstellung des Gabelrohrs, wie folgt. Man zieht aus einem etwas dickwandigen, bleistiftdicken Glasrohre, nachdem es in breiter Gebläseflamme gehörig erweicht ist, eine lange Kapillare von 0,3 mm Breite. Den mittleren gleichmäßigen Teil zerschneidet man in 25 mm lange Stückchen. Dann formt man aus Wachs Cylinder von etwa 5 mm Dicke und 15 mm Länge, legt um die angewärmte Mantelfläche 11, bezw. 4 beliebig herausgegriffene Röhrechen und bettet sie durch Rollen zwischen Daumen und Zeigefinger gehörig ein. Hierauf legt man um das Ganze einen Wachsring und rollt ihn in Cylinderform, bis er sich in das etwa 10 mm weite Gabelrohr eben einschieben läßt. Schliesslich bringt man durch vorsichtiges Betupfen des Rohrs mit einem Flämmchen von aussen her den Rand des Wachscylinders zum Schmelzen.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wird einer Stahlflasche mit komprimiertem O entnommen, welche einen beständigen Platz in der Nähe des Experimentiertisches hat und so aufgestellt ist, daß sie sich beim Handhaben des Ventils nirgends dreht. Letzteres ist mit einem langen Holzhebel *HH* versehen, der ohne Anwendung eines Druckreduktionsventils eine sehr genaue Regulierung gestattet. Zur Beobachtung des Drucks ist eine etwa 25 cm hohe Flasche *P* mit Wasser eingeschaltet, in welches der längere Schenkel *O* eines T-Rohrs taucht. Der andere Schenkel ist am Austrittsende *M* des Sauerstoffs bis auf 2 mm verengt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel könnte man gelegentlich, wenn in der Ableitung kein Widerstand ist, viel Sauerstoff verlieren, ohne es zu merken.

In einfacherer Weise läßt sich nach HODGKINSON und LOWNDES* dieser Versuch mit Hilfe des in Figur 671 abgebildeten Apparats ausführen. Derselbe besteht aus einer gewöhnlichen Lichtglocke, welche unten mit einem Holzstöpsel verschlossen und oben mit einem Holzdeckel bedeckt werden kann. Durch ersteren ist ein Platindraht mit daran befestigtem Platinschwamm geführt; durch letzteren gehen zwei gebogene Röhren. Durch die eine wird Sauerstoff (oder Luft), durch die andere schweflige Säure eingeführt. Nachdem sich ein Gemenge beider Gase gebildet hat, wird der Stöpsel mit dem Platinschwamm herausgenommen, letzterer erhitzt und rasch wieder eingeführt. Sofort treten dichte weiße



Fig. 671.

* *Chemical News*, Bd. 57, S. 193. — *Chem. Centr.-Blatt* 1888, S. 817.

Rauchwolken auf, welche sich am Glas ansetzen, und bei richtiger Führung des Versuchs lassen sich in kurzer Zeit ansehnliche Mengen SO_3 darstellen. (Eine andere Art, diesen Versuch auszuführen, ist weiter unten bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure beschrieben.)

c) Käufliches Schwefelsäureanhydrid. Da es hier nur darauf ankommt, die Eigenschaften des Schwefelsäureanhydrids zu zeigen, so kann man die Darstellung desselben ganz umgehen, weil man es jetzt in beliebig großen Mengen und zu sehr mäßigem Preise käuflich beziehen kann. Man erhält es in Kölbchen von 100—200 ccm eingeschmolzen, in Form langer, schön seidglänzender Krystalle, oder auch in Glasflaschen bis zu 1 kg. Erstere lassen sich selbstverständlich beliebig lange aufbewahren. Bricht man die Spitze ab, so treten sofort dicke Wolken weißer Dämpfe auf. Zerschlägt man das Kölbchen in einer Porzellanschale, was natürlich unter dem Abzug geschehen muß, so erfüllt sich rasch der ganze Innenraum desselben mit Dämpfen. Durch Aufspritzen von Wasser setzt man der Dampfentwicklung ein Ziel.

Das in Flaschen eingeschmolzene Anhydrid muß, wenn es aufbewahrt werden soll, mit fest verbundenem Stöpsel stehen bleiben. Versäumt man diese Vorsichtsmaßregel, so treten, selbst wenn der Stöpsel mit Wachs eingeschmolzen ist, sobald sich derselbe infolge des Temperaturwechsels lüftet, kleine Mengen Luft ein, und diese reichen hin, oberflächlich unter starker Wärmeentwicklung Hydratbildung zu veranlassen, infolgedessen die Flasche einen Sprung bekommt, durch den nun sehr bald so viel feuchte Luft ausgewechselt wird, daß, wenn die Flasche unbemerkt stehen bleibt, ihr Inhalt nach und nach ganz in Hydrat verwandelt wird, welches ausfließt und die Umgebung zerstört.

d) Die starke Wärmeentwicklung, welche beim Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser eintritt, veranschaulicht man, indem man in Wasser, welches man in einem Becherglase durch Umrühren in drehende Bewegung gesetzt hat, etwa $\frac{1}{2}$ seines Volums Schwefelsäure rasch eingießt, wobei man schon aus der Dampfbildung die Temperaturerhöhung erkennt (Fig. 672). Taucht man dann eine mit angeblasener Kugel versehene Glasröhre, deren Kugel man zur Hälfte mit Äther gefüllt (Ätherthermometer, s. oben S. 444), hinein, so beginnt der Äther bald zu sieden, und seine Dämpfe können oben an der Glasröhre entzündet werden.

e) Hygroskopizität der konzentrierten englischen Schwefelsäure. Zu diesem Versuche, welcher die verhältnismäßig rasche Austrocknung der Luft durch Berührung mit Schwefelsäure anschaulich machen soll, braucht man ein Haar- oder Fischbeinhygrometer oder ein ähnliches Instrument dieser Art, welches den Feuchtigkeitsgrad der Luft

durch verschiedene Stellung eines Zeigers oder, wie bei dem Wettermännchen, durch eine Kappe etc. erkennen läßt (Fig. 673). Das Experiment läßt sich aber auch ohne ein solches Hilfsmittel ausführen, wenn man Wasser in einer Schale zum Sieden erhitzt und eine Glasglocke so



Fig. 672. Mischen von Schwefelsäure mit Wasser.



Fig. 673. Wasseranziehung durch Schwefelsäure.

lange darüber hält, daß sie innen dicht beschlägt; dann stürzt man sie über die vorher auf einem Tischchen zurechtgestellte Schale mit Schwefelsäure. Noch im Laufe der Unterrichtsstunde trocknen die der Schale

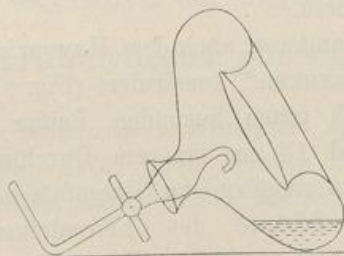
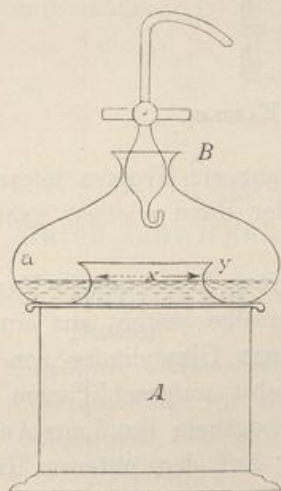


Fig. 674. Exsikkator nach HEMPEL. Fig. 675.

zunächst liegenden Partien der Glaswand sichtlich ab, und schon nach einigen Stunden ist die Glocke völlig frei von jedem wässerigen Beschlage.

Dieses Verhalten der englischen Schwefelsäure findet Anwendung zum Austrocknen von Substanzen in den Exsikkatoren, von denen die neueste

und praktische Form nach W. HEMPEL* in Figur 674 und 675 abgebildet ist.

Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Glase *A* und dem Deckel *B*, welcher auf den oberen Rand von *A* eingeschliffen ist und die Form der bekannten Fliegenfänger hat. Die Schwefelsäure befindet sich in dem Ringraum *a*; ein eingeschliffener Hahnstöpsel gestattet, den Apparat luftleer zu machen. Der Deckel bietet durch seine eigentümliche Form den Vorteil, daß man ihn nach dem Öffnen des Apparats weglegen kann, ohne den unteren Rand aufstellen zu müssen, wodurch leicht eine Verunreinigung der Schlifffläche durch Sand eintreten könnte. In der in Figur 675 gezeichneten Stellung sammelt sich die Schwefelsäure in

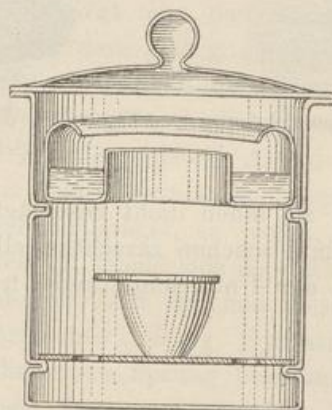


Fig. 676. Exsikkator von KAEHLER.

dem Bauche des Deckels, ohne daß auch nur ein Tropfen herausfließt. Die Öffnung *a* muß möglichst groß und der Rand *y* etwas nach innen gebogen sein.

Ein anderer, nach dem HEMPEL'schen Prinzip konstruierter Exsikkator ist von KAEHLER** konstruiert (Fig. 676). Derselbe besteht aus einem mit zwei nach innen liegenden Reifen versehenen Glaszylinder von 16 cm Höhe und 13 cm innerem Durchmesser nebst aufgeschliffenem Deckel und einem ringförmigen Glasgefäß mit eingebogenem Rand zur Aufnahme der Schwefelsäure, des Chlorcalciums etc. Auf den unteren Ring des Glaszylinders wird eine Platte von porösem Thon gelegt, auf welcher der Tiegel etc. mit der auszutrocknenden Substanz gefüllt wird. Das mit Schwefelsäure beschickte, durch seine Form leicht zu handhabende ringförmige Gefäß wird auf den oberen Ring des Glaszylinders gestellt

* *Chem. Centr.-Blatt* 1891, I, S. 908.

** *Chemiker-Zeitung*, Bd. 20, S. 274. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, I, S. 1041.

und kann beim Anordnen und Herausnehmen der zu trocknenden Gefäße leicht entfernt werden.

f) Entwicklung von Chlorwasserstoffgas durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit wässriger Salzsäure. Gießt man in ein Reagensglas etwas käufliche Salzsäure und tröpfelt konzentrierte Schwefelsäure unter Umschütteln hinein, so entwickelt sich infolge der Wasserentziehung unter Aufschäumen HCl-Gas, was man an dem Auftreten von Nebeln an der Mündung des Glases und durch Rötung darüber gehaltener blauer Lackmuspapierstreifen erkennt. Dieses Verhalten läßt sich zur

g) Darstellung von Chlorwasserstoffgas benutzen. Man bedient sich hierzu des von THIELE konstruierten Gasentwicklungsapparats, welcher im Allgemeinen Teil auf Seite 190 abgebildet ist. In die Flasche wird höchstkonzentrierte stark rauchende Salzsäure gegossen und das Trichterrohr mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Die Entwicklung ist eine sehr ruhige und gleichmäßige und verlangt keine Wärmezufuhr von außen.

h) Starke Wärmeentwicklung bei der Bildung des Borsäurehydrats. 100 g gepulvertes Borsäureanhydrid werden mit 120 g Wasser übergossen und mit einem Stäbchen leichtflüssigen Metalls (S. 317) ungerührt. Letzteres schmilzt bald, während reichliche Mengen Wasserdampf entweichen.

II. Darstellung von Oxysalzen durch Einwirkung von Oxysäuren auf Oxybasen.

§ 129. Einwirkung von Säureanhydriden auf wasserfreie Basen.

Mehrere Ballons von schwer schmelzbarem Glase; ein Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure; Kalk, durch Brennen von Marmor dargestellt, Baryt und Strontian, durch Glühen der entsprechenden Nitrats erhalten.

Der Kalk wird in einem Ballon über der Gaslampe bis zu der Temperatur erhitzt, wo das Glas zu erweichen beginnt, dann entfernt man die Lampe und leitet ohne Verzug einen raschen Strom Kohlensäure ein. Unter diesen Umständen absorbiert der Kalk die Kohlensäure mit außerordentlicher Energie und wird in wenigen Augenblicken glühend. Bei Anwendung von 100 g Kalk kann das Glühen eine Viertelstunde dauern.

Der Versuch gelingt auch mit dem fetten Kalk des Handels, vorausgesetzt, daß dieser nicht mehr als 2—3% fremder Substanzen enthält und nicht bei zu hoher Temperatur gebrannt ist. Wenn der Kalk einmal über 1100° erhitzt war, so verbindet er sich nur äußerst langsam mit Kohlensäure. Auch Baryt und Strontian absorbieren unter gleichen Bedingungen die Kohlensäure mit großer Begier und werden dabei glühend. Besonders brillant ist die Erscheinung beim Baryt, der dabei an mehreren Stellen weißglühend wird. Bringt man alle drei alkalischen Erden nebeneinander in einen Ballon von 200 ccm Inhalt und erhitzt stark, während Kohlensäure zuströmt, so kann man ganz deutlich beobachten, daß der Baryt heller glüht als der Strontian, und dieser heller als der Kalk (F. M. RAOULT).*

Nach BUSSY** läßt sich schwefelsaurer Baryt durch direkte Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf wasserfreien Baryt darstellen; bringt man ein wenig wasserfreien Baryt auf Schwefelsäureanhydrid in einem Reagenzglaschen, so geht die Vereinigung unter lebhaftem Glühen von statten. Statt des Schwefelsäureanhydrids kann man auch rauchende (Nordhäuser) Schwefelsäure nehmen, indem man mittels einer kleinen Pipette etwas auf Baryt, der auf einem Ziegelsteine liegt, tropfen läßt; auch hier tritt Erglühen ein (Vorsicht!). Ebenso erhält man nach BÉCHAMP borsaurigen Kalk, wenn man gebrannten Kalk mit entwässerter Borsäure schmilzt. Die Verbindung erfolgt unter Entwicklung von Wärme und Licht.

§ 130. Einwirkung eines Säureanhydrids auf ein basisches Hydrat.

Ein Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure. Ferner:

- a) *Pulverig gelöschter Ätzkalk, weißer Sand. Eine große Reibschale, ein Ballon mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr, ein Kühlapparat.*
- b) *Ein mit Kalistücken gefüllter großer Absorptionsturm.*
- c) *Arsenige Säure, gepulvert; Kalilauge.*

a) *Einwirkung von Kohlensäure auf festes Calciumhydrat.* Der Kalk wird mit Wasser und Sand zu einem steifen Brei angerührt und dieser in einer Schicht von etwa 5 mm Dicke in eine Papierkapsel, welche nach der auf S. 386 beschriebenen Weise hergestellt ist, gegossen. Nachdem er nach Verlauf von mehreren Stunden erhärtet ist, wird er in

* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 92, S. 189 und 1110. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 178 und 439.

** *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 85, S. 799. — *Chem. Centr.-Blatt* 1877, S. 802.

Stücke von 2 cm Länge und 3 cm Breite geschnitten und diese längere Zeit in einem Luftbade bei 100° getrocknet, bis alles nicht gebundene Wasser entwichen ist (Fig. 677). Noch heiß werden diese Kalkstücke in einen Ballon gebracht, derselbe verschlossen, das Gaseinleitungsrohr mit einem Kohlensäureapparate und einem mit Chlorcalcium gefüllten Absorptionsturm, das Gasableitungsrohr mit einem Kühlapparate verbunden (Fig. 678). Sobald die Kohlensäure mit dem (völlig erkalteten) Kalke in Berührung kommt, wird sie unter starker Wärmeentwicklung absorbiert, und reichliche Mengen Wasserdampf treten auf, welche sich im Kühlrohre

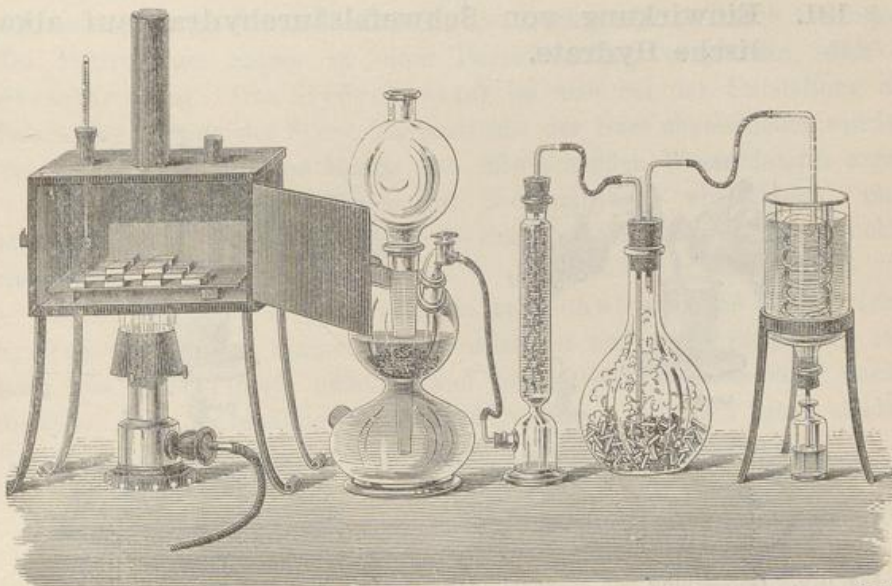


Fig. 677. Trocknen der Kalkziegel.

Fig. 678. Austreibung des Hydratwassers aus Kalkhydrat durch Kohlensäure.

verdichten (Austrocknung neuer Wohnungen durch Entwicklung von Kohlensäure). Hat man zu diesem Versuche gewöhnlichen Kalk genommen, so daß die Steine etwas gelblich gefärbt erscheinen, so findet man nach vollendeter Kohlensäureeinwirkung nach dem Zerschlagen derselben beim Beobachten der Bruchfläche (wenn nötig mit der Lupe), daß die äußere Schicht in einer Dicke von höchstens 1 mm weiß geworden, die innere aber gelb geblieben ist. Die Kohlensäureeinwirkung ist also nur bis zu einer gewissen Tiefe vorgeschritten und hat sich selbst eine Grenze gesetzt. Hierdurch erklärt sich das Vorhandensein von Ätzkalk im Innern selbst sehr alter Mörtelstücke.

b) Einwirkung von Kohlensäure auf festes Kaliumhydrat. Durch einen mit Kalistücken gefüllten großen Absorptionsturm leitet man

einen mäßig starken Strom Kohlensäure, verbindet das Ausströmungsrohr mit einem Gasableitungsrohre, welches man in einen Fußcylinder senkt, und zeigt durch Eintauchen eines brennenden Spans (welcher nicht verlischt), daß die Kohlensäure von dem Kaliumhydrat zurückgehalten wird.

c) Einwirkung von Arsentrioxyd auf Kaliumhydrat. Gepulvertes Arsentrioxyd löst sich in reichlicher Menge, wenn man es in einem Reagensglase oder einem kleinen Kolben mit mäßig verdünnter Kalilauge erwärmt. Die Lösung enthält Kaliumarsenit (späterer Nachweis durch Silbernitrat: gelber Niederschlag).

§ 131. Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf alkalische Hydrate.



Fig. 679. Darstellung von schwefelsaurem Kali.



Fig. 680. Neutralisation von Kali durch Schwefelsäure.

- a) Ein Becherglas (7), eine Krystallisationsschale als Untersatz für jenes, ein Glasstab. Kaliumhydrat und Natriumhydrat in Stangen, Schwefelsäurehydrat.
- b) Bariumhydrat, konzentrierte Schwefelsäure; eine Pipette, ein Ziegelstein.
- a) Einwirkung auf Kalium-, bzw. Natriumhydrat. Einige Stücke Ätzkali werden in kurze Stücke zerbrochen, in ein Becherglas gebracht, und dieses in eine Krystallisationsschale gesetzt; dann gießt man vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure auf (Fig. 679). Unter starkem Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung treten reichliche Mengen von Wasserdampf auf, während sich die Kalistücke mit einem blumenkohlartig ausgewachsenen weißen Überzuge bedecken. Deckt man auf das Glas einen umgekehrten Trichter, so sieht man einen Teil des Wasser-

dampfs durch dessen Rohr entweichen, während ein anderer Teil sich im Innern des Trichters kondensiert und an dessen Wänden in die Krystallisationsschale herabfließt. Um die Reaktion zu Ende zu bringen, löst man die Masse nach einiger Zeit in Wasser,* wirft ein Stückchen Lackmuspapier hinein und setzt je nach der Farbe desselben unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Kalilauge hinzu, wozu man sich, wenn die Neutralität beinahe erreicht ist, einer Pipette bedient (Fig. 680). Dann dampft man die Lösung auf ein geringes Volum ein und läßt durch Erkalten das schwefelsaure Kalium herauskrystallisieren. Man gießt das Wasser ab und sammelt das Salz auf einem Filter, wo man es mit etwas Alkohol abwäscht und trocken läßt. Durch Erwärmen des lufttrocknen Salzes in einer Porzellanschale zeigt man, daß es wasserfrei ist. Das Hydratwasser ist also bei der Entstehung des Salzes sowohl aus der Säure als auch aus der Base abgeschieden worden, was sich schon aus der Menge des entweichenden Wasserdampfs ergab.

Man kann den Versuch mit Natriumhydrat wiederholen, muß aber hier, um wasserfreies Salz zu erhalten, die Lösung zur Trockne eindampfen.

b) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Bariumhydrat. Man lege einige Gramm Ätzbaryt auf einen Ziegelstein und lasse aus einer Pipette nicht zu viel konzentrierte Schwefelsäure darauf fließen. Die Verbindung beider erfolgt unter Auftreten eines starken Rauches und Entwicklung eines grünlichen Lichtes. (Vorsicht!)

§ 132. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Ammoniakflüssigkeit.

Ein Becherglas (8), eine Pipette, ein Glasstab, eine Porzellanschale (10), ein Wasserbad. Lackmuspapier. Verdünnte Schwefelsäure (1:3 Vol.), Ammoniakflüssigkeit.

Nachdem die alkalische Reaktion der Ammoniakflüssigkeit, sowie des Ammoniakgases durch blaues Lackmus gezeigt worden ist, neutralisiert man in einem Becherglase 2—300 ccm der ersteren mit verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren, wobei man wiederholt mit Lackmuspapier prüft. Um die Flüssigkeit zur völligen Neutralität zu bringen, wendet man zuletzt zehnfach verdünnte Flüssigkeiten an und läßt diese unter Benutzung der Pipette eintröpfeln. Die Lösung wird dann zuerst über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und in einer Krystallisationsschale der Abkühlung überlassen. Die

* Da das Reaktionsprodukt in der Regel sehr hart und fest zusammengebacken ist, benutzt man zur Auflösung eine Reibschale.

Krystalle, welche sich nach völligem Erkalten ausgeschieden haben, zeigen die allgemeinen Eigenschaften der Salze, doch lassen sie sich auf Platinblech ohne Rückstand verflüchtigen.

§ 133. Darstellung von unlöslichen Salzen aus löslichen Basen und löslichen Säuren.

Mehrere Kelchgläser, Kalkwasser, Barytwasser, gelöste Phosphorsäure, gelöste Borsäure, kohlen-saures Wasser.

Indem man die genannten Säurelösungen in Kalkwasser und Barytwasser tropfen läßt, zeigt sich die Entstehung unlöslicher Salze durch das Auftreten von Niederschlägen, während die Flüssigkeit ihre alkalische Reaktion verliert. Bei Anwendung von kohlen-saurem Wasser löst sich der anfangs entstandene Niederschlag in überschüssiger Kohlensäure unter Bildung von Dicarbonaten wieder auf. Durch Erhitzen der Lösung aber wird unter Verjagung der überschüssigen Kohlensäure das unlösliche Monocarbonat wieder abgeschieden.

§ 134. Darstellung löslicher Salze aus unlöslichen Basen und löslichen Säuren.

Mehrere Probiergläser mit Gestell. Zinkoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Kadmiumoxyd; verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure.

Einige Messerspitzen der genannten Basen erwärmt man zuerst mit etwas Wasser, um deren Unlöslichkeit nachzuweisen, und setzt dann Schwefelsäure, bezw. Salpetersäure hinzu, worauf vollständige Lösung eintritt. (Chemische Lösung zum Unterschiede von der physikalischen.) Hat man von den Basen eine etwas größere Menge genommen, so wird man in mehreren der Gläser nach dem Erkalten Krystalle finden.

§ 135. Darstellung löslicher Salze aus löslichen Basen und unlöslichen Säuren.

Kieselsäure, Kalium-, bezw. Natriumhydrat. Ein Becherglas.

Frisch (aus Wasserglas durch Salzsäure) gefällte und bei gelinder Wärme getrocknete Kieselsäure wird mit mälsig verdünnter Kali-, bezw. Natronlauge in einem Becherglase gekocht, wodurch sie sich allmählich löst. (Die Lösung kann für später zur Zersetzung mittels Salzsäure aufbewahrt werden.)

III. Darstellung von Haloidsalzen auf nassem Wege durch Einwirkung von Hydrosäuren auf Oxybasen.

§ 136. Einwirkung wässriger Salzsäure auf Natriumhydrat.

Ein Becherglas (7), eine Krystallisationsschale als Untersatz. Natriumhydrat in Stücken, konzentrierte reine Salzsäure.

Einige Stücke Natriumhydrat werden in Stücke zerbrochen, zuerst mit konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei man eine starke Erhitzung und das Entweichen reichlicher Mengen von Wasserdampf beobachtet, und hierauf wird die Reaktion in derselben Weise zu Ende geführt, wie oben Seite 532 bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ätzkali beschrieben wurde. Nach Eindampfen der Lösung auf ein geringes Volum erhält man das Kochsalz in kleinen Krystallen, welche man abwäscht, trocknet und auf ihren Geschmack prüft. Die vollständige Identität des Produkts mit dem durch direkte Einwirkung von Chlor auf Natrium erhaltenen (S. 433) ergibt sich ohne weiteres. Hierdurch, sowie durch Glühen des scharfgetrockneten und fein zerriebenen Salzes (wobei kein Wasser entweicht) ist ferner erwiesen, daß auch dieses Salz nur eine binäre Verbindung ist, daß also bei der Reaktion der wässrigen Säure auf das Natronhydrat nicht nur das Hydratwasser des letzteren, sondern auch dasjenige Wasser, welches durch Wechselersetzung der Anhydride ($\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) entsteht, abgeschieden wurde. Hierbei ist an die Einwirkung des gasförmigen Salzsäureanhydrids auf trockene Oxyde (S. 503) zu erinnern. Es hat also innerhalb der wässrigen Lösung die Bildung und Abscheidung von Wasser in derselben Weise stattgefunden, wie oben bei der Reaktion auf trockenem Wege.

§ 137. Einwirkung von gasförmiger und wässriger Salzsäure auf Ammoniak.

Zwei Kelchgläser, ein Becherglas (8), eine Pipette, ein Glasstab, eine Porzellanschale (10), ein Wasserbad. Lackmuspapier. Reine verdünnte Salzsäure, Ammoniakflüssigkeit.

Man füllt ein Kelchglas mit Salzsäure, ein anderes mit Ammoniak und stellt sie beide zuerst weit auseinander, dann bringt man sie allmählich näher zusammen, bis sie zuletzt dicht bei einander stehen (Fig. 681). Das Auftreten eines starken Rauches beweist, daß die aus beiden Flüssigkeiten entweichenden Gase aufeinander wirken. — Hierauf stellt man durch Zusammengießen von Ammoniak und Salzsäure in einem Becher-

glase, zuletzt unter Benutzung verdünnter Flüssigkeiten und der Pipette auf ähnliche Weise eine neutrale Lösung her, wie oben bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Ammoniakflüssigkeit (§ 132) angegeben worden ist. Auch das Abdampfen der Lösung über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade, und die Krystallisation des Salzes werden in derselben Weise bewirkt, wie dort.

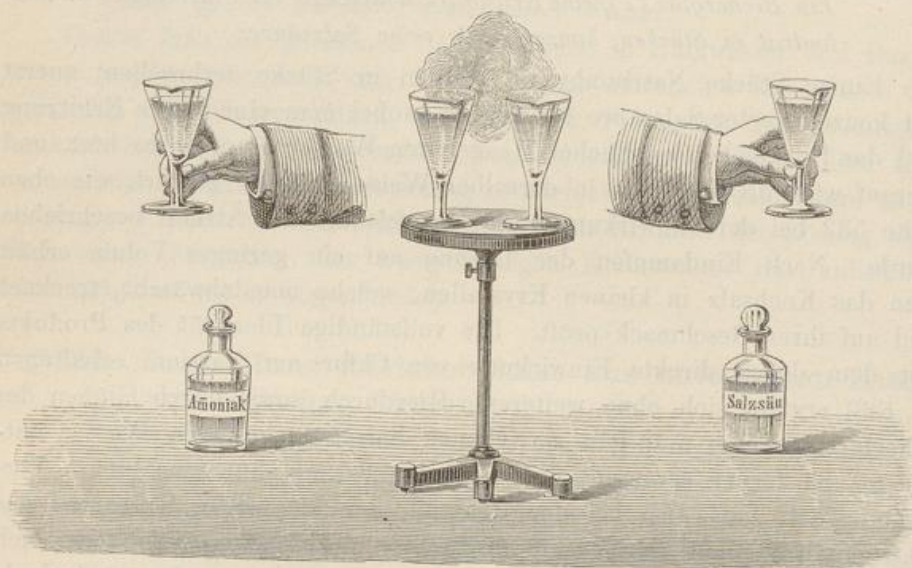


Fig. 681. Verhalten von Ammoniak zu Salzsäure.

§ 138. Darstellung löslicher Chloride, Bromide, Jodide aus unlöslichen Basen und wässriger Salzsäure.

Mehrere Probiertgläser mit Gestell. Magnesia, Kalk; Eisenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Kadmiumoxyd, arsenige Säure, konzentrierte reine Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Die Oxyde werden in derselben Weise im Probiertgläschen mit wässriger Salzsäure (bezw. Brom- oder Jodwasserstoffsäure) behandelt, wie oben (§ 134) bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf unlösliche Oxyde beschrieben wurde (Fig. 682). Sie lösen sich darin unter verschiedener Färbung. Mit Salzsäure geben Magnesia, Kalk, Zinkoxyd, Quecksilberoxyd und Kadmiumoxyd eine farblose, Eisenoxyd eine dunkelgelbe, Uranoxyd eine hellgelbe und Kupferoxyd eine blaugrüne Lösung. Brom- und Jodwasserstoff geben ähnliche Resultate. Wenn man von den Oxyden nicht zu geringe Mengen nimmt und die Lösung durch Erhitzen bewirkt, so wird man in mehreren Fällen nach dem

Abkühlen Krystalle abgeschieden finden. — Arsenige Säure, welche durch Kalilauge zu Kaliumarsenit gelöst wird (S. 532), löst sich in kochender, mäßig verdünnter Salzsäure in reichlicher Menge zu Arsenrichlorid (Dämpfe sehr giftig!) auf.

Dafs auch in diesen Fällen das durch Wechszersetzung gebildete Wasser ausgeschieden wird, läfst sich nach Analogie schliessen. Die entstandenen Salze sind also Chloride (Haloidsalze oder Haloide).

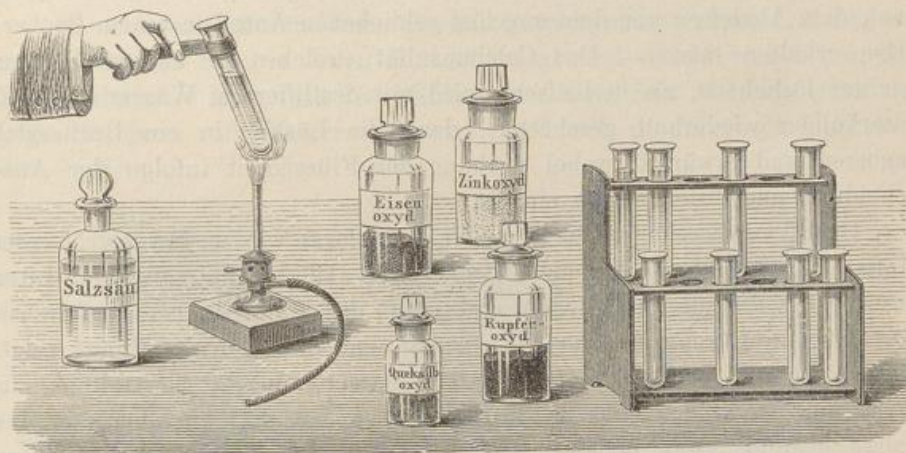


Fig. 682. Auflösen von Oxyden in Salzsäure.

IV. Allgemeine Eigenschaften der Salze.

§ 139. Löslichkeit und Krystallisation.

- a) Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Kaliumchromat, Chlorbarium, Eisensulfat, Zinksulfat, Bleinitrat, Kupfersulfat; Bariumsulfat, Calciumsulfat, Bleichlorid, Bleijodid, Silberchlorid. Mehrere Bechergläser (5 oder 6).
 - b) Hohes Cylinderglas mit Einhängesieb von Kupfer.
 - c) Hoher Fuszylinder mit Glasplatte.
 - d) Kreisförmige Holzscheibe mit Stift; eindazupassendes Becherglas.
 - e) Ammoniumkupfersulfat, Ammoniumsulfat, beide fein gepulvert.
- a) Die Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit, bezw. Unlöslichkeit der oben genannten Salze wird durch eine Reihe von Parallelversuchen dargethan, indem man in verschiedenen Bechergläsern destilliertes Wasser zum Sieden bringt und die vorher gepulverten Salze löffelweise einträgt.

solange sich bei der Siedetemperatur noch etwas löst. Darauf werden die Lösungen zur Abkühlung beiseite gesetzt. Bariumsulfat und Silberchlorid werden in Probiergläsern mit Wasser erhitzt und das Wasser nach dem Absetzen des unlöslichen Salzes in Uhrgläsern verdampft, um zu zeigen, daß von den Salzen nichts gelöst wurde. — Das Bleijodid, welches in heißem Wasser verhältnismäßig leicht, in kaltem aber schwer löslich ist, giebt eine schöne Krystallisation in goldglänzenden Blättchen, wenn man das Salz mit relativ viel Wasser kocht und die heiße Lösung nach dem Abgießen von dem ungelöst gebliebenen Anteil in einem Becherglase erkalten läßt. — Das Calciumsulfat, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heißem, wird mit destilliertem Wasser in einem Literkolben wiederholt geschüttelt, dann die Lösung in ein Becherglas gegossen und erwärmt, wobei Trübung der Flüssigkeit infolge der Ausscheidung ungelösten Salzes eintritt.

Der Krystallisationsversuch mit Kaliumchlorat wird in etwas größerem Maßstabe ausgeführt. In einem Becherglase (12) bringt man einen Liter destilliertes Wasser zum Sieden und rührt das Kaliumchlorat löffelweise ein, bis die Lösung an der Oberfläche eine dünne Krystallhaut zeigt. Man verdünnt sie hiernach wieder mit Wasser, um die Krystallhaut zu lösen und stellt das Glas in kaltes Wasser, bis die Ausscheidung des Salzes beginnt. Man hebt es dann wieder aus der Lösung und stellt es zu weiterer Kühlung auf ein Tischchen. Die Krystalle scheiden sich innerhalb der Flüssigkeit aus, sinken zu Boden und zeigen dabei die Farben dünner Blättchen in großer Schönheit, besonders wenn man die Lösung von der Sonne beleuchten läßt (Fig. 692, S. 544).

Bei der Auflösung von Salzen in Bechergläsern setze man diese auf ein Schutzblech und rühre mit einem Hornlöffel um, damit die Ablagerung ungelösten Salzes vermieden und ein Springen des Glases verhütet werde.

b) Eine bequeme Art, konzentrierte Salzlösungen ohne Erwärmen und ohne Umrühren oder Schütteln darzustellen, besteht darin, daß man die Salze nicht in das Wasser einschüttet, sondern mit den obersten Schichten desselben in Berührung bringt. Man kann sich hierzu eines in ein Becherglas einzuhängenden Metallsiebes* bedienen (Fig. 683), welches man mit dem Salz vollfüllt, worauf man das ganze Glas bis an den Rand des Siebes mit Wasser füllt. Oder man bindet das zu lösende Salz in genügender Menge in Leinwand ein und hängt es an einem über den Rand des Glases gelegten Stabe auf (Fig. 684). Ist das Salz gefärbt,

* Das Metall des Siebes darf durch das Salz nicht angegriffen werden; man hänge also z. B. kein eisernes Sieb ein, wenn man Kupfervitriolkrystalle lösen will.

so bemerkt man alsbald an der einen Seite des Glases herabsinkende Ströme der Lösung, welche sich am Boden sammeln, während sich an der anderen Seite der Flüssigkeit ein aufsteigender Strom von Wasser oder verdünnter Lösung herstellt. Dies dauert so lange, bis die Lösung vollständig gesättigt ist. Stellt man zur Vergleichung ein gleich großes Glas daneben, füllt es bis zur gleichen Höhe mit Wasser und wirft das Salz auf den Boden, ohne umzurühren, so bleibt die konzentrierte Lösung selbstverständlich unten und die Lösung hört bald auf (Fig. 685).

In noch einfacherer Weise gewinnt man konzentrierte Lösungen, wenn man das Salz in einen Kolben bringt und diesen verkehrt in das Wasser hängt. Man füllt den Kolben mit dem Salz ziemlich ganz an, gießt ihn ganz voll Wasser und setzt einen weit durchbohrten Kork auf,

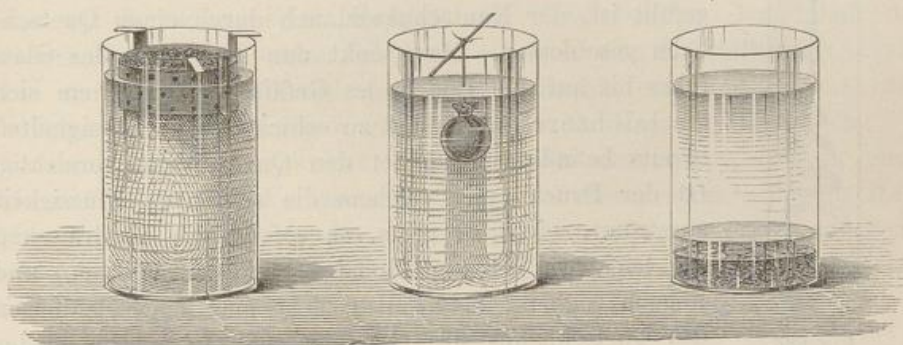


Fig. 683.

Fig. 684.

Fig. 685.

Lösen von Salzen.

in dem ein kurzes Glasrohr steckt. Mit einer raschen Wendung kehrt man ihn um und hängt ihn mittels eines Filtrierdreiecks oder einer Filtriertasse in das bereitstehende Glas mit dem Lösungswasser, so daß das untere Ende des Glasrohrs ein wenig in letzteres taucht.

c) Das Niedersinken der Salzlösung in dem Wasser läßt sich nach F. C. G. MÜLLER* besonders schön mit der stark gefärbten Lösung des Kaliumpermanganats beobachten. Man befestige auf einer Glasplatte mittels eines Stückchen Wachsstock einen größeren Krystall des genannten Salzes und bedecke mit der Platte einen großen, fast ganz mit Wasser gefüllten Fufscylinder so, daß der Krystall in vertikaler Stellung etwa 10 mm tief in die Flüssigkeit eintaucht (Fig. 686). Sofort sinkt ein roter Faden von Salzlösung herab. Infolge der Reibung der niedersinkenden Lösung in dem Wasser bilden sich an dem Faden zuerst kugelige An-

* *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 446.

schwellungen, welche sich zu glockenförmigen Gebilden erweitern und schliesslich in schöne wirbelnde, sich oftmals durchdringende Ringe verwandeln.

d) Um Salzlösungen von verschiedenem spezifischen Gewichte so übereinander zu schichten, dafs sie sich nicht mischen, giefst man nach HANDL* nicht die leichtere Flüssigkeit auf die schwerere, sondern bringt umgekehrt die schwerere Flüssigkeit unter die leichtere, wodurch letztere langsam nach oben verdrängt wird. Es kann geschehen, indem man in das Gefäfs, welches die schwerere Flüssigkeit enthält, einen Winkelheber taucht, der durch einen längeren Kautschukschlauch mit einer dünnen, in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre verbunden ist. Der Heber wird angesaugt, und sobald das Glasrohr bis an die Spitze gefüllt ist, der Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn geschlossen. Man senkt nun die Spitze des Glasrohrs bis auf den Boden des Gefäfses, in welchem sich die leichtere der beiden zu schichtenden Flüssigkeiten bereits befindet und öffnet den Quetschhahn vorsichtig. Ist der Druck, mit welchem die schwerere Flüssigkeit ausströmt, nicht zu grofs, so erfolgt die Verdrängung der leichteren Flüssigkeit mit einer grofsen Ruhe und Regelmäfsigkeit. Schliesslich zieht man nach Schliesen des Quetschhahns das Glasrohr sehr langsam wieder zurück.

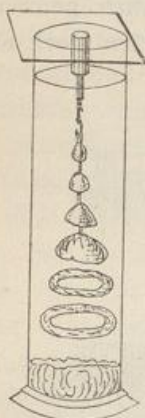


Fig. 686.

Nach POSKE** verfährt man folgendermassen. Man bringt zuerst die dichtere Flüssigkeit in das Gefäfs und läfst darauf eine dünne kreisförmige Holzscheibe schwimmen, in welche ein kurzer Holz- oder Metallstift zentrisch und senkrecht zur Fläche eingefügt ist. Dann giefst man die zweite leichtere Flüssigkeit langsam an dem nach oben herausragenden Stift entlang, wodurch sie sich in horizontaler Richtung über die Flüssigkeit verbreitet, so dafs man eine vollkommen scharfe Grenzfläche erhält, welche sogar die Erscheinung der totalen Reflexion mit grofser Klarheit zeigt.

e) Verdrängung eines Salzes aus seiner Lösung durch ein anderes. Zwei gleich grofse Probierrgläser fülle man mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumkupfersulfat zu $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe an, versetze den Inhalt des einen mit zwei Messerspitzen fein gepulverten Ammonium-

* *Zeitschrift für Instrumentenkunde.* — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 467.

** *Zeitschrift zur Förderung des physikal. Unterrichts*, Bd. 2, S. 70. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 467.

sulfats und schüttele ein bis zwei Minuten tüchtig. Nach kurzer Ruhe ist die Lösung fast oder völlig farblos, jedenfalls sehr viel weniger gefärbt, als die danebenstehende ursprüngliche Lösung (RÜDORFF).

§ 140. Übersättigte Lösungen.

Krystallisiertes Natriumsulfat, krystallisiertes Natriumhyposulfit; mehrere Kolben von 400 ccm Inhalt, destilliertes Wasser; eine kleine Kolbenvorlage.

a) Natriumsulfat. 200 g gepulvertes Natriumsulfat werden in etwa 200 ccm Wasser durch Erwärmen in einem Glaskolben gelöst, die Öffnung des Kolbens mit Baumwolle verstopft und die Lösung der Ruhe überlassen. Sie krystallisiert bei der Abkühlung nicht. Man bereitet in dieser Weise mehrere Kolben vor. Nach dem völligen Erkalten wirft man in den einen einen Krystall von Natriumsulfat, den Inhalt des anderen gießt man unter Schütteln rasch in eine Krystallisationsschale, und in den dritten taucht man einen Glasstab, mit welchem man den Boden reibt. In allen drei Fällen erstarrt die Masse krystallinisch.

b) Natriumhyposulfit. Ein Eßlöffel des Salzes wird in einer kleinen langhalsigen Kolbenvorlage durch gelindes Erwärmen geschmolzen; hierauf verschließt man die Öffnung des Halses mit Baumwolle, spannt die Vorlage in einen Retortenhalter und läßt erkalten. Das Krystallisieren der übersättigten Lösung bewirkt man wie unter a) angegeben.

§ 141. Ziehen großer Krystalle.

Eine große Porzellanschale, eine große gläserne Krystallisationsschale. Gewöhnlicher Alaun. — Ein norwegischer Kochtopf.

Krystalle werden um so größer, je langsamer ihre Abscheidung aus der Lösung erfolgt; alle Mittel, welche diesen Prozeß verlangsamen, werden also zur Bildung großer Krystalle geeignet sein. Man benutzt hierzu entweder die langsame Abkühlung heißer oder die langsame Verdunstung kalt gesättigter Lösungen.

a) Langsame Abkühlung. Ein gut krystallisierendes Salz, z. B. Kaliumnitrat, Alaun oder Kaliumdichromat, wird gepulvert, und in siedendes Wasser löffelweise so lange davon eingetragen, als sich darin noch etwas löst. Die Lösung muß völlig klar sein. Das noch heiße Gefäß wird sogleich von schlechten Wärmeleitern umgeben, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man es in einen weiten, dick mit Baumwolle ausgelegten Topf stellt und auch von oben mit Baumwolle bedeckt. Die Lösung hält sich hierin stundenlang heiß, und währenddessen haben die Krystalle Zeit, sich in schönen, regelmäßig gestalteten Exemplaren auszubilden. Nachdem sich das Gefäß auf die Lufttemperatur abgekühlt

hat, nimmt man es heraus und gießt die Mutterlauge ab. Will man die Krystalle aufbewahren, so wählt man als Krystallisationsgefäß einen gut verschleißbaren Kolben. Als eines schlechten Wärmeleiters kann man sich zu diesem Versuche sehr vorteilhaft des seit der Pariser Industrie-Ausstellung vom Jahre 1867 allgemein bekannten norwegischen Kochtopfs (oder norwegische Küche) bedienen. Derselbe besteht aus einem kubischen Holzkasten von 25—30 cm Seitenlänge, dessen Boden, Deckel und Seitenwände mit einer 5—6 cm dicken Schicht von Filz dicht ausgekleidet sind, so daß in der Mitte nur eine verhältnismäßig geringe Höhlung übrig bleibt. In diese setzt man das heiße Gefäß, deckt ein dazu gehöriges wattiertes Kissen auf und verschließt den Deckel fest.

b) Langsame Verdunstung. Wenn man eine kalt gesättigte Lösung der langsamen Verdunstung überläßt, so scheidet sie kontinuier-

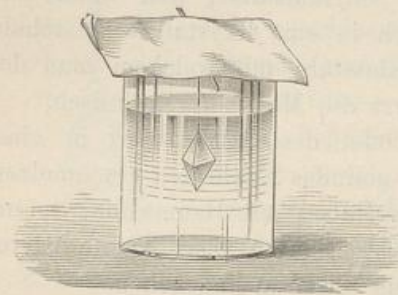


Fig. 687.

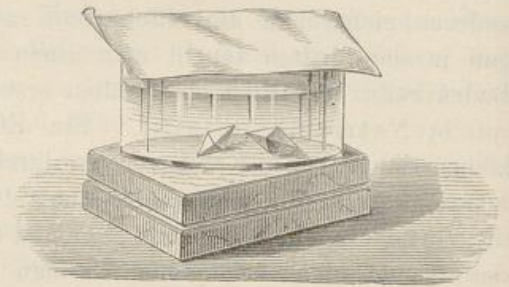


Fig. 688.

Ziehen von Alaunkrystallen.

lich eine der verdunsteten Wassermenge entsprechende Salzmenge aus; die Krystalle wachsen langsam und um so regelmäßiger, je langsamer die Verdunstung fortschreitet. Man kann auf diese Weise ganz regelmäßig ausgebildete Krystalle ziehen. Das hierzu geeignete Verfahren ist folgendes:

In einer Porzellanschale wird Wasser zum Kochen erhitzt und so lange gepulverter Alaun eingetragen, bis sich an der Oberfläche des Wassers eine Salzhaut zeigt. Dann wird die Lösung in ein Becherglas gegossen, wenn nötig durch ein großes Filter hineinfltriert, worauf die Krystallisation alsbald beginnt. Man wartet die erste rasche Krystallisation ab, bis die Lösung nur noch lauwarm ist; dann hängt man einen festen Zwirnfaden hinein. Sobald sich an demselben einige deutliche Krystalle abgesetzt haben, entfernt man ihn aus der Lösung, beseitigt alle Krystalle bis auf einen möglichst regelmäßig ausgebildeten. Dieser wird in die völlig erkaltete Lösung, welche man von den ausgeschiedenen Krystallen ab- und in ein neues Glas gegossen hat, vermittelt eines da-

rüber gelegten Stabes eingehängt und längere Zeit hindurch sich selbst überlassen (Fig. 687). Der Krystall wächst an allen Seiten regelmäfsig fort und kann unter geeigneten Umständen eine sehr beträchtliche Gröfse erreichen. Auch auf andere Weise läfst sich ein regelmäfsiges Wachsen erzielen. Man sucht sich einen kleinen, möglichst gut ausgebildeten oktaëdrischen Alaunkrystall zu verschaffen, legt diesen in eine kalt gesättigte Alaunlösung und wendet ihn täglich um, so dafs er in regelmäfsiger Aufeinanderfolge nach und nach auf alle acht Flächen zu liegen kommt (Fig. 688).

Zur Ausführung dieser Versuche eignet sich der Chromalaun ebenso gut, wie der gewöhnliche. Da beide isomorph sind, kann man den einen mit einer Krystallhaut des anderen überziehen. Man läfst zuerst einen Chromalaunkrystall bis zu einer ansehnlichen Gröfse wachsen und legt ihn dann in eine gesättigte Lösung von gewöhnlichem Alaun.

Sind die Krystalle vor dem Einlegen in die Lösung beschädigt, so werden durch den Krystallisationsprozeß zunächst die fehlenden Teile ergänzt, und erst wenn die regelmäfsige Gestalt wieder hergestellt ist, beginnt das Wachsen. Bricht man demnach von einem oktaëdrischen Alaunkrystall die sechs Ecken und von einem anderen die zwölf Kanten ab und legt beide in eine gesättigte Lösung von Chromalaun, so sind die Defekte schon nach einigen Tagen wieder repariert. Der erste Krystall erscheint dann weifs mit violetten Ecken, der zweite weifs mit violetten Kanten. Ein Wachsen der Flächen hat also nicht stattgefunden.

Die Bildung regelmäfsiger, gut ausgebildeter Krystalle gelingt auch, wenn man sich dieselbe innerhalb einer Masse vollziehen läfst, in welcher die Krystalle schweben bleiben. Man stelle durch Fällung von Alaun mit Ammoniak Thonerdehydrat her und wasche dasselbe nach dem Dekantieren möglichst gut aus. Dann übergiefse man es (nach GAWALOVSKI*) mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Schwefelsäure und überlasse den Brei mehrere Monate lang der Ruhe. In dem überschüssigen Thonerdebrei findet man dann sehr regelmäfsig ausgebildete Oktaëder, welche ein wasserhaltiges Aluminiumsulfat sind.

§ 142. Reinigung von Salzen durch Umkrystallisieren.

Eine grofse Porzellanschale, das zu reinigende Salz, eine Krystallisationsschale mit Filtriergestell, Trichter und Faltenfilter.

Zuerst löst man das Salz in heifsem Wasser auf und filtriert heifs (Fig. 689). Ist es nicht allzustark verunreinigt, so genügt eine einmalige Krystallisation, im anderen Falle wiederholt man die Arbeit, indem man

* *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 721.

nach 24 Stunden den Krystallkuchen von der Mutterlauge durch Abgießen der letzteren trennt, zerschlägt, wieder löst, die Lösung zur Krystallisation bringt, den Kuchen abermals von der Mutterlauge trennt etc. Die

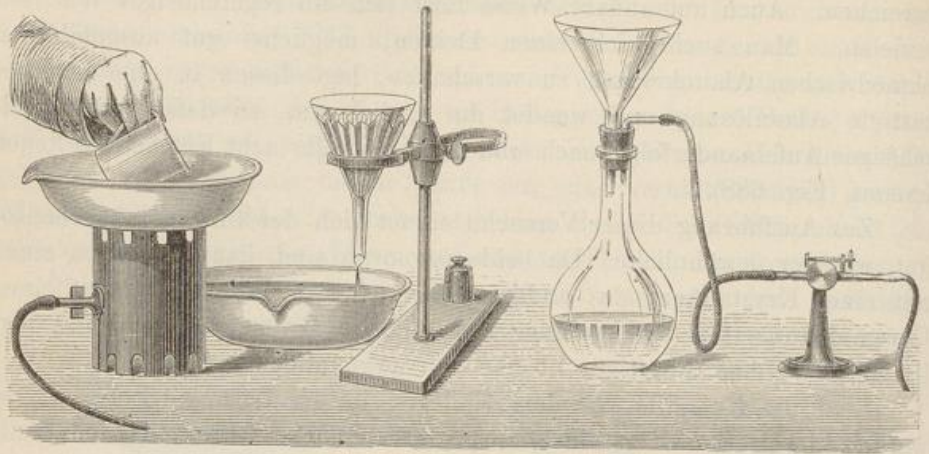


Fig. 689.

Umkristallisieren von Salzen.

Fig. 690.

Absaugen der Mutterlauge von Salzen.

anhaftende Mutterlauge muß jedesmal durch Abwaschen beseitigt werden. Am vollständigsten gelingt die Reinigung, wenn man die Bildung großer

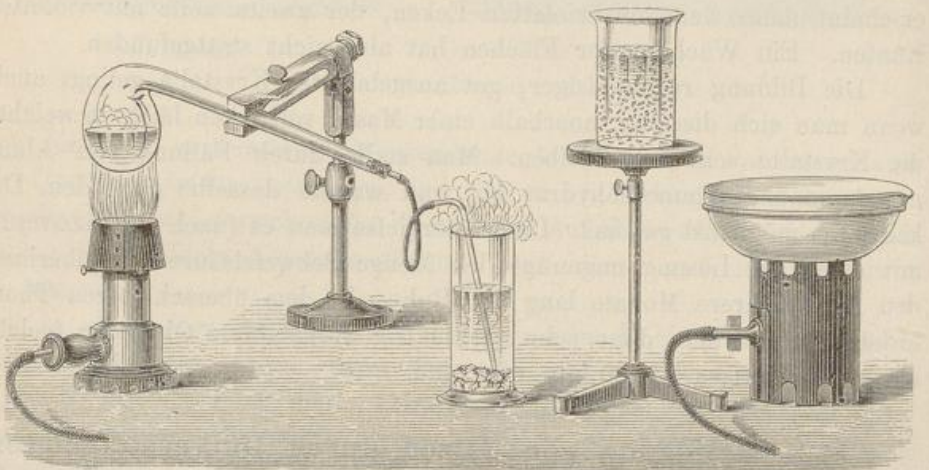


Fig. 691. Überhitzen von Chlorealciumlösung durch latente Wärme.

Fig. 692. Auflösen und Krystallisieren von chloresurem Kali.

Krystalle und zusammenhängender Krystallkrusten, welche immer etwas Mutterlauge einschließen, verhindert. Man rührt deshalb während des Erkaltens, sobald sich die ersten kleinen Krystalle abzuschneiden beginnen.

häufig um, wodurch ein Krystallmehl entsteht, welches man nach völligem Erkalten auf einem glatten Filter sammelt und auswäscht. Das Auswaschen beschleunigt man unter Anwendung einer Wasserluftpumpe. Man bedeckt das Krystallmehl im Trichter mit einer kreisförmigen Scheibe von Filtrierpapier, auf welche man das Waschwasser gießt (Fig. 690).

§ 143. Siedetemperatur gesättigter Salzlösungen.

Eine Porzellanschale, ein Löffel, ein Thermometer mit großer, weit sichtbarer Skala, trocknes kohlen-saures Kalium, Chlorcalcium oder andere Salze. — Eine Retorte (4), ein Fußcylinder.

Man bringt in einer Porzellanschale Wasser zum Sieden und läßt die Temperatur beobachten, darauf trägt man das betreffende Salz löffelweise ein und wartet nach jedesmaligem Eintragen, bis die Lösung von neuem zu sieden beginnt. In dieser Weise steigt der Siedepunkt allmählich, bis das dem entsprechenden Salze zugehörige Maximum erreicht ist. Auch ohne Thermometer läßt sich die Erhöhung des Siedepunkts über 100° darthun, wenn man etwas Wasser auf erhitze Salzlösung gießt, welches sofort zu sieden beginnt, oder indem man in ein Glasrohr mit angeblasener Kugel (wozu das Ätherthermometer S. 444 dienen kann) etwas Wasser bringt und die Kugel in die überhitzte Lösung taucht: man wird bald reichliche Dampfströme aus dem Rohre austreten sehen.

Eine hübsche Modifikation des Versuchs ist folgende. Man fülle in einen Fußcylinder 100 ccm Wasser und erhitze dasselbe durch Einleitung von Dämpfen aus einer Retorte zum Sieden, dann trage man löffelweise kohlen-saures Kalium oder Chlorcalcium ein. Hierdurch wird jedesmal das Sieden unterbrochen und tritt erst nach einiger Zeit wieder ein, wobei der Siedepunkt immer höher steigt (Fig. 691). Bei Chlorcalcium kann man ihn leicht bis über 120° steigern. Obgleich also der Dampf nur 100° heiß ist, erhitzt er doch die Lösung erheblich höher, indem er seine latente Wärme abgibt. Bis zum Maximum läßt sich indes die Siedetemperatur auf diese Weise nicht steigern, da die Lösung niemals gesättigt werden kann.

V. Krystallwasser.

§ 144. Entwässerung von Salzen und Wiederaufnahme des Krystallwassers.

a) Eine tubulierte mit Asbestmantel umhüllte Retorte (3 oder 4) mit Halter, ein Kühlapparat, ein graduirter Cylinder (100 ccm) als Vorlage, eine Handwage. Krystallisiertes Natriumcarbonat.

b) Eine Reibschale, eine Porzellanschale (7), ein starkwandiges Becherglas, eine Teilpipette, welche mindestens 60 ccm Wasser faßt, eine Handwage, ein Thermometer. *Krystallisierter Kupfervitriol.*

a) Entwässern von Soda; quantitativer Versuch. Gut krystallisiertes, nicht verwittertes Natriumcarbonat wird in einer Reibschale gröblich gepulvert und 100 g davon in eine Retorte gefüllt. Diese verbindet man mit einem Kühlapparat, und erhitzt, anfangs sehr vorsichtig bis zum Schmelzen des Salzes. Dann kann man die Hitze etwas steigern, während man gut kühlt und einen graduierten Cylinder von 100 ccm als Vorlage benutzt. Sobald das Salz anfängt trocken zu werden, ist es nötig, alle Aufmerksamkeit darauf zu verwenden, um zu verhüten, daß



Fig. 693. Reiben von Kupfervitriol.

Fig. 694. Entwässern von Kupfervitriol.

Fig. 695. Wiederaufnahme des Krystallwassers.

einzelne etwa im Retortenbauche kondensierte Wassertröpfchen zurückfließen und mit dem stark erhitzten Glase in Berührung kommen; ein Zerspringen des letzteren wäre die unvermeidliche Folge. Zuletzt giebt man starke Glühhitze, um die letzten Anteile des Wassers zu vertreiben, wenn der Versuch in dieser Weise gut zu Ende geführt wird, findet man in der Vorlage 62,8 ccm Wasser (Prozentgehalt des Salzes an Krystallwasser).

b) Wiederaufnahme des Krystallwassers. Um die bedeutende Wärmeentwicklung zu zeigen, welche bei der Wiederaufnahme des Krystallwassers eintritt, reibe man 150 g Kupfervitriol zu feinem Pulver (Fig. 693) und erhitze dieses über einer kleinen Lampe vorsichtig unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, bis es völlig weiß erscheint (Fig. 694). Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, weil hierdurch das Salz selbst teilweise zersetzt werden würde. Dann schüttet man es in ein

dickwandiges Becherglas und läßt es darin bedeckt erkalten. Mittels der Pipette werden dann 54 ccm Wasser abgemessen, in ein kleines Becherglas gegossen und rasch auf das Pulver geschüttet (Fig. 695), während man mit dem Thermometer umrührt; die Salzmasse nimmt ihre blaue Farbe wieder an, backt zu einem festen Kuchen zusammen und das Thermometer steigt über 100°.

§ 145. **Farbenveränderung beim Entwässern von Salzen und bei der Wiederaufnahme von Krystallwasser. Sympathetische Tinte.**

Eine Lösung von Kobaltchlorür, eine andere mit dem gleichen Volum Nickelchlorür vermischt. — Kaliumplatincyänür, Magnesiumplatincyänür, Bariumplatincyänür, Calciumplatincyänür.

Wenn man in einer Porzellanschale eine Lösung von Kobaltchlorür zur Trockne dampft, so ändert sich, sobald die letzten Anteile des Wassers verdampft sind, die Farbe aus rosarot in tief dunkelblau, stellt sich aber beim Zusatz von Wasser wieder her. In Alkohol löst sich das wasserfreie Salz mit tief dunkelblauer Farbe auf, welche beim vorsichtigen Verdünnen der Lösung mit Wasser erst violett und dann rot wird. Daß auch in wässriger Lösung das wasserfreie Salz bestehen kann, erkennt man daran, daß eine konzentrierte wässrige Lösung ihre rote Farbe in blau verändert, wenn man sie mit konzentrierter Salzsäure versetzt, jedenfalls infolge von Wasserentziehung durch die Säure. Für die sympathetische Tinte müssen die Lösungen so stark verdünnt sein, daß Schriftzüge, die man damit auf Papier macht, kaum sichtbar erscheinen. Das Sichtbarmachen derselben erfolgt, indem man das Papier nach dem Trocknen an der Luft im Luftbade oder auf einem Ofen vorsichtig erwärmt; die Salze verlieren hierbei ihr Krystallwasser. Kobaltchlorür wird intensiv blau und das gemischte Nickel- und Kobaltchlorür intensiv grün. Das Verschwinden der sichtbar gewordenen Schrift tritt schon beim Liegen in gewöhnlicher feuchter Luft nach kurzer Zeit ein, augenblicklich dagegen wenn man das Papier in die Dämpfe kochenden Wassers hält. Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen und das Papier beliebig lange aufbewahren.

Einen besonders schönen und auffallenden Farbenwechsel zeigen gewisse Doppelsalze des Platins bei der Aufnahme des Krystallwassers. Ein mit einer Lösung von Magnesiumplatincyänür getränkter Papierstreifen erscheint nach dem Trocknen an der Luft lebhaft rot, wird aber durch gelinde Wärme infolge der Austreibung des Krystallwassers farblos. Beim Erkalten an gewöhnlicher Luft nimmt er seine ursprüngliche rote Farbe allmählich wieder an. Calciumplatincyänür ist in wasserhaltigem

Zustände lebhaft kanariengelb, und ein damit getränkter Papierstreifen zeigt in lufttrocknem Zustande diese Farbe, verliert sie durch gelindes Erwärmen und nimmt sie schon durch einfaches Anhauchen wieder an. Wendet man eine gemischte Lösung von Barium- und Kaliumplatincyänür an, so erhält man ein Papier, welches nach dem Trocknen eine unscheinbare gelblich-weiße Farbe zeigt. Diese geht beim gelinden Erwärmen durch gelb und orange in rot über, welches bei starkem Erwärmen wieder verschwindet und sich in das ursprüngliche Gelblichweiß umwandelt. Überläßt man nun den Papierstreifen sich selbst, so durchläuft er dieselbe Farbenskala von gelb bis rot abermals, um schließlich wieder blaßgelb zu werden. (SCHORAS.*)

Anwendung finden derartige, ihre Farbe in feuchter und trockener Luft ändernden Salze bei der Herstellung der sogenannten Barometerblumen.

§ 146. Wärmebindung beim Auflösen krystallisierter Salze, Kältemischungen.

Chlorkalium, Chlorcalcium, Ammoniumnitrat, Natriumcarbonat, Kochsalz, Natriumsulfat.

Wenn Salze, welche beim Zusammenbringen mit Wasser kein Wasser mehr binden, gelöst werden, so tritt immer eine mehr oder weniger starke Temperaturerniedrigung infolge von Wärmebindung (latente Schmelzwärme oder Lösungswärme) ein. Diejenigen Salze, welche fähig sind, Krystallwasser aufzunehmen, müssen in krystallisiertem Zustande angewendet werden. Man muß hierbei die Lösung durch Umrühren möglichst beschleunigen. Löst man in dieser Weise 150 g krystallisiertes Chlorkalium in 400 ccm Wasser, so erhält man eine Temperaturerniedrigung um 11°; 200 g Ammoniumnitrat, in 300 ccm Wasser gelöst, erniedrigen die Temperatur um 25—27°. Wendet man also Brunnenwasser von gewöhnlicher Temperatur an, so läßt sich leicht eine Kälte von — 15 bis — 17° erzeugen. Probiergläser von mittlerer Weite mit Wasser gefüllt, welche man in die Lösung taucht, frieren nach 10—15 Minuten vollständig aus. Um die Eismassen herauszuholen, erwärmt man die Gläser von außen in der Flamme einer Lampe und giebt, indem man sie verkehrt in der Hand hält, einige kräftige Rucke nach unten.

Stärkere Kälteeffekte erhält man durch Mischen der Salze mit Schnee. Rührt man 1 kg Kochsalz mit 3 kg Schnee zusammen, so sinkt die Temperatur bis auf — 21°, und wenn man 4 kg krystallisiertes Chlorcalcium mit 3 kg Schnee rasch mischt, so wird eine Kälte von — 38 bis

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 14. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 81.

— 40° erzeugt, durch welche man Quecksilber in Probierröhren leicht zum Frieren bringen kann. Dieser Versuch kann nur in strenger Winterkälte ausgeführt werden, wenn der Schnee staubig trocken ist. Um das Chlorcalcium in einer geeigneten Form zu erhalten, löst man das rohe käufliche Salz in Wasser und dampft die Lösung in einer großen Porzellanschale so lange ein, bis der Siedepunkt auf etwa 128° gestiegen ist. Beim langsamen Erkalten krystallisiert dann das wasserhaltige Salz in langen Nadeln aus, welche man mit einer Mörserkeule möglichst fein zerdrückt. Besser ist es, während des Erkaltes fleißig umzurühren, wodurch man das Salz gleich in Form eines feinen Krystallmehles erhält, welches mit der Flüssigkeit einen dicken Brei bildet. Dieser wird mittels eines Löffels in ein Vorratsgefäß ausgeschöpft und läßt sich in breiigem Zustande einige Zeit aufbewahren, doch muß man von Zeit zu Zeit die Masse wieder umrühren, sonst erstarrt sie wohl zu einer harten Masse, die sich nur sehr schwierig wieder zerkleinern läßt.

Bei dieser Gelegenheit läßt sich sehr leicht die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren darthun, wenn man eine kleine (nicht tubulierte) Kugelvorgabe mit langem, engem Halse so weit mit Wasser füllt, daß dieses noch 6—8 cm im Halse steht, und das Gefäß in die Kältemischung steckt. Die Wassersäule im Halse ist wegen ihres geringen Durchmessers bereits völlig ausgefroren, wenn im Innern der Kugel noch ein größerer Anteil des Wassers flüssig ist. Da sich dies wegen des Eisstöpsels jetzt nicht mehr ausdehnen kann, so zersprengt er das Glas, und infolgedessen vernimmt man ein fortwährendes Krachen. In der Regel springt die Kugel unter Bildung lauter schmaler sphärischer Zweiecke, welche sich leicht von der Eiskugel abnehmen lassen.

Um die Gewalt zu zeigen, welche das Wasser infolge der beim Gefrieren eintretenden Ausdehnung übt, hat RÜDORFF* gußeiserne Hohlzylinder von 160 mm Länge und 50 mm äußeren Durchmesser bei 15 mm Wandstärke mit ausgekochtem Wasser von + 4° gefüllt, mit einer Schraube fest verschlossen und in eine Kältemischung aus 3 Teilen Schnee und 1 Teil Kochsalz gelegt. Nach 40—60 Minuten zerspringen dieselben mit lebhaftem Knalle, wobei in einem Falle ein Sprengstück mit solcher Heftigkeit weggeschleudert wurde, daß es die Wand eines Zinkeimers durchschlug und weit wegflog. RÜDORFF erklärt dies damit, daß das Wasser unter dem starken Drucke, den es durch seine Ausdehnung erleidet, längere Zeit im unterkühlten Zustande, also flüssig, bleibt und dann plötzlich gefriert, was übrigens BOUSSINGAULT** direkt nachgewiesen hat.

* *Pogg. Ann.*, Bd. 144, S. 328.

** *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 74, S. 77. — *Chem. Centr.-Blatt* 1872, S. 97.

Eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung (um circa 25°) erhält man auch durch Mischen von 1 Teil gepulvertem, krystallisiertem schwefelsauren Natron mit 2—3 Teilen konzentrierter Salzsäure. Die Wärmebindung beruht hier weniger auf dem Übergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand, als vielmehr auf den dabei stattfindenden chemischen Reaktionen. Das schwefelsaure Natron setzt sich mit der Salzsäure zum Teil in Chlornatrium um und muß deshalb sein Krystallwasser abgeben und ebenso verliert die konzentrierte Salzsäure, in welcher der Chlorwasserstoff in der Form eines flüssigen Hydrats vorhanden ist, ihr Wasser. Bei beiden Vorgängen aber werden sehr bedeutende Wärmemengen latent.



Fig. 696. Natur der Salze.

Nach Beobachtungen von MORITZ findet beim Mischen von Schnee und Alkohol eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung statt. Diese beträgt für gleiche Teile Schnee und absoluten Alkohol etwa 30° . Auch mit gewöhnlichem Brennspritus ist sie immer noch sehr beträchtlich.

VI. Natur der Salze.

§ 147. Reaktion verschiedener Salzlösungen.

Kaliumcarbonat, Kaliumchromat, Borax, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natriumchlorid, Kupfersulfat, Ferrosulfat, Zinksulfat, Eisenchlorid, Bleinitrat. — Eine entsprechende Zahl von Kelchgläsern, destilliertes Wasser, mehrere Streifen blaues und rotes Lackmuspapier.

Die Salzlösungen werden in die Kelchgläser gefüllt und Lackmuspapierstreifen eingetaucht (Fig. 696). Hierbei zeigen sich folgende Reaktionen. Natriumcarbonat, Natriumchromat und Natriumborax: alkalisch; — Natriumsulfat, Natriumnitrat und Natriumchlorid: neutral; — Kupfersulfat, Eisensulfat, Zinksulfat, Eisenchlorid, Bleinitrat: sauer.

ZWEITES KAPITEL.

Darstellung von Salzen durch Einwirkung von Säuren
(bezw. Alkalien) auf Metalle.§ 148. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und
Salzsäure auf Zink und Eisen.

Granuliertes Zink, Eisendraht, in kurze Stücke zerschnitten. Reine Schwefelsäure, reine Salzsäure.

Die Säuren werden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und vier Bechergläser (8) etwas über die Hälfte damit gefüllt: zwei mit verdünnter Salzsäure (Fig. 697) und zwei mit verdünnter Schwefelsäure (Fig. 698). Dann wirft man die Metalle hinein und bezeichnet den Inhalt der Gläser durch angeklebte Etiketten. Das Zink wird von beiden Säuren schon in der Kälte angegriffen und die Auflösung vollzieht sich, ohne daß man zu erhitzen braucht. Die Wasserstoffentwicklung ist so lebhaft, daß man das aus den offenen Bechergläsern entwickelte Gas entzünden kann, welches unter fortdauernden, prasselnden Explosionen weiter brennt. Die Auflösung des Eisens erfolgt mit weit geringerer Lebhaftigkeit, man unterstützt sie deshalb durch Erwärmen. Die Versuche lassen sich in einer Stunde nicht zu Ende führen. Man lasse daher die Gläser bis zur nächsten Stunde an einem warmen Orte (in schwach geheizten Sandbädern*) stehen und Sorge dafür, daß nach völliger Erschöpfung der Säuren noch überschüssiges Metall vorhanden ist, auch gieße man Wasser nach, um das Eintrocknen der Lösungen zu verhüten. Wenn alle Wasserstoffentwicklung aufgehört hat und selbst bei stärkerer Erwärmung der Flüssigkeit nicht wieder von neuem eintritt, werden die Lösungen in vier Abdampfschalen filtriert, auf ein kleines Volum eingedunstet, in Krystallisationsschalen gegossen, diese mit Glasplatten bedeckt und zur Abkühlung beiseite gesetzt. Nach völligem Erkalten findet man blafsblaugrüne Krystalle von Eisensulfat, grasgrüne Krystalle von Eisenchlorür, farblose Krystalle von Zinksulfat und eine krystallinisch erstarrte Salzmasse von Zinkchlorid (wenn im letzteren Falle das Eindampfen weit genug fortgesetzt worden war, anderenfalls nur eine dicke, sirupartige Lösung).

* Läßt man die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hört, besonders im Winter, die Einwirkung wegen Ausscheidung von Salz bald auf, auch wenn noch freie Säure vorhanden ist.

Man vergleiche mit diesen Versuchen die Einwirkung derselben Säuren auf die betreffenden Metalloxyde, welche ohne Wasserstoffentwicklung von statten geht, weil der Sauerstoff der betreffenden Metalloxyde sich mit dem Wasserstoff der Säuren zu Wasser verbindet.

§ 149. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure (bezw. Bromwasserstoffsäure) auf andere Metalle.

Mehrere Bechergläser verschiedener Größe (1—8). Kalium und Natrium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel, Zinnfolie (Stanniol), Bleifolie (blank), Kadmium, Kupferblech, Quecksilber, Silberblech, Platinblech, Goldblech, verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salzsäure, wässrige Bromwasserstoffsäure.

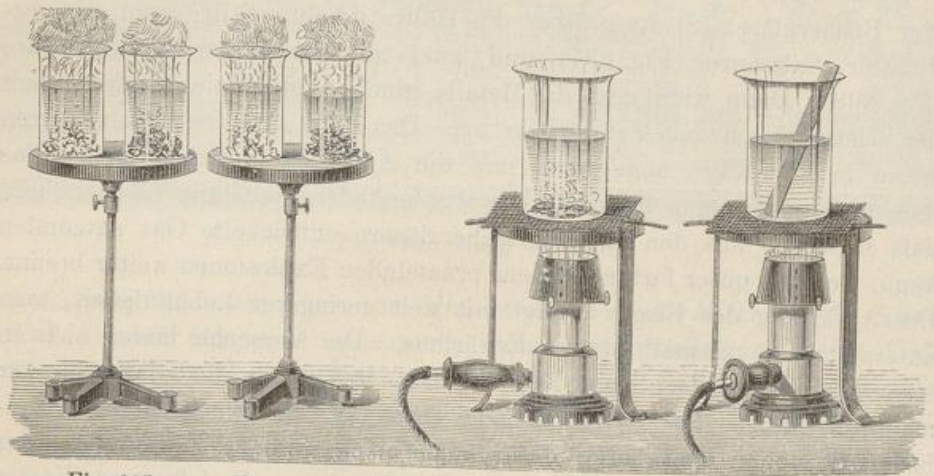


Fig. 697. Fig. 698.

Auflösen von Eisen und Zinn in Salz- und Schwefelsäure.

Fig. 699. Fig. 700.

Erhitzen von Zinn und Kupfer in Säuren.

Die Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit der genannten Metalle in den oben genannten Säuren läßt sich leicht darthun. Kalium und Natrium werden von Schwefelsäure und Salzsäure unter stürmischer explosionsartiger Wasserstoffentwicklung rasch und leicht gelöst (Vorsicht!). Magnesiumband verschwindet in beiden Säuren rasch; auch Aluminium wird von Salzsäure mit größter Lebhaftigkeit angegriffen und aufgelöst, in Schwefelsäure geht die Lösung beträchtlich langsamer von statten. Das Mangan veranlaßt ebenfalls eine stürmische Wasserstoffentwicklung (Mangan oxydiert sich schon an feuchter Luft und zersetzt Wasser von 100° auch ohne Mitwirkung einer Säure) unter Bildung von Manganchlorür, bezw. Mangansulfat. Nickel löst sich in verdünnter Schwefel-

und Salzsäure ziemlich leicht und giebt grünlich gefärbte Lösungen. Zinnfolie wird nur von warmer verdünnter Salzsäure unter langsamer Wasserstoffentwicklung allmählich gelöst (Fig. 699), von Schwefelsäure nicht, Kadmium dagegen löst sich in beiden Säuren beim Erwärmen ziemlich leicht. Quecksilber, Kupfer (Fig. 700), Blei, Gold und Platin sind gegen beide Säuren indifferent.

Um den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs zu zeigen, werden mit Kupfer zwei Parallelversuche ausgeführt. Man erhitze etwa 500 ccm verdünnte Schwefelsäure zum Sieden, giesse die Hälfte davon noch warm in einen Kolben von 250 ccm Inhalt, so daß dieser ganz ausgefüllt ist, bringe einige Streifen blankgeputztes Kupferblech hinein und verstösle das Gefäß. Die andere Hälfte der Säure giesse man in

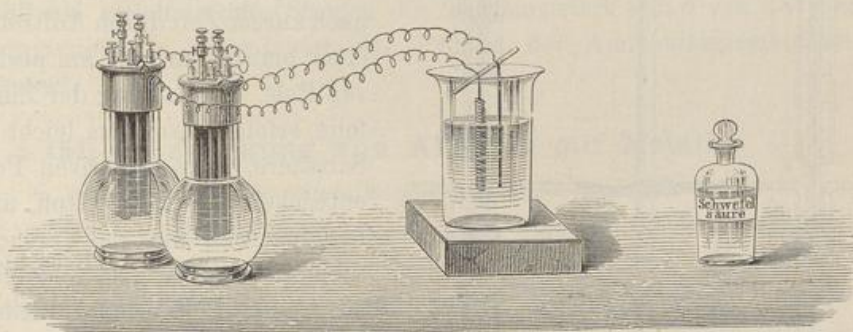


Fig. 701. Auflösen von Metallen unter Mitwirkung des elektrischen Stroms.

eine offene Krystallisationsschale über blankes Kupferblech oder Kupferdraht und lasse beide Gefäße 24 Stunden lang stehen. Die Säure in dem verschlossenen Kolben ist farblos und das Kupfer völlig blank geblieben, die in der Krystallisationsschale aber erscheint blau gefärbt durch aufgelöstes Kupfer. Jene kann man, wenn der Verschluss dicht ist, Monate lang stehen lassen, ohne daß sich ihr Inhalt irgend wie verändert. — Sehr rasch werden dünne Kupferspäne gelöst, wenn man sie in einer offenen Krystallisationsschale mit starker Salzsäure übergießt und an der Luft stehen läßt. Man erhält schon nach einigen Tagen eine konzentrierte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, welche auf Zusatz von Wasser das Salz als feines weißes Krystallpulver abscheidet.

Daß auch andere Hydrosäuren lösend auf Metalle einwirken, zeigt man durch Erwärmen von Eisen-, bzw. Zinkstaub mit wässriger Bromwasserstoffsäure, wodurch unter Wasserstoffentwicklung die betreffenden Haloide entstehen.

§ 150. **Einwirkung von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure auf Metalle unter Mitwirkung des elektrischen Stroms.**

Ein Becherglas oder eine Krystallisationsschale, eine zwei- oder dreipaarige galvanische Batterie, verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salzsäure. Spiralig gewundener Kupferdraht, Zinnfolie.

Die zu lösenden Metalle werden mittels eines Platindrahts mit dem

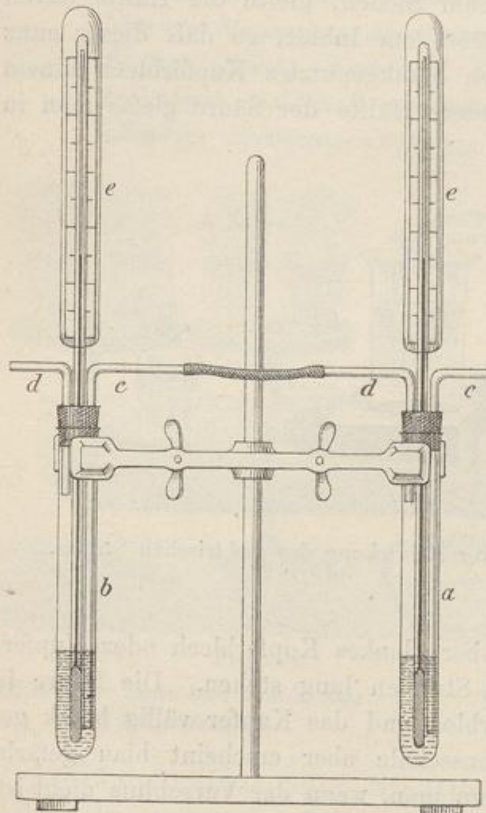


Fig. 702.

positiven Pole der Batterie verbunden und in die Säuren gehängt (Fig. 701). Die negative Elektrode kann aus Kupferdraht bestehen. Die Auflösung des Kupfers erkennt man schon nach kurzer Zeit durch Auftreten einer blauen Färbung am positiven Pole. Die Lösung der Zinnfolie erfolgt besonders leicht in Salzsäure. Am negativen Pole entwickelt sich Wasserstoff, und bei längerer Dauer des Versuchs schlägt sich das gelöste Metall an diesem Pole wieder nieder, während die Wasserstoffentwicklung allmählich aufhört. Blei lässt sich auf diese Weise nicht lösen, weil die entstandenen Salze (Bleisulfat, Bleichlorid) wegen ihrer Unlöslichkeit, bzw. Schwerlöslichkeit das Metall bald mit einem undurchdringlichen Überzug bekleiden. Dagegen wird (nach GROTHUSS und BERTHELOT*) selbst Gold gelöst, wenn man einen dünnen Draht dieses Metalls mit dem positiven Pole verbindet und in verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure zu 10 Vol. Wasser) einer Platinelektrode gegenüberstellt.

§ 150 A. **Ammoniak.**

Dafs beim Übergang des gelösten flüssigen Ammoniaks in Gasform Kälte erzeugt wird, und umgekehrt bei der Wiederaufnahme des Gases

* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 89, S. 683. — *Chem. Centr.-Bl.* 1879, S. 818.

durch Wasser Erwärmung eintritt, läßt sich anschaulich durch einen von BRANDSTÄTTER* konstruierten Apparat (Fig. 702) zeigen. Zwei gleich große weithalsige Probierröhrer *a* und *b* sind in einer Entfernung von etwa 1 cm voneinander an einem Stativ befestigt. Das Glas *a* ist zu $\frac{1}{3}$ mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit, und das Glas *b* zu $\frac{1}{3}$ mit reinem Wasser gefüllt. Im übrigen sind beide Gläser mit dreifach durchbohrten Korken versehen, durch deren Mitte je ein Thermometer geht, während die beiden anderen Öffnungen Gaszu- und Gasableitungsröhren tragen. Leitet man auf dem Wege *cadcbd* einen mäfsigen Luftstrom, so verdunstet ein Teil des Ammoniaks in *a*, geht also aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand über und wird in *b* wieder absorbiert, nimmt also wieder den flüssigen Zustand an. Schon in der ersten Minute kann man ein Fallen des Demonstrationsthermometers *e* in *a* von 18° auf 16° und ein gleichmäfsiges Steigen des Thermometers *e* in *b* von 18° auf 30° konstatieren. Hiermit ist das Prinzip der Ammoniakemaschine erläutert.

§ 151. Einwirkung von Alkalien auf Metalle.

Zinkstaub, Aluminiumfeilspäne, Eisenpulver, Kalilauge.

Daß salzartige Verbindungen auch durch Einwirkung von Alkalien auf Metalle entstehen können, läßt sich für Zink und Aluminium leicht zeigen. Erwärmt man in einem kleinen Kölbchen mäfsig konzentrierte Kalilauge mit Aluminiumfeilspänen, so tritt lebhaftere Wasserstoffentwicklung ein, und das austretende Gas läßt sich an der Öffnung des Kolbens entzünden; das Metall löst sich dabei vollständig auf, und die entstandene Verbindung, Kaliumaluminat (oder Thonerdekalium), läßt sich durch Eindampfen zur Krystallisation in fester Form gewinnen.

Zink löst sich in Kalilauge weniger leicht, rasch aber in Berührung mit Eisen. Man erhitzt in einem Kölbchen etwas Kalilauge mit Zinkstaub und werfe einige Stücke blanken Eisendraht hinein, bis das Zink gelöst ist. Die Lösung wird durch Absetzen geklärt, durch Abdampfen konzentriert und mit einer Schicht Weingeist bedeckt, worauf sich nach einiger Zeit weisse Krystalle von Zinkoxydkalium (Kaliumzinkat) abscheiden.

Bei diesen Verbindungen vertritt das Schwermetalloxyd die Stelle der Säure.

* *Zeitschrift für phys. und chem. Unterricht*, Bd. 9, S. 171. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, II, S. 412.

DRITTES KAPITEL.

Spaltung der Salze in Säuren und Basen.

I. Zersetzung der Salze durch Erhitzen.

§ 152. Zersetzung von Kupfervitriol und Eisenvitriol.

Ein Platintiegel, eine Reibschale, Kupfervitriol, Eisenvitriol. Lackmuspapier. — Eine Retorte aus böhmischem Glase mit Vorlage.

Kupfervitriol und Eisenvitriol werden in einer Reibschale fein gerieben und dann so viel in einen Platintiegel gebracht, daß derselbe höchstens $\frac{1}{4}$ damit angefüllt ist.

a) Kupfervitriol. Anfangs erhitzt man gelinde, bis das Hydratwasser ausgetrieben ist, dann giebt man möglichst starke Hitze, so daß der Boden des Tiegels dauernd rotglühend ist, rührt auch von Zeit zu Zeit die pulverige Masse im Tiegel mit einem Glasstabe um. Währenddessen läßt sich das Entweichen der Säure auf verschiedene Weise zeigen: man entferne die Lampe und halte einen zusammengefalteten, angefeuchteten Streifen Lackmuspapier in den Tiegel hinein, doch so, daß er durch die Hitze nicht verkohlt wird (Fig. 703). Durch das Rotfärben des Papiers wird die Entwicklung saurer Dämpfe bewiesen. Unmittelbar nach dem Hinwegziehen der Lampe kann man das Aufwirbeln dieser Dämpfe auch direkt sehen, noch besser, wenn man eine mit wässrigem Ammoniak ausgeschwenkte Glasglocke darüber hält. Die vollständige Zersetzung von einigen Gramm Kupfervitriol nimmt eine ziemlich lange Zeit in Anspruch und kann im Laufe einer Stunde nicht gut zu Ende geführt werden. Allein die Thatsache, daß das Salz durch Hitze überhaupt Zersetzung erlitten hat, wird, abgesehen von dem Entweichen der Säure, überdies noch dadurch bewiesen, daß der Rückstand im Wasser sich nicht mehr vollständig löst, sondern einen schwarzen Bodensatz (von Kupferoxyd) zurückläßt.

b) Eisenvitriol. Der Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) giebt beim Glühen nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure, weil sich die Base auf Kosten der ersteren höher oxydiert. (Vergleiche im vierten Abschnitt, IV.) Wenn man demnach den Versuch mit zerriebenem Eisenvitriol in derselben Weise wie mit Kupfervitriol ausführt, so bemerkt man durch den Geruch das Auftreten von Schwefligsäuregas. Das Verhalten des Salzes aber ist äußerlich ganz ähnlich. Zuerst entweicht das Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen die Säure, und im Tiegel bleibt ein rotbraunes Pulver von Eisenoxyd zurück.

Wendet man zu dem Versuch aber verwitterten Eisenvitriol (basisch schwefelsaures Eisenoxyd) an, welchen man durch längeres Liegenlassen des zerriebenen Salzes an der Luft bereitet, so zersetzt sich derselbe beim Glühen in Schwefelsäure und Eisenoxyd. Da jene nicht genug Wasser in dem verwitterten Salze findet, um damit Hydrat zu bilden, so entweicht sie zum großen Teil als Anhydrid. Man erhitze eine nicht zu geringe Menge lufttrockenen, völlig verwitterten Eisenvitriols in einer Retorte aus schwer schmelzbarem (böhmischem) Glase und stecke über den Hals derselben eine Kugelvorlage, welche etwas Wasser enthält, setze letztere in eine Krystallisationsschale, erhitze den Inhalt der Retorte stark und kühle dabei die Vorlage durch Aufgießen von Wasser. Die hellbraun

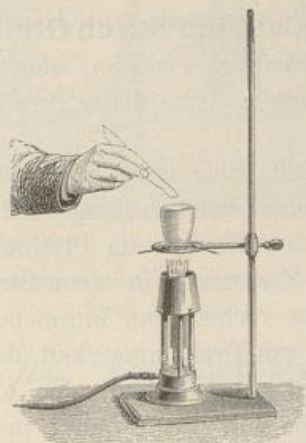


Fig. 703.

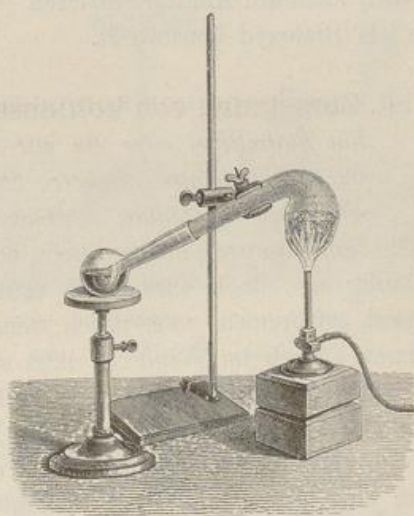


Fig. 704.

Zersetzen von Salzen durch Hitze.

gefärbte Salzmasse wird dunkler, und in der Vorlage treten dicke Dämpfe auf, welche sich daselbst kondensieren und von dem Wasser absorbiert werden. Schliesslich bleibt in der Retorte rotbraunes Eisenoxyd (*caput mortuum*), und in der Vorlage hat man rauchende (Nordhäuser) Schwefelsäure oder Vitriolöl.

§ 153. Zersetzung von salpetersaurem Blei durch Erhitzen.

*Eine Retorte (3) mit Vorlage, ein Retortenhalter, eine Reibschale.
Salpetersaures Blei.*

Die Krystalle des salpetersauren Bleies werden in der Reibschale zu einem feinen Pulver zerrieben und in eine Retorte geschüttet, dann eine

reichliche Quantität Wasser in die Vorlage gebracht und diese über den Hals der Retorte geschoben, überhaupt der Apparat so zusammengesetzt, wie Figur 704 zeigt. Man erhitzte hierauf die Retorte vorsichtig durch die Flamme eines einfachen BUNSEN'schen Brenners. Das Salz beginnt unter schwachem Verknistern bald zu schmelzen, während sich rötliche, immer dicker werdende Dämpfe entwickeln, welche aber vom Wasser der Retorte vollständig absorbiert werden. (Untersalpetersäure, welche sich mit dem Wasser in Salpeter- und salpetrige Säure umsetzt [Vierter Abschnitt]). Das Wasser reagiert nachher stark sauer, was durch Eingießen von blauem Lackmus erkannt wird. Wenn die Entwicklung der roten Dämpfe aufgehört hat, kann man die Retorte zerschlagen, den Rückstand im Mörser zerreiben, seine Unlöslichkeit in Wasser darthun und, wenn man will, auch auf Kohle reduzieren (s. oben S. 458). Hierdurch ist seine Natur als Bleioxyd konstatiert.

§ 154. Zersetzung von kohlen saurem Calcium durch Glühen.

Ein Platintiegel oder ein mit Kohle geheizter Windofen, oder auch eine Gebläselampe. Mehrere Stücke Marmor. Eine kleine Porzellanschale, ein Kelchglas. Curcumapapier.

Das kohlen saure Calcium giebt beim Glühen zwar seine Kohlensäure vollständig ab, doch wird dazu immerhin eine ziemlich lange Zeit in Anspruch genommen, namentlich wenn man den Versuch im Platintiegel vornimmt. Auch im Windofen läßt sich die Zersetzung in einer Stunde nicht gut zu Ende führen; man muß bereits vorher eine hinreichende Menge glühender Kohlen haben, den Marmor mit Draht umwickelt (damit er nicht zerfällt) hineinpacken und das Glühen mindestens eine halbe Stunde lang fortsetzen, dann abkühlen lassen und das Produkt in der nächsten Stunde untersuchen. Am einfachsten aber läßt sich die Zersetzung mittels der Gebläselampe bewirken. Man nehme von demselben Vorrat mehrere Marmorstücke, jedes etwa von der Größe einer Walnuss, bringe einige davon in ein Kelchglas, übergieße sie mit Wasser (Fig. 705) und zeige ihre völlige Unlöslichkeit darin. Dann wird ein anderes Stück auf ein Drahtdreieck gelegt und von unten her der Strahl der Gebläselampe darauf gerichtet (Fig. 706). Bald kommt der Marmor durch und durch zum Glühen und schon nach 10—15 Minuten kann man den Versuch unterbrechen. Man läßt das geglühte Stück in einer kleinen Porzellanschale so weit abkühlen, daß man es mit der Hand berühren kann, und gießt mittels der Pipette eine angemessene Menge von Wasser auf (Fig. 707). Das heftige Zischen, welches sogleich infolge der Hydratwasseraufnahme eintritt, giebt Kunde von der durch das Glühen bewirkten Veränderung der Substanz. Nun löst man etwas von dem zerfallenen

Pulver in Wasser auf und prüft die Lösung mit Curcumapapier (Fig. 708). Wenngleich sich bei diesem Versuche das Entweichen der Kohlensäure nicht nachweisen läßt, so läßt doch die Natur des Glührückstands keinen Zweifel, daß es nicht mehr kohlensaures Calcium, sondern Calciumoxyd ist.

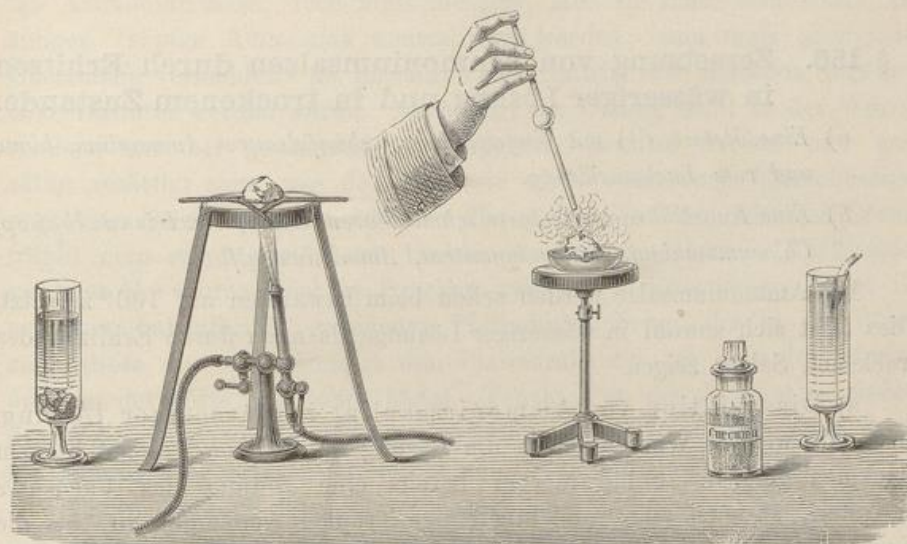


Fig. 705.

Fig. 706.

Fig. 707.

Fig. 708.

Zersetzen von kohlensaurem Calcium durch Erhitzen.

Löschen und Lösen von Kalk.

§ 155. Verhalten anderer Salze beim Glühen.

Drei böhmische Röhren, an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen mit Kork und Gasableitungsrohr versehen, eine Krystallisationsschale, eine pneumatische Wanne. Doppelkohlensaures Natrium, entwässertes einfachkohlensaures Natrium, entwässertes schwefelsaures Natrium.

Das doppelkohlensaure Natrium giebt beim Glühen die Hälfte seiner Kohlensäure ab und verwandelt sich in einfachkohlensaures Salz. Letzteres bleibt beim Glühen unverändert, ebenso das schwefelsaure Natrium.

a) Doppelkohlensaures Natrium. Das gepulverte Salz wird in eine einseitig zugeschmolzene böhmische Röhre gebracht, so daß sich dieselbe von hinten her zur Hälfte füllt, die Röhre dann auf dem Tische aufgeklopft, so daß sich ein Kanal bildet, verschlossen, mit dem Gasableitungsrohr verbunden und das Rohr mit der Röhrenheizlampe stark erhitzt. Das entweichende Gas fängt man in der pneumatischen Wanne auf, deren Wasser man vorher durch einige Tropfen Lackmus schwach

gebläut hat. Die blaue Farbe des Lackmus geht in Weinrot über und das Gas wird vom Wasser durch Schütteln absorbiert.

b) Einfachkohlen-saures Natrium und schwefelsaures Natrium. Beide Salze werden ebenso behandelt wie das vorige, wobei es sich zeigt, daß keine Säure entweicht, die Salze also unverändert bleiben.

§ 156. Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Erhitzen in wässriger Lösung und in trockenem Zustande.

a) Eine Retorte (4) mit Kugelvorange, schwefelsaures Ammonium, blaue und rote Lackmuslösung.

b) Eine Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase, ein Dissozioskop, Chlorammonium, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat.

Die Ammoniumsalze werden schon beim Erwärmen auf 100° zersetzt. Dies läßt sich sowohl in wässriger Lösung, als auch durch Erhitzen des trockenen Salzes zeigen.

a) Dissoziation von Ammoniumsulfat in wässriger Lösung. Das Salz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen blauem Lackmus gefärbt. Sollte hierbei bereits eine Rötung des Farbstoffs eintreten, so setzt man vorsichtig einige Tropfen Ammoniak zu, bis die Farbe wieder deutlich blau ist. In die Vorlage bringt man etwas Wasser, welches man mit roter Lackmuslösung färbt. Dann erhitzt man die Lösung zum Sieden. Die blaue Flüssigkeit in der Retorte wird rot, das rote Wasser in der Vorlage blau, offenbar durch Entweichen von Ammoniak aus dem durch die Wärme zersetzten Salze.

b) Dissoziation trockener Ammoniumsalze durch Erhitzen. Daß Ammoniumchlorid durch Erhitzen in Chlorwasserstoff und Ammoniak zerfällt, läßt sich nach C. BÖTTINGER* am einfachsten dadurch zeigen, daß man in eine Kugelhöhre etwas Salmiak bringt, dieselbe horizontal hält, in die eine Öffnung einen Streifen rotes, in die andere einen Streifen blaues Lackmuspapier steckt und die Kugel erhitzt. Neigt man jetzt die Röhre ein wenig, so daß die Öffnung mit dem roten Papiere nach oben, die andere nach unten gerichtet ist, so entweicht aus der oberen Öffnung Ammoniak, aus der unteren Salzsäure, was man an der Farbenveränderung des Papiers erkennt. Der Versuch gelingt stets, wenn die Neigung die richtige ist; anderenfalls entweichen beide Gase aus einer Öffnung, zuerst das Ammoniak und dann die Salzsäure, und färben dementsprechend die Papiere.

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 11, S. 2004. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 33.

TOMMASI* benutzt zur Demonstration dieser Zersetzung ein von ihm Dissozioskop genanntes Instrument. Es besteht aus einer Glasröhre von 25—30 cm Länge und 4—5 cm Durchmesser; sie wird an der einen Seite zugeschmolzen und bleibt an der anderen zunächst noch offen. Man bereitet sich nun eine Lösung von einem der oben unter b) genannten Ammoniumsalsen, doch muß dieselbe, falls sie sauer sein sollte, mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert werden; man muß aber jeden Überschufs vermeiden, da hierdurch der Eintritt der Reaktion verzögert oder verhütet werden würde. Auch darf die Lösung nicht in der Wärme, sondern nur bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden und muß völlig gesättigt sein, was der Fall sein wird, wenn noch überschüssiges, ungelöstes Salz vorhanden ist. Mit dieser deutlich blau gefärbten Lösung tränkt man einen etwa 2 cm breiten Streifen von starkem Fließpapier, trocknet ihn durch leichtes Drücken zwischen Filtrierpapier, hängt ihn an einen hakenförmig gebogenen Platindraht, bringt ihn in die Röhre, zieht diese aus und schmilzt den Platindraht ein, so daß der Streifen etwa in der Mitte der Röhre hängt. Taucht man den Apparat in siedendes Wasser, so wird der Lackmuspstreifen durch Dissoziation des Salzes rot, nimmt aber beim Abkühlen seine blaue Farbe wieder an.

Dieser Versuch läßt sich ebensogut mit Chlorammonium, als auch mit Ammoniumsulfat und -nitrat etc. ausführen.

II. Zersetzung von löslichen Oxy- und Haloidsalzen durch Basen.

Im allgemeinen werden die Metallsalze durch Einwirkung stärkerer Basen zersetzt. Wendet man Kali oder Natron als Zersetzungsmittel an, so ist der in den Lösungen entstehende Niederschlag fast ausnahmslos das Hydrat der Base, und in der Flüssigkeit bleibt immer das Alkalisalz der betreffenden Säure gelöst. Bei Anwendung von Ammoniak treten in mehreren Fällen Nebenerscheinungen auf. Hiervon sind nur noch die Zersetzung der Metallsalze durch alkalische Erden und die Zersetzung der Ammoniaksalze zu unterscheiden.

* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 92, S. 299. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 291.

ARENDE, Technik. 3. Aufl.

§ 157. Zersetzung löslicher Metallsalze durch Kali oder Natron und Ammoniak.

Konzentrierte Lösungen verschiedener Metallsalze. Kalilauge, Natronlauge, Ammoniakflüssigkeit. Eine größere Anzahl von Kelchgläsern.

Vorrätig bereitet und in Standgefäßen aufbewahrt hat man Lösungen von Salzen des Barium, Calcium, Strontium, Magnesium, Aluminium, Chrom, Eisen (Oxyd und Oxydul), Mangan, Kobalt, Nickel, Uran, Zinn, Gold, Platin, Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer und Kadmium. Es ist gleichgültig, ob dies Chloride, Nitrate oder Sulfate sind. Von jeder Lösung

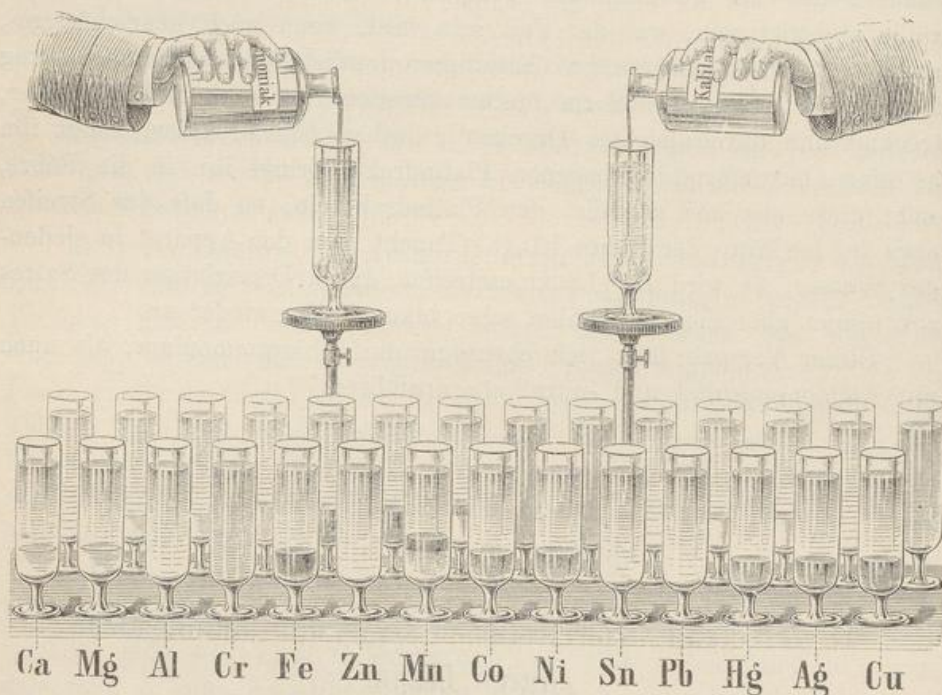


Fig. 709. Fällung von Salzlösungen durch Kali und Ammoniak.

gießt man einige Kubikcentimeter in ein Kelchglas, verdünnt sie mit der 10—12fachen Menge destillierten Wassers und setzt das Fällungsmittel (Kali oder Natron, bzw. Ammoniak) hinzu. Da sich Natron den Salzen der Schwermetalle gegenüber ganz ähnlich verhält, wie Kali, so stellt man mit jedem dieser Salze nur zwei Parallelversuche, einen mit Kali und einen mit Ammoniak, an. Die Kelchgläser werden mit den erzeugten Niederschlägen der besseren Beobachtung wegen nebeneinander gestellt (Fig. 709). Auf folgende Punkte ist hierbei aufmerksam zu machen.

Die Lösungen dürfen nicht zu konzentriert, aber auch nicht zu verdünnt sein. Man verfähre bei Zusatz des Fällungsmittels vorsichtig und

setze nicht gleich zu große Mengen auf einmal zu, besonders in den Fällen, wo der Niederschlag im Fällungsmittel wieder löslich ist. Ist letzteres der Fall, so erzeugt man zuerst den Niederschlag durch Zusatz von wenig Kali, bzw. Ammoniak, und löse ihn dann allmählich wieder auf. Besondere Beachtung verdienen die Niederschläge, die mit der Zeit ihre Natur ändern, also die der Kobalt, Nickel-, Mangan- und Eisenoxydsalze, sowie das Kupferoxyd.

In Eisenoxydsalzen einen Niederschlag von rein weißer Farbe zu erzeugen, ist äußerst schwierig. Zuerst ist es nötig, eine völlig oxydfreie Lösung zu haben. Man nehme gut krystallisierten reinen Eisenvitriol, wasche die Krystalle zuerst mit destilliertem Wasser, um das oberflächlich anhaftende Oxydsalz so viel als möglich zu beseitigen, setze etwas reine Schwefelsäure hinzu, werfe in die Lösung eine angemessene Menge von in Stücke zerschnittenem weichen Eisendraht, wie er zum Verbinden von Flaschen gebraucht wird, und koche damit längere Zeit.

Die Kalilösung, mit der man den Niederschlag bewirkt, muß luftfrei sein. Deshalb ist sie unmittelbar vor dem Gebrauche in einem Kölbchen auszukochen und in dem verstöpselten Kölbchen erkalten zu lassen. Es kommt nun darauf an, beide Lösungen so miteinander zu mischen, daß keine Spur von Luft mit eingeführt wird, und gerade hierin liegt die Schwierigkeit. Die Fällung muß natürlich in dem Gefäße vorgenommen werden, in welchem das Eisensalz mit dem Drahte gekocht wurde. Die Art, welche hierzu empfohlen wird, ist folgende: ein Kölbchen von etwa 300 ccm Inhalt ist mit einem dreifach durchbohrten Korke zu verschließen. Durch die mittlere Durchbohrung geht eine Kugelröhre bis fast auf den Boden des Kolbens, welche unter der Kugel oberhalb des Korks mit einem Hahne verschließbar ist. Die obere Öffnung der Kugel ist so weit, daß man durch sie Flüssigkeiten eingießen und dann einen Stöpsel aufsetzen kann. Die beiden anderen Durchbohrungen haben zwei kurze, unter dem Korke endigende Gasableitungsröhren. Man beginnt nun damit, daß man das Kölbchen mit etwa 100 ccm Wasser eine längere Zeit kocht, um sicher zu sein, daß alle Luft ausgetrieben ist. Während des Siedens taucht man das in dem Korke steckende Kugelrohr ein, saugt mittels eines auf die obere Öffnung gesteckten Gummischlauchs Wasser ein bis über den Hahn (Vorsicht!) und schließt diesen schnell. Dann lasse man das Rohr im Fläschchen stehen, ohne den Kork in den Hals des Kölbchens einzusetzen, schütte den abgewaschenen Eisenvitriol und den zerschnittenen Eisendraht ein und setze einige Kubikcentimeter mäsig verdünnte Schwefelsäure zu. Jetzt verschließe man die Flasche fest mit dem Korke, verbinde die eine Gaseinströmungsröhre mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate, leite einen langsamen Wasserstoffstrom

hindurch und koche währenddessen, bis die Wasserstoffentwicklung innerhalb der Flasche aufhört. Jetzt fülle man die Kugel durch ihre obere Öffnung mit ausgekochter, noch heißer Kalilauge, setze den Stöpsel auf, verlösche die Lampe und lasse in einem langsamen Wasserstoffstrom erkalten. Endlich öffne man, wenn dies geschehen ist, den Hahn und lasse unter Entfernung des Stöpsels die Kalilauge zufließen, verschließe aber den Hahn, bevor die Kugel sich ganz geleert hat. Unter Anwendung aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es wohl, einen Niederschlag zu erhalten, der einige Augenblicke völlig weiß erscheint, doch ändert er seine Farbe in hellgrün, schmutziggrün, olivengrün etc. in verhältnismäßig kurzer Zeit. — In viel einfacherer Weise erhält man beinahe dasselbe Resultat, wenn man den Wasserstoffstrom ganz wegläßt, die Lösung mit Eisendraht und Schwefelsäure lange genug kocht, dann die heiße ausgekochte Kalilösung in eine gewöhnliche Pipette nimmt (Vorsicht beim Einsaugen unter Anwendung eines Kautschukschlauchs), diese mit der Vorsicht, daß kein Tropfen unten abfließt und durch Luft ersetzt wird, rasch in das Kölbchen bringt und auslaufen läßt.

Unter Anwendung eines Kunstgriffs gelingt es nun aber sehr leicht, einen Niederschlag von rein weißer Farbe zu erhalten, der dieselbe auch längere Zeit bewahrt. Dieser Kunstgriff besteht darin, die Flüssigkeit mit einem Reduktionsmittel zu sättigen, welches den freien Sauerstoff absorbiert. Man erreicht dies, indem man den Eisenvitriol in einem Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile zuerst wieder, wie oben beschrieben wurde, längere Zeit kocht und dann der sauren, noch warmen Lösung mehrere Krystalle von Natriumsulfit zusetzt. Die letztere sättigt sich mit der frei werdenden schwefligen Säure und muß stark danach riechen. Auch die zum Füllen benutzte Kalilauge wird mit Kaliumsulfit versetzt und aus einer Pipette eingeführt.

Um die Farbenänderung des Eisenoxydul- und Manganoxydulniederschlags besser erkennen zu lassen, gießt man beide mit ihrer Flüssigkeit in flache Porzellannäpfe und läßt sie darin stehen.

Bei der Fällung der grünen Chromoxydsalze (Chromsulfat oder Chromchlorid) mit Ammoniak, wobei immer ein kleiner Teil des Salzes in die violette Modifikation umgewandelt wird, wird man Gelegenheit haben, diese Modifikationen zu erwähnen. Dabei läßt sich ein von ÉTARD* beschriebener Vorlesungsversuch ausführen, welcher gestattet, die beiden Modifikationen beliebig ineinander umzuwandeln. Man füllt ein etwas weites Probierröhrchen zu $\frac{3}{4}$ mit einer verdünnten Lösung von Chrom-

* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 80, S. 1306. — *Chem. Centr.-Blatt* 1875, S. 481.

chlorid, setzt 4—5 ccm einer Lösung von salpétrigsaurem Kalium hinzu und schüttelt. Die Flüssigkeit wird augenblicklich violett (Fig. 710). Läßt man hiernach mittels einer Pipette auf den Boden des Röhrchens ein wenig arsensaures Kali fließen und schüttelt, so wird die Flüssigkeit in dem unteren Teile des Rohrs wiederum lebhaft grün (Fig. 711). LOEWEL nimmt vier Modifikationen des Chromoxydhydrats an: zwei grüne, eine karminviolette und eine blauviolette. Die Farben und Eigenschaften der durch salpétrigsaure und arsensaure Salze veränderten Lösungen stimmen mit dieser Ansicht überein. Das karminviolette Salz, welches man durch

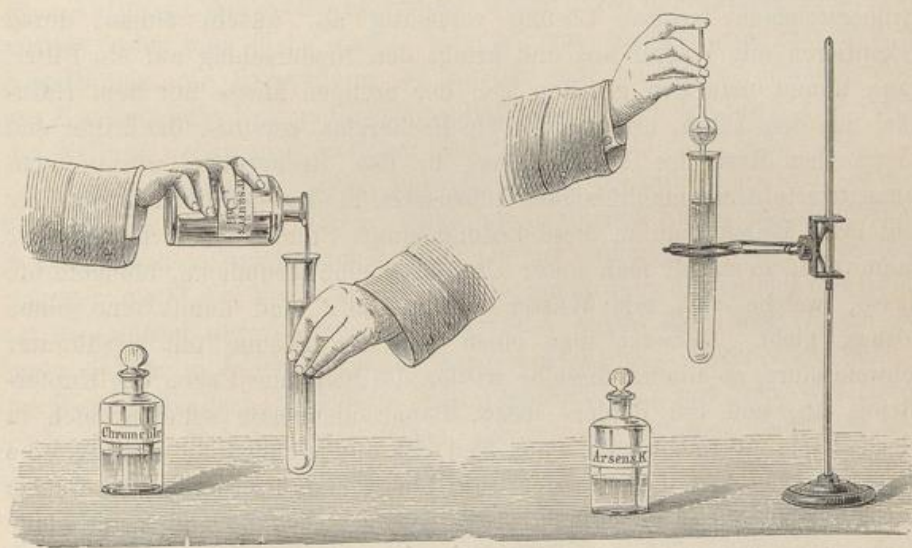


Fig. 710. Modifikationen des Chromoxyds. Fig. 711.

salpétrigsaures Kali erhält, giebt mit Kalilauge einen in Ammoniak unlöslichen grauen Niederschlag, wodurch er sich sehr bestimmt von den gewöhnlichen blauvioletten Salzen unterscheidet. Das hellgrüne Salz, welches durch arsensaures Kali entsteht, giebt mit Kali einen in Essigsäure unlöslichen und in Ammoniak mit blauvioletter Farbe löslichen Niederschlag. Hierdurch unterscheidet es sich ganz bestimmt von den gewöhnlichen grünen Salzen.

Bei der Fällung der Kupfersalze durch Kali ist darauf zu achten, daß die Kalilösung mäßig verdünnt sein muß, da unter Anwendung von konzentrierter Kalilauge die blaue Farbe des Niederschlags in der Regel rasch in schwarz übergeht. Der Versuch soll so eingerichtet werden, daß diese Umwandlung erst beim Erwärmen der Lösung eintritt. Man erzeugt den Niederschlag daher mit der angegebenen Vorsicht in einem

Kochfläschchen, läßt ihn einige Zeit stehen und erwärmt dann auf der Lampe.

Dafs die Lösungen der Niederschläge in dem überschüssigen Fällungsmittel keine blofs physikalischen sind, sondern auf chemischer Verbindung des Lösungsmittels mit den Niederschlägen beruhen, wodurch eine mit neuen Eigenschaften begabte Substanz entsteht, kann durch das Verhalten der Kupferoxydammoniaklösung (SCHWEIZER'sche Flüssigkeit) gegen Pflanzenfaser gezeigt werden. Um diese Flüssigkeit zu bereiten, fällt man eine gröfsere Menge von gelöstem Kupfervitriol unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln mit Kali, läßt den Niederschlag absetzen, gießt die darüberstehende farblose Lösung vorsichtig ab, wäscht einmal durch Dekantieren mit Wasser aus und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Dann nimmt man den gröfsten Teil der breiigen Masse mit dem Hornlöffel aus dem Filter, bringt sie in ein Becherglas, zerstöfst das Filter und spritzt den Rest des Niederschlags in das Becherglas, worauf man konzentrierte Ammoniakflüssigkeit hinzusetzt, in der sich der Niederschlag bald löst. Bringt man in diese Lösung einige Stücke Filtrierpapier oder Baumwolle, so erhält man unter Umrühren eine sirupdicke, blaugefärbte Masse, welche sich mit Wasser mischen läßt und damit eine blaue Lösung giebt. Versetzt man einen Teil der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt dieselbe wieder die hellblaue Farbe des Kupfervitriols an, und die Papier-, bezw. Baumwollenmasse scheidet sich in Flocken aus. Streicht man einen Teil der dunkelblauen Lösung auf eine Glasplatte und legt diese vorsichtig in eine Krystallisationsschale, welche verdünnte Schwefelsäure enthält, so verliert der Überzug bald seine blaue Farbe, wird rein weifs und läßt sich als zusammenhängende Haut von der Glasplatte abziehen und mit Wasser auswaschen.

Wenn man zeigen will, dafs die durch Fällung der Metallsalze in wässriger Lösung erzeugten Niederschläge im allgemeinen Hydrate sind, so bringt man einen davon in ein trockenes Probierröhrchen und erwärmt gelinde über der Lampe, wobei Wasser entweicht, welches sich im oberen Teile des Röhrchens kondensiert.

§ 158. Zersetzung von Salzen durch alkalische Erden.

Lösungen von Eisenchlorid, Manganchlorür, Bleinitrat, Kupferniträt; Barytwasser, Kalkwasser. Mehrere Probierröhrchen mit Gestell.

Die Salze der schweren Metalle werden zwar im allgemeinen durch Baryt und Kalk unter Abscheidung der Base ebensogut zersetzt, wie durch Kali und Natron, doch kann hier die Reaktion dadurch kompliziert werden, dafs die in dem Salze enthaltene Säure mit der alkalischen Erde ein unlösliches oder schwerlösliches Salz bildet, was z. B. bei Sulfaten der

Fall ist. Der Niederschlag besteht dann nicht nur aus der abgeschiedenen Base, sondern ist mit dem Sulfat der alkalischen Erde gemischt. Die Chloride und Nitrate aber zeigen gegen Kalk und Baryt das gleiche Verhalten, wie gegen Kali und Natron. Versetzt man in Probierringläschen verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Bleinitrat mit überschüssigem Baryt- oder Kalkwasser, so entsteht im ersten Falle ein brauner, im zweiten Falle ein weißer Niederschlag; der erste ist Eisenoxyd, der zweite Bleioxyd. Um die Fällung vollständig zu machen, sind wegen der Schwerlöslichkeit der alkalischen Erden verhältnismäßig große Mengen ihrer Wässer nötig. Die Lösung enthält dann nur Bariumchlorid, bzw. -nitrat. Eine Auflösung der gebildeten Niederschläge durch überschüssige Fällungsmittel findet hier nicht statt. Versetzt man dagegen ein Sulfat, z. B. Kupfersulfat, mit Barytwasser, so entsteht eine hellblaue Fällung, welche aus Kupferoxydhydrat und Bariumsulfat besteht. In der Lösung ist, wenn die Fällung vollständig war, nur Baryt enthalten.

Diese Reaktionen haben vorwiegend ein theoretisches Interesse und sind für die praktische Chemie etwa nur in solchen Fällen von Bedeutung, wo es darauf ankommt, eine in einer Lösung enthaltene Säure auszufällen; dagegen bietet das Verhalten der alkalischen Erden, namentlich des Kalks, zu den Salzen der Alkalien ein wertvolles Mittel dar, diese Basen aus ihren Salzen in freiem Zustande abzuscheiden, was immer dann gelingt, wenn das alkalische Salz eine Säure enthält, die mit den alkalischen Erden ein unlösliches Salz bildet. Dieses scheidet sich dann aus der Lösung ab, und die alkalische Base bleibt in freiem Zustande darin gelöst, was man durch Versetzen von Kaliumcarbonat-, Kaliumsulfat- und Kaliumchromatlösungen mit Kalk-, bzw. Barytwasser zeigen kann.

Hierauf beruht auch die

§ 159. Darstellung von Ätzkali, bzw. Ätznatron aus Kalium-, bzw. Natriumcarbonat.

Kalium-, bzw. Natriumcarbonat, ein Becherglas (8 oder 9), eine Kochlampe, ein Drahtnetz, ein Glasstab, eine Pipette, mehrere Probierringläser mit Gestell. Gebrannter Kalk, Salzsäure.

Das Becherglas wird zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt und auf der Lampe nach Unterlegen eines Drahtnetzes bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Dann trägt man allmählich 100—200 g Soda oder Pottasche ein und bewirkt die Lösung durch Umrühren. Inzwischen sind etwa 100 g gebrannter Kalk durch Aufgießen von Wasser zu einem trockenen Pulver gelöscht worden, welches man löffelweise der heißen Salzlösung zusetzt und damit kocht. Nach einiger Zeit schöpft man mittels eines Löffels etwas von der siedenden Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, läßt den Niederschlag

absetzen, hebt mittels einer kleinen Pipette einige Kubikcentimeter der klaren Lösung heraus, bringt dieselbe in ein Probierringlas und prüft durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, ob sie noch braust (d. h. noch Alkalicarbonat enthält). Ist dies der Fall, so fährt man mit dem allmählichen Zusatz von Kalk unter wiederholtem Prüfen so lange fort, bis das Brausen aufgehört hat. Dann wird die Lampe verlöscht, das Glas mit einer Platte bedeckt und abkühlen gelassen, wobei sich der Niederschlag von Calciumcarbonat rasch senkt. Schliesslich trennt man durch Dekantieren die Lösung und zeigt, dass die Kohlensäure, die erst im Alkalicarbonat gebunden war, jetzt im Niederschlage enthalten ist, welcher auf Zusatz von Säure stark braust.



Fig. 712.

Fig. 713.

Fig. 714.

Austreibung von Ammoniak.

§ 160. Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Basen. Darstellung von Ammoniak.

Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat; Kalk, konzentrierte Salzsäure. Eine Reibschale, eine Glasglocke, ein Gasentwicklungskolben, ein mit Kalikalk gefülltes Trockenrohr; ein hoher Fufscylinder mit Gaseinleitungsrichtung und durchbohrtem Korke mit Glasrohr.

Man lösche einige Stücke gebrannten Kalk zu staubigem Pulver, reibe dann in einem Mörser etwas Salmiak fein und mische damit das pulverige Kalkhydrat (Fig. 712). Der stechende Geruch, der sich sofort mit grosser Auffälligkeit bemerkbar macht, zeigt an, dass der Kalk den Salmiak zersetzt hat, was sich noch weiter dadurch zeigen lässt, dass man eine mit

Salzsäure ausgeschwenkte Glocke, in welche man einige Streifen rotes Lackmuspapier geklebt hat, über die Reibschale hält. Die Glocke erfüllt sich sofort mit dicken, weithin sichtbaren Salmiaknebeln (Fig. 713). Dies Verhalten dient auch zur Nachweisung des Ammoniaks in einem Salze oder Salzgemenge. Man bringe davon etwas in ein Probiergläschen, gieße konzentrierte Kalilauge auf, erwärme gelinde und halte einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in das Röhrchen. War Salmiak in der Mischung vorhanden, so umgiebt sich der Stab mit dicken weißen Nebeln, welche in das Probiergläschen hineinfallen (Fig. 714).

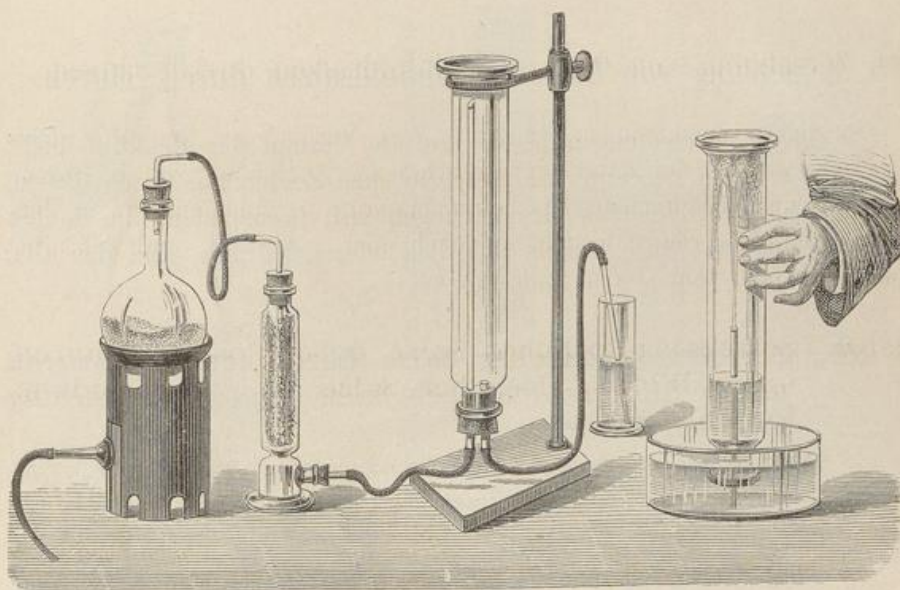


Fig. 715.

Fig. 716.

Darstellung und Absorption von Ammoniak.

Die Reaktion findet ferner Benutzung zur

Darstellung von Ammoniak. Man löscht eine grössere Menge Kalk zu trockenem Pulver, reibt etwa 100 g Salmiak fein und mischt ihn rasch mit dem Kalkpulver, schüttet das Gemenge in eine Gasentwicklungsf flasche und verbindet diese durch einen mit gebranntem Kalke und Kali gefüllten Absorptionsturm mit einem zur Aufsaugung des Gases hergerichteten Cylinder. Man kann sich hierzu desselben Cylinders bedienen, welcher zur Auffangung und Absorption der Salzsäure benutzt wird. Man muß ihn aber verkehrt aufhängen, weil Ammoniakgas leichter ist als Luft. Das Ableitungsrohr des Cylinders taucht man in kaltes Wasser (Fig. 715). Nun wird der Kolben vorsichtig erwärmt. Schon nach

kurzer Zeit hat das Wasser, in welches das aus dem Absorptionscyliner austretende Gas geleitet wird, alkalische Reaktion angenommen. Man setzt den Versuch so lange fort, bis sich das Wasser in eine hinreichend starke Ammoniakflüssigkeit verwandelt hat, öffnet dann den Absorptionscyliner, setzt den dazu dienenden Kork mit Glasröhre ein und taucht ihn verkehrt in durch rotes Lackmus gefärbtes Wasser (Fig. 716). Die Absorption erfolgt rasch unter ähnlicher Erscheinung, wie bei der Salzsäure.

III. Zersetzung von Oxy- und Haloidsalzen durch Säuren.

Bei diesen Zersetzungen ist der äußere Verlauf der Reaktion nicht so einfach, wie bei der unter II. beschriebenen Zersetzung durch Basen. Es treten hier verschiedene Erscheinungen auf, je nachdem die in den Salzen vorhandene Säure löslich, unlöslich oder gasförmig, und das alte, bzw. neue Salz löslich oder unlöslich ist.

§ 161. Zersetzung löslicher Salze durch lösliche Säuren unter Bildung löslicher Salze und Abscheidung löslicher Säuren.

- a) *Chlornatrium, Kalium- oder Natriumnitrat, konzentrierte reine Schwefelsäure, zwei Bechergläser, zwei Abdampfschalen, ein Wasserbad, eine Waage.*
- b) *Kupfervitriol, konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Kaliumdichromat verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure. Zwei Kelchgläser.*
- c) *Kaliumdichromat, konzentrierte Schwefelsäure. Eine große Porzellanschale, eine poröse Thonplatte, ein Trichter mit Absaugevorrichtung für die Wasserluftpumpe; ein Rohr zum Trocknen der Chromsäure.*

In diesen Fällen ist die Reaktion von sichtbaren Vorgängen nicht begleitet, es sei denn, daß bei gefärbten Salzen ein Farbenwechsel auftritt.

a) Zersetzung von Chlornatrium, bzw. Natriumnitrat durch Schwefelsäure. Mischt man eine Lösung dieser Salze mit der zur Zersetzung ausreichenden Menge Schwefelsäure, so ist die Zersetzung eine unvollkommene, solange die abgeschiedene Säure noch vorhanden ist, sie läßt sich aber wegen der leichteren Flüchtigkeit der Salz-, bzw. Salpetersäure durch Eindampfen der Lösungen vollenden. Man löse 117 g Chlornatrium, bzw. 170 g Natriumnitrat in einer ausreichenden Menge

Wasser und setze 107 g, bzw. 58,7 ccm konzentrierte Schwefelsäure von 66° B. (1,822 spez. Gew.) hinzu, wodurch die Lösungen anscheinend nicht verändert werden (Fig. 717). Dann dampfe man sie anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade unter dem Abzuge zur Trockne (Fig. 718) ein, erhitze sie nachträglich über freiem Feuer, indem man eine Eisenschale untersetzt, noch eine Zeitlang auf etwa 200°, löse den Rückstand wieder in Wasser, filtriere, wenn nötig, dampfe die Filtrate bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und überlasse sie, in zwei Krystallisationsschalen gegossen, der Abkühlung. Die ausgeschiedenen Krystalle



Fig. 717.

Zersetzen ungefärbter Salze durch Säuren.

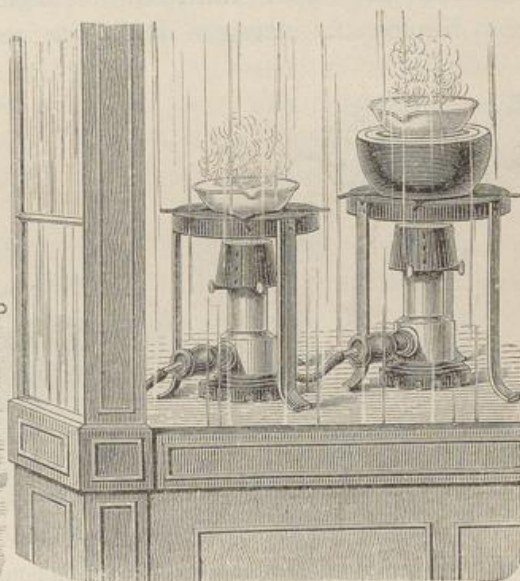


Fig. 718.

Abdampfen der Lösungen.

zeigen alle Eigenschaften (besonders auch die Fähigkeit, eine übersättigte Lösung zu bilden) des Natriumsulfats und lassen sich durch Geschmack und Krystallform von denen des Chlornatriums und Natriumnitrats leicht unterscheiden. Das Entweichen der leichtflüchtigen Salz- oder Salpetersäure zeigt man während des Eindampfens durch Überhalten einer mit Ammoniak ausgeschwenkten und innen mit blauen Lackmustrreifen versehenen Glocke. Dafs diese Dämpfe nicht Schwefelsäure sein können, ergibt sich aus der niedrigen Siedetemperatur, da die Schwefelsäure erst über 320° siedet.

b) Zersetzung gefärbter Salze. Eine Lösung von gelbem Kaliumchromat wird mit einer überschüssigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Zersetzung des Salzes durch Übergang der

gelben Farbe in rot, infolge der Abscheidung freier Chromsäure, bemerklich macht. — Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Kupfersulfat mit konzentrierter Salzsäure, so geht die blaue Farbe in grün über, wodurch die Bildung von Kupferchlorid konstatiert wird (Fig. 719). Beide Flüssigkeiten müssen konzentriert sein, weil die Lösung des Kupferchlorids bei einem gewissen Grade von Verdünnung ebenfalls blau erscheint. In diesem Falle würde sich also die Umwandlung des Kupfervitriols nicht konstatieren lassen.

Zu beachten ist bei diesen Versuchen, daß der Farbenwechsel beim Kaliumchromat durch Auftreten der abgeschiedenen freien Chromsäure, beim Kupfersulfat dagegen durch das entstandene neue Salz (Kupfer-

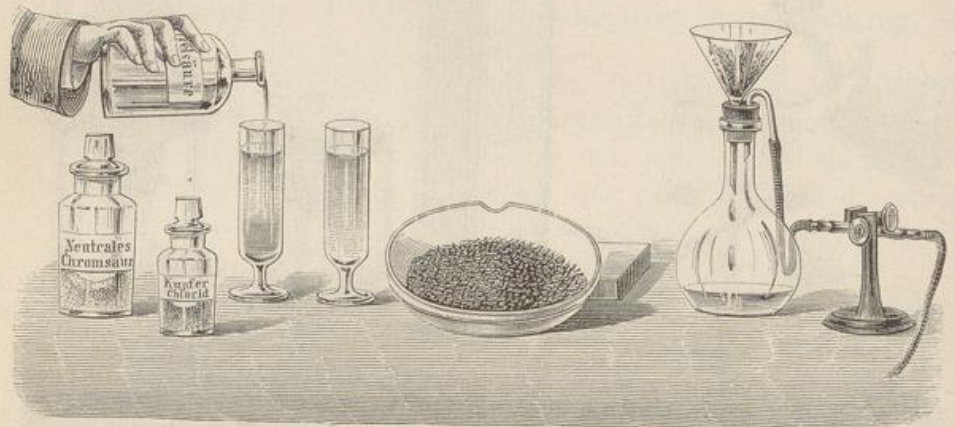


Fig. 719.

Zersetzung gefärbter Salzlösungen
durch Säuren.

Fig. 720.

Darstellung der Chromsäure.

Fig. 721.

chlorid) veranlaßt wird: im ersten Falle ist das neu entstandene Salz (Kaliumsulfat), im zweiten Falle die abgeschiedene Säure (Schwefelsäure) farblos.

c) Darstellung von Chromsäure. Obgleich die Chromsäure in Wasser leicht löslich ist, läßt sie sich aus einer mit einer gewissen Menge Schwefelsäure versetzten warmen gesättigten Lösung unter gewissen Umständen beim Erkalten leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Nach folgenden Vorschriften erhält man gute Resultate.

α) Man löse in einem halben Liter siedenden Wassers so viel rotes chromsaueres Kalium, daß die Lösung völlig gesättigt ist, und lasse sie etwa zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, d. h. so lange, bis keine weitere Abscheidung von Krystallen wahrnehmbar ist. Von der Mutterlauge mische man dann einen Raumteil mit $1\frac{1}{2}$ Raumteilen

konzentrierter Schwefelsäure, indem man letztere in einem dünnen Strahle in die rote Flüssigkeit gießt. Die Mischung erfolgt in einer Porzellanschale; diese wird nach dem Versuche zur Verhütung allzu schneller Abkühlung mit einem schlechten Wärmeleiter (einem Brett mit Tüchern) bedeckt und einige Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich am Boden der Schale prächtig dunkelkarmoisinrote Nadeln von Chromsäure abgesetzt, so daß man die überstehende rote Lösung vollständig sicher davon abgießen und durch schräges Hinstellen der Schale noch abtröpfeln lassen kann (Fig. 720). Man nimmt die Nadeln mit einem Porzellan- oder Glasspatel heraus, bringt sie auf einen porösen Ziegelstein oder eine Platte von verglühtem Porzellan, bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke und umgibt den Rand derselben mit trockenem Sande. Die poröse Unterlage saugt die noch anhaftende stark saure Lösung ziemlich vollständig ein und hinterläßt die Krystalle in anscheinend trockenem Zustande, welche sich in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahren lassen.

β) Man löst 200 g Kaliumdichromat in 2 l Wasser und versetzt die Lösung mit 1 kg konzentrierter Schwefelsäure. Nach 24 Stunden haben sich lange glänzende Krystallnadeln von wasserfreier Chromsäure ausgeschieden. Um diese Krystalle von der anhaftenden Schwefelsäure zu befreien und völlig zu trocknen, bringt man sie in ein weites, bürettenartig geformtes Rohr, welches man unten mit einem konisch gestalteten Stück Bimsstein und darüber gelegter Glaswolle lose verschließt, verbindet das untere, engere Ausflusende des Rohrs mittels eines doppeltdurchbohrten Korks mit einem starkwandigen Kolben und diesen mit der Wasserluftpumpe, gießt etwas rauchende, aber von Untersalpetersäure freie Salpetersäure auf die Krystalle und setzt die Filterpumpe in Thätigkeit, bis das Säuregemisch vollständig abgesaugt ist; dann schiebt man über das weite Glasrohr eine dichtanschließende, federnde Hülse von Kupferblech, erhitzt diese von außen (durch eine Gaslampe) auf etwa 60—80°, verschließt die obere Öffnung des weiten Rohrs mit einem durchbohrten Korke, in dessen Durchbohrung ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr aufgesetzt ist, und saugt trockene Luft durch; auf diese Weise erhält man die Säure in völlig trockenen, glänzenden Krystallen, frei von allen Verunreinigungen (BUNSEN).

γ) 300 g Kaliumdichromat werden in 500 ccm Wasser und 420 ccm Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt. Wenn nach 10—12 Stunden das saure schwefelsaure Kalium auskrystallisiert ist, gießt man die Mutterlauge ab, läßt sie 1—2 Stunden lang möglichst abtropfen, wäscht die Salzmasse mit 10—12 ccm Wasser, erwärmt die Lösung der Chromsäure bis auf 80—90°, fügt noch 150 ccm Schwefelsäure und hierauf

allmählich so viel Wasser hinzu, daß die in roten Flocken gefällte Chromsäure sich wieder klar gelöst hat; hierauf dampft man bis zur Bildung einer Krystallhaut ab. Nach 10—12 Stunden hat sich die Chromsäure in schönen Krystallen abgeschieden, von welchen man die Mutterlauge abgießen kann. Durch weiteres Abdampfen erhält man eine zweite und dritte Krystallisation. Zur Trennung der Mutterlauge bedient man sich eines Trichters, in dessen Spitze ein aus dünnem Platindrahte gefertigtes und mit vielen kleinen Löchern versehenes Filter eingesetzt ist, welches man mit Glaswolle verstopft. In diesen bringt man die gut abgelaufenen Krystalle, läßt zuerst die noch daran anhaftende Mutterlauge absaugen, gießt, während man die Luftpumpe abstellt, 50 ccm reine Salpetersäure von 1,46 spez. Gew. (frei von Untersalpetersäure) auf, bis alles gleichmäßig feucht ist, und setzt die Luftpumpe wieder in Thätigkeit (Fig. 721), bis nichts mehr abfließt. Zuletzt kann man die Krystalle durch vorsichtiges Erhitzen in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren von der noch anhaftenden Salpetersäure befreien, was so lange fortgesetzt wird, bis durch Ammoniak keine Dämpfe von Salpetersäure mehr nachzuweisen sind.

d) Zersetzung löslicher Bariumsalze durch starke Salz-, bzw. Salpetersäure. Bariumnitrat und -chlorid sind in Wasser ziemlich leicht löslich, aber jedes in der ihm entsprechenden Säure schwer löslich, daher scheiden sie sich als krystallinische Niederschläge ab, wenn man überschüssige Salpeter- oder Salzsäure zu einem löslichen Bariumsalze setzt. In dieser Weise kann man die folgenden beiden reziproken Reaktionen hervorrufen: eine konzentrierte Lösung von Chlorbarium, mit überschüssiger Salpetersäure gemischt, giebt einen reichlichen Niederschlag von Bariumnitrat, und eine konzentrierte Lösung von Bariumnitrat, mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt, einen reichlichen Niederschlag von Bariumchlorid. In beiden Fällen lösen sich die Niederschläge auf Zusatz von Wasser leicht.

§ 162. Zersetzung löslicher Salze durch lösliche Säuren unter Bildung löslicher Salze und Abscheidung unlöslicher oder schwer löslicher Säuren.

- a) *Eine konzentrierte Lösung von Kali- oder Natronwasserglas, konzentrierte Salzsäure, mäßig verdünnte Schwefelsäure, mehrere Kelchgläser, ein Colatorium mit Tenakel, eine Filtriervorrichtung, ein Tiegel zum Glühen.*
- b) *Borax, konzentrierte reine Salzsäure, mehrere Bechergläser, eine Filtriervorrichtung.*

a) Zersetzung kieselsaurer Salze. Das Abscheiden der Kieselsäure in unlöslichem Zustande aus der Wasserglaslösung erfolgt nur wenn die Lösung eine gewisse Konzentration hat; bei größerer Verdünnung bleibt die Flüssigkeit klar.

In konzentrierter Wasserglaslösung bewirkt jeder Tropfen Salz- oder Schwefelsäure, den man aus mäßiger Höhe hineinfallen läßt, innerhalb der dicken Flüssigkeit die Abscheidung einer steifen Gallerte (Fig. 722). Überschüttet man die Lösung in einem Kelchglase mit konzentrierter Salzsäure, so daß diese sich nicht mischt, sondern oben aufschwimmt

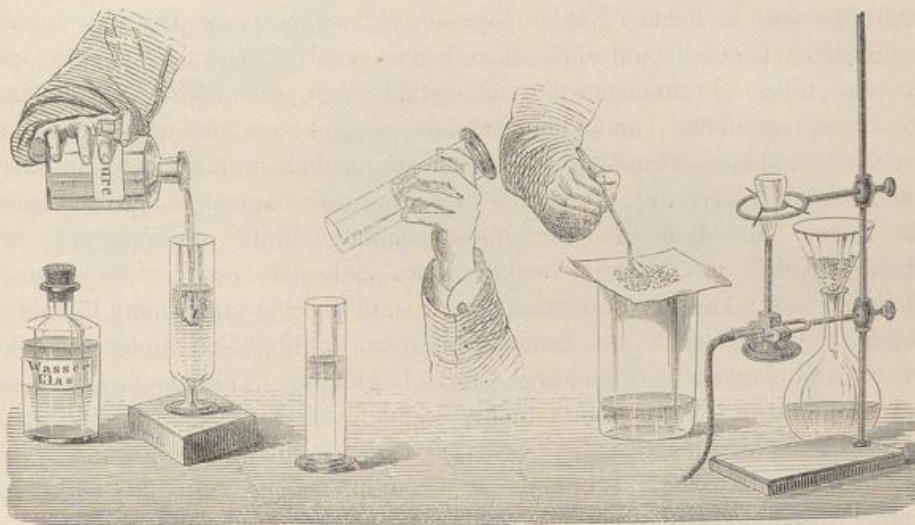


Fig. 722.

Fig. 723.

Fig. 724.

Fig. 725.

Fig. 726.

Zersetzung von Wasserglas durch Säuren.

(Fig. 723), so bildet sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine steife Rinde, welche bald so dick wird, daß man nach Abgießen der überschüssigen Salzsäure das Glas umkehren kann, ohne daß von der unzersetzten Wasserglaslösung etwas herausläuft (Fig. 724). Rührt man die Salzsäure (etwa $\frac{1}{2}$ Vol. der Wasserglaslösung) schnell mit einem Glasstabe unter, so erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei, welcher die vorhandene Flüssigkeit so vollkommen aufsaugt, daß sich das Glas ebenfalls umkehren läßt. Das Auswaschen der auf diese Weise abgetrennten Kieselsäure geschieht am besten zuerst auf einem Leinwandcolatorium (Fig. 725) und zuletzt auf einem Trichter mit Wasser unter Anwendung der Wasserluftpumpe. Die völlig ausgewaschene Kieselsäure wird in einem Tiegel schwach geglüht (Fig. 726), wonach sich ihre absolute Unlöslichkeit in Wasser darthun läßt.

Verdünnt man die Wasserglaslösung vor dem Zusetzen der Säure mit einem gewissen (durch einen vorläufigen Versuch auszuprobierenden) Quantum Wasser, so bleibt nach Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die Flüssigkeit anscheinend unverändert und geht erst nach längerer Zeit in eine durchsichtige, leicht bewegliche Gallerte über. Die Zeit, innerhalb welcher diese Umwandlung erfolgt, hängt von dem Grade der Verdünnung ab. Es läßt sich leicht durch mehrere Parallelversuche so einrichten, daß das Gelatinieren bei der einen Lösung bereits innerhalb einer Stunde, bei anderen erst nach 24 Stunden, bei noch anderen erst nach mehreren Tagen oder Wochen erfolgt. Man kann die gallertartigen Massen ausschütten und in flachen Näpfen langsam eintrocknen lassen, wodurch man schließlichs ebenfalls unlösliche Kieselsäure erhält. Läßt man die Gallerte in dem Glase, in welchem sie sich gebildet hat, an einem ruhigen Orte vor Staub geschützt, monatelang stehen, so zieht sie sich unter Wasserverlust allmählich zusammen, löst sich von der Glaswand und bildet einen kompakten Körper, der fest genug geworden ist, um sich herausnehmen zu lassen. Man hängt ihn, mit einem schmalen Bande umwickelt, in ein großes Gefäß mit Wasser, welches man mehrmals erneuert, bis durch Dialyse das Alkalisalz ausgewaschen ist, und überläßt ihn einem kleineren Gefäße, lose bedeckt, von neuem der Ruhe. Schließlichs findet man ihn nach jahrelangem Aufbewahren auf ein kleines Volumen zusammengeschrumpft in Form einer opalisierenden Masse, ganz ähnlich dem natürlichen gemeinen Opal. Übergießt man ihn in diesem Zustande mit nicht zu viel Wasser, so nimmt er dasselbe begierig auf und zerkracht unter hörbarem Geräusch in viele kleine Stücke.

Dieses Versuchsergebnis erklärt das Vorhandensein gelöster Kieselsäure in den natürlichen Wässern und das Entstehen krystallinischer und amorpher Kieselsäure-Mineralien auf nassem Wege.

b) Zersetzung borsaurer Salze: Darstellung krystallisierter Borsäure. In einem Becherglase (10) bringe man 500 ccm Wasser zum Sieden, indem man dasselbe auf einem Schutzblech durch eine Lampe erhitzt. Dann rühre man 125 g gepulverten Borax mittels eines Löffels allmählich ein, so daß das Salz sich völlig darin löst, und filtriere die Lösung, wenn sie nicht vollkommen klar erscheint (Fig. 727). Hierauf versetzt man sie noch warm mit konzentrierter reiner Salzsäure (Fig. 728) und prüft fortwährend mit blauem Lackmuspapier. Die Farbe desselben geht anfangs in weinrot über; sobald sie aber ziegelrot wird, hört man mit weiterem Zusatz von Säure auf und stellt das Glas, mit Papier bedeckt, zum Erkalten beiseite (Fig. 729). Nach einigen Stunden hat sich eine reichliche Menge schuppig krystallisierter Borsäure abgeschieden. Will man die Abscheidung derselben beschleunigen, so setzt

man das Glas sogleich in kaltes Wasser. Man gießt die Mutterlauge von den Krystallen ab, wäscht letztere durch Dekantieren mit destilliertem Wasser einmal aus, bringt sie auf ein Filter und setzt das Auswaschen mit kaltem Wasser so lange fort, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird (Fig. 730). Um diese langwierige Arbeit zu beschleunigen, benutzt man die Filterpumpe. In die Spitze des Trichters setzt man das kegelförmige durchlöchernte Hütchen aus Platinblech, legt ein genau anschließendes Papierfilter ein und füllt es, nachdem es befeuchtet ist, mit den Borsäurekrystallen, so daß diese das Innere des

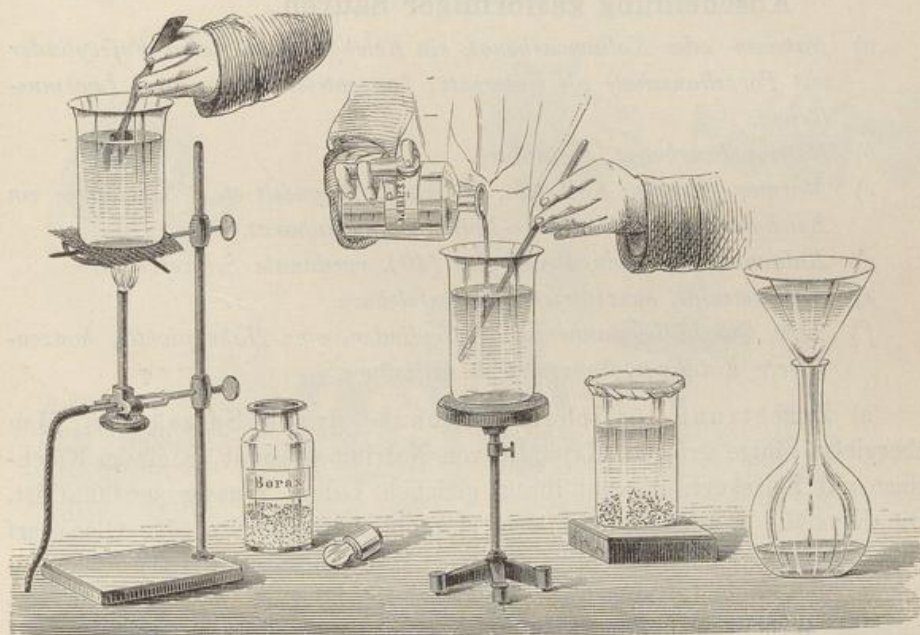


Fig. 727.

Auflösen von Borax.

Fig. 728.

Fig. 729.

Fig. 730.

Zersetzung von Borax durch Salzsäure.

Trichters ganz gleichmäßig ausfüllen und zwischen sich keine Lücken lassen, durch welche das Wasser nutzlos abfließen würde. Diese Füllung gelingt am besten, wenn man die Krystalle mit etwas Wasser mengt, so daß sie einen beweglichen Brei bilden. Der Trichter wird auf eine starkwandige Waschflasche gesetzt und diese mit der Wasserluftpumpe verbunden. Nachdem das Wasser abgelaufen, bedeckt man die Oberfläche der Krystalle mit einem kreisförmig geschnittenen Stück Filtrierpapier, welches so groß ist, daß es sich rund herum an die Trichterwand noch etwa 1 cm hoch anlegt und gießt erst, nachdem alles Washwasser abgezogen ist, wieder neues Wasser auf, welches man sich bei geschlosse-

nem Hahn erst in die Krystalle völlig einsaugen läßt, worauf man den Hahn von neuem öffnet. In dieser Weise gelingt die Auswaschung bis zur völligen Befreiung von jeder Spur Salzsäure in kurzer Zeit.

Die Krystalle werden bei gelinder Wärme völlig getrocknet und in einem wohl verschlossenen Glase aufbewahrt. Sie dienen zu einem weiter unten zu beschreibendem Versuche (Zersetzung von Kochsalz durch Borsäure in der Schmelzhitze).

§ 163. Zersetzung löslicher oder unlöslicher Salze unter Abscheidung gasförmiger Säuren.

- a) *Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Kelchglas, ein hoher Fußcylinder mit Porzellanschale als Untersatz; konzentrierte Salzsäure, Lackmuslösung.*
- b) *Natriumdicarbonat, Weinsäure.*
- c) *Marmor, Kreide, Kalkstein, Kalktuff, Magnesit etc.; Salzsäure; ein Kelchglas, ein Kohlensäure-Entwicklungsapparat.*
- d) *Kaliumcarbonat, ein Becherglas (10), verdünnte Schwefelsäure.*
- e) *Natriumsulfit, konzentrierte Schwefelsäure.*
- f) *Eine Quecksilberwanne mit Fußcylinder, eine Hakenpipette, konzentrierte Kalilauge, konzentrierte Salzsäure.*

a) Zersetzung löslicher Carbonate durch Salzsäure. Man übergieße einige größere Krystalle von Natriumcarbonat in einem Kelchglase mit Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Die Krystalle werden unter mäfsig starkem Aufschäumen (das Glas darf nur zur Hälfte gefüllt sein) in kurzer Zeit gelöst (Fig. 731). Um zu zeigen, mit welcher außerordentlichen Lebhaftigkeit gelöste Carbonate zersetzt werden, bringe man in einen hohen Fußcylinder etwa 100 ccm einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat, färbe die Flüssigkeit durch Zusatz von Lackmus stark blau und gieße aus einiger Höhe rasch eine überschüssige Menge konzentrierter Salzsäure auf. Der Cylinder füllt sich unter starkem Aufbrausen momentan mit Schaum, welcher in die untergesetzte Schale überläuft (Fig. 732).

b) Brausepulver. Es dürfte hier am Platze sein, die Zusammensetzung und das Verhalten des Brausepulvers zu zeigen. Zu diesem Zwecke zerreihe man Natriumdicarbonat und krystallisierte Weinsäure, jedes für sich, zu feinem Pulver und mische beide miteinander, woraus sich ohne weiteres ergibt, daß die Substanzen im trockenen Zustande nicht aufeinander einwirken. Schüttet man nun das Ganze in Wasser, so tritt starkes Aufbrausen infolge der reichlichen Kohlensäureentwicklung ein.

c) Zersetzung unlöslicher Carbonate. Einige Stücke Marmor oder eines der anderen oben genannten Carbonate werden in einem Kelchglase mit mäfsig verdünnter Salzsäure übergossen; die Zersetzung geht unter ruhiger Kohlensäureentwicklung langsam von statten und vollendet sich nach mehrmaligem Aufgiefsen frischer Säure unter Auflösung der Carbonate und Zurücklassung etwaiger Beimengungen. (Benutzung dieser Reaktion zur Darstellung von Kohlensäure im KIPP'schen Apparate, Fig. 733.) Wendet man statt Salzsäure verdünnte Schwefelsäure an, so hört die Gasentwicklung und Zersetzung



Fig. 731.

Fig. 732.

Fig. 733.

Fig. 734.

Zersetzung kohlensaurer Salze durch Säuren.

beim Calciumcarbonat nach kurzer Zeit auf, weil der sich bildende schwer lösliche Gips die Stücke bald mit einer undurchdringlichen Schicht überzieht. Magnesit dagegen wird in Schwefelsäure ebenso vollständig gelöst wie in Salzsäure. (Vergleichung dieser Reaktion mit der Darstellung löslicher Salze durch Einwirkung von Säuren auf Schwermetalloxyde, s. § 134 und 138.)

d) Zersetzung von Carbonaten bei Gegenwart von viel Wasser. Man löse in 1 l Wasser etwa 1 g Natrium- oder Kaliumcarbonat oder rühre 1 g fein gepulvertes Calciumcarbonat darin auf und setze etwas Schwefelsäure zu (Fig. 734); in keinem Falle wird eine Ent-

wickelung von Kohlensäure wahrgenommen, weil sich diese in der verhältnismäßig großen Menge Wasser sogleich auflöst.

e) Zersetzung schwefligsaurer Salze durch stärkere Säuren. In einem Kelchglase übergieße man einige Krystalle von Natriumsulfit mit mäßig verdünnter Schwefelsäure, rühre um und tauche einen Streifen angefeuchtetes Lackmuspapier in den Luftraum des Glases. Durch die Rötung des letzteren, sowie auch durch den Geruch wird das entweichende Gas als schweflige Säure erkannt. Bewirkt man diese Zersetzung innerhalb einer wässrigen Lösung, so reicht schon eine weit geringere Menge Wasser als bei Carbonaten aus, um die sichtbare Gasentwicklung zu verhüten, weil das schweflige Gas von Wasser in größeren Mengen absorbiert wird, als die Kohlensäure.



Fig. 735.

Fig. 736.

Austreibung und Wiederabsorption von Kohlensäure.

Hierauf gründet sich eine bequeme Methode zur Darstellung von Schwefeldioxyd. Man benutzt den im Allgemeinen Teil (S. 190) beschriebenen Apparat von THIELE, gießt in die Entwicklungsflasche eine konzentrierte Lösung von Natriumdisulfit und durch die Kugel konzentrierte Schwefelsäure. Das Gas entwickelt sich in der Kälte in ruhigem Strom, welcher sehr leicht reguliert werden kann.

f) Zersetzung eines Carbonats in einem abgeschlossenen Raume. Man fülle einen Cylinder in der Quecksilberwanne mit Kohlensäure und lasse hierauf mittels einer Hakenpipette einige Kubikcentimeter konzentrierte Kalilauge einfließen (Fig. 735). Die Absorption von Kohlensäure unter Bildung von Kaliumcarbonat geht, besonders wenn man den Cylinder etwas schüttelt, rasch von statten, und letzterer füllt sich, wenn die Kalimenge ausreichend war, ganz mit Quecksilber. Hier-

auf lasse man durch dieselbe Hakenpipette eine entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure in dem Cylinder aufsteigen (Fig. 736). Das Carbonat wird hierdurch wieder zersetzt, und die ausgetriebene Kohlensäure drückt das Quecksilber auf sein früheres Niveau herab. Würden beide Versuche in fest geschlossenen Räumen vorgenommen werden, so würde sich im ersteren Falle ein Vakuum, im letzteren Falle ein der Menge der entwickelten Kohlensäure entsprechend hoher Druck erzeugen. (Darstellung flüssiger Kohlensäure in einem FARADAY'schen Rohre.)

§ 164. Zersetzung löslicher Salze durch lösliche Säuren unter Bildung unlöslicher Salze.

- a) *Bariumchlorid oder Bariumnitrat, verdünnte Schwefelsäure, ein Becherglas, mehrere Kelchgläser.*
- b) *Bariumchlorid, Calciumchlorid, ein Kohlensäure-Entwicklungsapparat, Phosphorsäure.*
- c) *Silbernitrat, reine Salzsäure, mehrere Kelchgläser, Magnesiumstaub, ein großes Becherglas.*

Wenn lösliche Salze mit einer Säure versetzt werden, die mit der in der Lösung enthaltenen Base ein in Wasser und in der durch die Zersetzung des Salzes abgeschiedenen Säure unlösliches Salz giebt, so scheidet sich das neue Salz als Niederschlag ab. Dieser Erfolg tritt aber nicht ein, wenn das neue Salz zwar in Wasser unlöslich, durch die abgeschiedene Säure aber wieder zersetzbar ist.

a) Zersetzung von Chlorbarium durch Schwefelsäure. Eine mäfsig konzentrierte Lösung von Chlorbarium wird mit Schwefelsäure versetzt. Schon die ersten Tropfen bringen einen weissen Niederschlag hervor, der sich durch weiteren Zusatz vermehrt, bald die ganze Flüssigkeit erfüllt und sich nach einiger Zeit als dicker Bodensatz ablagert (Fig. 737). Man kann diese Reaktion benutzen, um die absolute Unlöslichkeit des Bariumsulfats in Wasser und die dadurch gegebene Möglichkeit der Nachweisung kleiner Mengen von Baryt (umgekehrt auch von Schwefelsäure) darzuthun. Zu diesem Zwecke fülle man ein Kelchglas mit einer konzentrierten Lösung von Chlorbarium, ein zweites mit einer zehnfach verdünnten Lösung desselben Salzes, ein drittes mit einer zehnfachen Verdünnung der zweiten Lösung, ein viertes mit einer zehnfachen Verdünnung der dritten u. s. f. Die regelmäfsige Abnahme der Trübungen bis zur fünften Lösung (vierte Verdünnung), in welchem sie immer noch deutlich sichtbar ist, zeigt die Empfindlichkeit der Reaktion (Fig. 738). Da 1 l einer bei 15° gesättigten Chlorbariumlösung ungefähr

384 g krystallisiertes Salz ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) enthält, läßt sich der Versuch quantitativ ausführen, indem man mittels der Pipette 10 ccm konzentrierte Lösung, 3,84 g Salz enthaltend, heraushebt und auf 100 ccm verdünnt (zweite Lösung), von dieser wieder 10 ccm (0,38 g Salz enthaltend) auf 100 ccm verdünnt (dritte Lösung) u. s. f. Die fünfte Lösung, welche die Reaktion noch zeigt, enthält demnach 0,00038 g Salz und darin 0,00021 g Barium, welche sich durch Schwefelsäure noch nachweisen lassen. Die Verdünnung beträgt etwa 1 Teil Salz auf 250 000 Teile Wasser. Umgekehrt zeigt man die Reaktion auf Schwefelsäure, indem

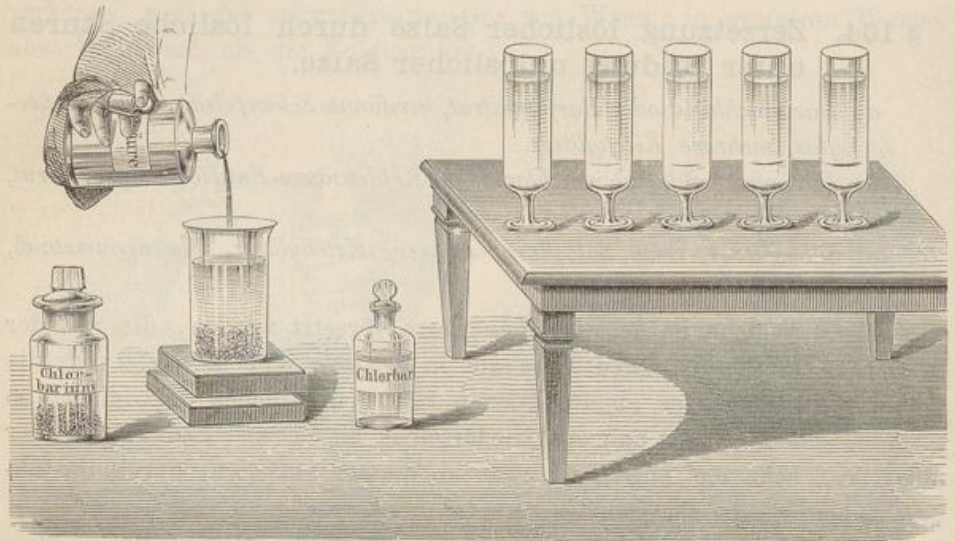


Fig. 737.

Fig. 738.

Fällung von Chlorbarium durch Schwefelsäure. Unlöslichkeit des Bariumsulfats.

man 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure (66°B.), welche 18,2 g wiegen, auf 100 ccm verdünnt (erste Lösung) und in derselben Weise behandelt wie die Chlorbariumlösung.

b) Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorbarium oder Bariumnitratlösung und von Phosphorsäure auf Chlorbariumlösung und andere Salze. Leitet man Kohlensäure in eine konzentrierte Lösung von Chlorbarium oder Bariumnitrat, so geht jene unverändert hindurch, ohne einen Niederschlag zu erzeugen; die Flüssigkeit bleibt klar. Denn obwohl das Bariumcarbonat, welches sich bilden könnte, in Wasser unlöslich ist, so kann es doch neben freier Salzsäure, die sich bei seiner Entstehung ausscheiden würde, nicht bestehen, sondern würde rückwärts durch jene ersetzt werden. (Kohlensäure ist schwächer als

Salzsäure, Kohlensäure vermag gelöste Chloride und Nitrate, sowie auch Sulfate und andere Salze stärkerer Säuren nicht zu zersetzen.) — Versetzt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Chlorbarium mit einer geringen Menge gelöster Phosphorsäure, so entsteht ein weißer Niederschlag von basischem Bariumphosphat (Ba_2HPO_3), welches in Salzsäure schwer löslich ist, also neben der abgeschiedenen freien Salzsäure bestehen kann. Setzt man aber einen großen Überschuss von Phosphor-

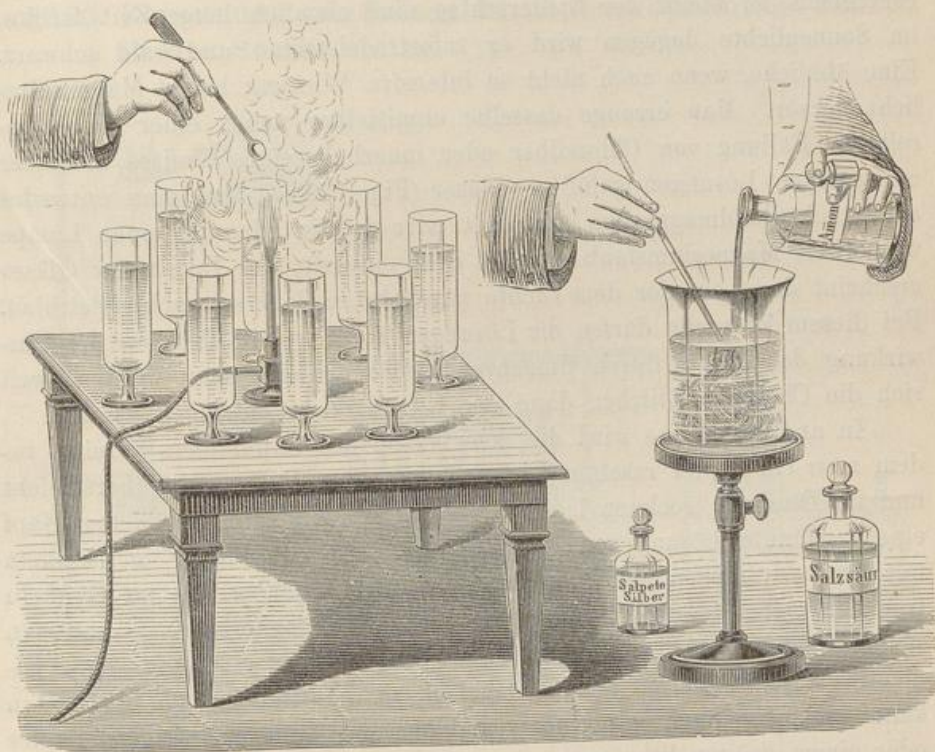


Fig. 739.

Fig. 740.

Schwärzung von Chlorsilber. Auflösung und Wiederfällung von Chlorsilber.

säure hinzu, so wird die Flüssigkeit wieder klar, weil das nun entstehende saure Salz (BaH_2PO_3) leicht löslich ist. Ähnlich verhalten sich die Lösungen von Chlorcalcium, Chlorstrontium, Eisenchlorid und Bleinitrat. Dagegen entsteht in den Lösungen von Kupfervitriol, Alaun, Manganchlorür, Mangansulfat, Kobalt- und Nickelnitrat auch bei Zusatz von wenig Phosphorsäure kein Niederschlag.

c) Zersetzung von Silbersalzen durch Salzsäure. Eine verdünnte Lösung von Silbernitrat giebt schon nach Zusatz weniger Tropfen

Salzsäure einen deutlich sichtbaren Niederschlag von weißem Chlorsilber. Die hohe Empfindlichkeit dieser Reaktion (Nachweis von Silber durch Salzsäure und umgekehrt) läßt sich auf dieselbe Weise zeigen, wie die unter a) beschriebene. Der Versuch kann außerdem dazu dienen, andere interessante Eigenschaften des Chlorsilbers zu demonstrieren, seine Schwärzung im Lichte und seine Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit.

Wird die Fällung des Chlorsilbers im zerstreuten Tageslicht vorgenommen, so bleibt der Niederschlag eine ziemlich lange Zeit farblos, im Sonnenlichte dagegen wird er sofort violettblau und bald schwarz. Eine ähnliche, wenn auch nicht so intensive Wirkung bringt Magnesiumlicht hervor. Man erzeuge dasselbe unmittelbar neben einer frisch bereiteten Fällung von Chlorsilber oder innerhalb eines Kreises mehrerer mit solchen Lösungen gefüllter Gläser (Fig. 739), indem man entweder ein Stück Bandmagnesium anbrennt oder in die Flamme einer Lampe wiederholt Magnesiumstaub einbläst oder einwirft; der Inhalt der Gläser erscheint dann auf der dem Lichte zugekehrten Seite schwach violettblau. Bei diesem Versuche dürfen die Lösungen nicht unmittelbar vor der Einwirkung des Lichts durch Umrühren in Bewegung gesetzt werden, weil sich die Chlorsilberteilchen dann der Lichtwirkung entziehen würden.

In anderer Weise wird die Schwärzung des Chlorsilbers gezeigt, indem man ein Papier rasch mit einer Lösung von Höllenstein überstreicht und im Dunkeln trocknen läßt. Dann gießt man in einen flachen Napf eine verdünnte Lösung von Chlornatrium, läßt das Papier im Dunkeln mit der bestrichenen Seite darauf schwimmen und abermals im Dunkeln trocknen. (Man kann sich die Mühe der Darstellung ersparen, wenn man sich des jetzt überall käuflichen Chlorsilberpapiers der Photographen bedient.) Wird es hierauf ins Licht gelegt, so schwärzt es sich bald. Man kann es zuvor auch mit einer Schablone aus undurchsichtigem Papier oder einem geölten lithographischen oder Kupferdruck bedecken, wo dann die den ausgeschnittenen Teilen, bezw. den Lichtern entsprechenden Stellen geschwärzt werden (negative Bilder; Anwendung in der Photographie). Um die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak zur Anschauung zu bringen, erzeugt man in einem großen Becherglase (11 oder 12) innerhalb einer stark verdünnten Silbernitratlösung durch Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag und rührt unmittelbar danach Ammoniakflüssigkeit ein, worauf der Niederschlag augenblicklich verschwindet. Um die Erscheinung recht deutlich zu machen, schichtet man auf die Flüssigkeit, innerhalb welcher der weiße Niederschlag suspendiert ist, eine etwa 1 cm hohe Schicht Ammoniak und versetzt mittels eines Glasstabs die ganze Flüssigkeit vorsichtig in eine langsame Drehung. Der Niederschlag wirbelt

im Zentrum der Drehung empor und verschwindet oben im Ammoniak, so daß die Flüssigkeit von oben her langsam klar wird. Bei stärkerer Drehung werden auch die tieferen Teile in die leichtere Ammoniakmischung hinaufgezogen und verschwinden hier ebenso präcis, bis der Inhalt des ganzen Glases klar geworden ist (Fig. 740). Die Erscheinung läßt sich durch Zusatz von Salzsäure und abermaliges Versetzen mit Ammoniak mehrmals wiederholen.

§ 165. Zersetzung von Salzen durch feuerbeständige Säuren in der Schmelzhitze.

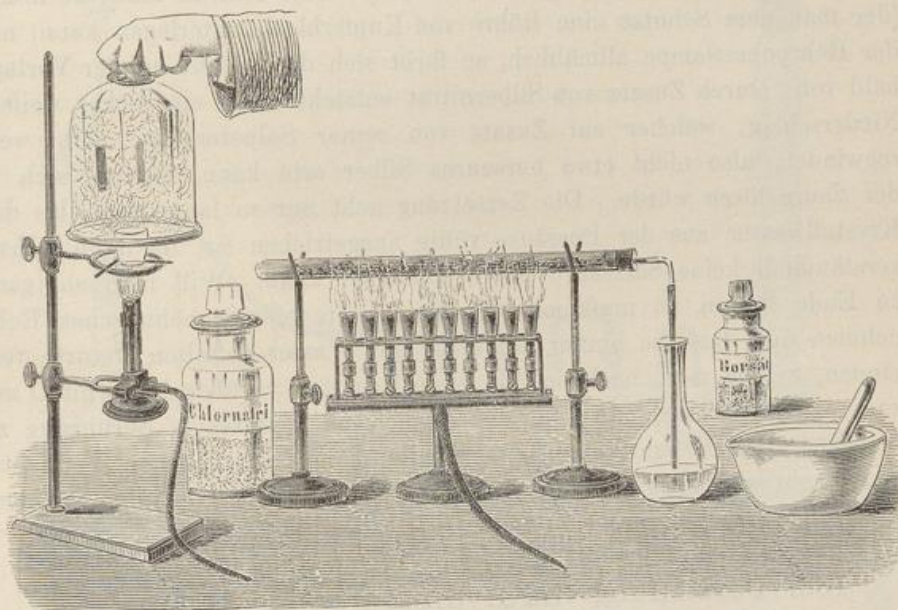


Fig. 741.

Fig. 742.

Zersetzung von Kochsalz durch Borsäure.

Ein Platintiegel, eine Glasglocke; ein böhmisches Rohr mit Gasableitungsvorrichtung. Chlornatrium, krystallisierte Borsäure, Ammoniak.

Borsäure, welche in wässriger Lösung durch Salzsäure leicht aus ihren Verbindungen ausgeschieden wird (s. oben Zersetzung von Borax durch Salzsäure, S. 576), vermag umgekehrt in der Schmelzhitze (und bei Gegenwart von Wasser) Chloride zu zersetzen.

Zersetzung von Chlornatrium durch Borsäure in der Schmelzhitze. Man mische in einem Mörser etwa gleiche Volume fein zerriebenes Kochsalz mit fein zerriebener reiner (s. oben S. 578) krystalli-

sierter Borsäure und erhitzte einen Teil des Gemenges in einem Platintiegel anfangs schwach, dann stärker. Die wässerigen Dämpfe, welche entweichen, sind stark sauer, was man erkennt, wenn man eine mit Ammoniak ausgeschwenkte Glasglocke, in welche man einige Streifen blaues Lackmuspapier geklebt hat, darüber hält (Fig. 741). Das Innere der Glasglocke erfüllt sich mit dickem Rauche, und das Lackmuspapier wird deutlich rot. Will man den Versuch in größerem Maßstabe ausführen, so bringt man eine reichliche Quantität des gepulverten Salzgemenges in eine hinten zugeschmolzene böhmische Röhre und senkt das mit derselben verbundene Gasableitungsrohr in kaltes Wasser, welches durch Lackmus stark blau gefärbt ist (Fig. 742). Erhitzt man die Röhre (der man zum Schutze eine Röhre von Kupferblech unterlegen kann) mit der Röhrenheizlampe allmählich, so färbt sich das Wasser in der Vorlage bald rot. Durch Zusatz von Silbernitrat entsteht darin ein dicker weißer Niederschlag, welcher auf Zusatz von reiner Salpetersäure nicht verschwindet, also nicht etwa borsaures Silber sein kann, welches sich in der Säure lösen würde. Die Zersetzung geht nur so lange fort, bis das Krystallwasser aus der Borsäure völlig ausgetrieben ist, da dann selbstverständlich keine Salzsäure mehr entstehen kann. Will man sie ganz zu Ende führen, so muß man ein beiderseits offenes böhmisches Rohr nehmen und dasselbe hinten mit einer mit Wasser gefüllten Retorte verbinden, welche man, nachdem die erste Reaktion vorüber ist, erhitzt, um von neuem Wasserdämpfe mit der schmelzenden Masse in Berührung zu bringen. Bei diesem Versuche sind alle früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu beachten, welche nötig sind, um das Glasrohr vor dem Zerspringen zu bewahren.

§ 166. Darstellung von Hydrosäuren aus Haloidsalzen.

- a) Ein Ballon von 1—2 l Inhalt mit Gasableitung und Sicherheitsrohr. Ein Apparat zur Absorption des Salzsäuregases. Chlornatrium, konzentrierte Schwefelsäure.
 - b) Eine flache eiserne Schale, ein niedriges cylindrisches Gefäß aus Blei, eine Bleiretorte zur Entwicklung von Flußsäure, eine dazu passende eiserne Schale, eine Guttaperchaflasche. Gepulverter Flußspat, konzentrierte Schwefelsäure.
 - c) Ein kleiner Gasentwicklungskolben mit Sicherheitsrohr, damit verbunden eine Röhre mit amorphem Phosphor; Bromkalium, Schwefelsäure.
- a) Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz. Wird Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so entweicht unter starkem Aufschäumen gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Um die fabrikmäßige

Gewinnung derselben nach dem LEBLANC'schen Verfahren im kleinen zu veranschaulichen, benutzt man den in Figur 743 abgebildeten Apparat. Die große Gasentwicklungflasche entspricht dem Sulfatofen, in welchem das Gemenge von Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt wird. Das entweichende Gas passiert eine Reihe von zweihalsigen WOLFFE'schen Flaschen,

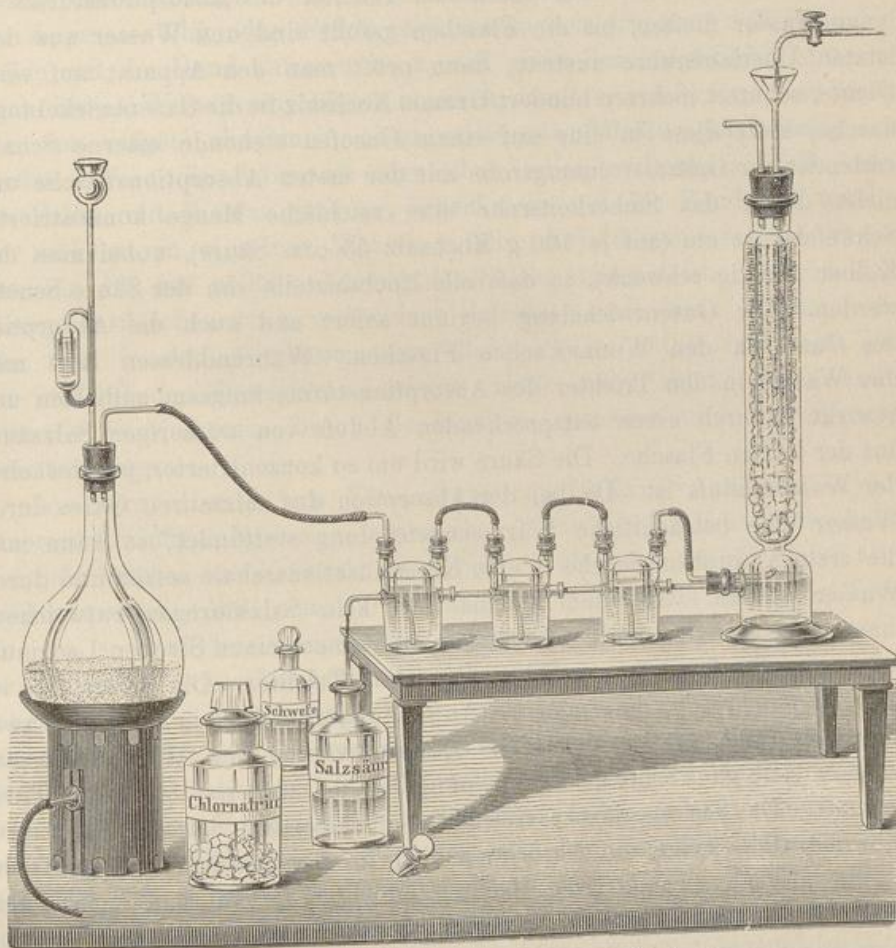


Fig. 743. Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz.

deren Hälse durch Kautschukschläuche so miteinander verbunden sind, daß die Gaseinleitungs- und Gasableitungsröhren dicht unter dem Korke endigen. Von dem Halse der letzten Flasche tritt das Gas in den Absorptionsturm, welcher mit Bimssteinstücken gefüllt und oben mit einem Trichter versehen ist, durch den man Wasser zufliessen läßt. Die Flaschen sind außerdem untereinander und mit dem Absorptionsturme noch durch Überlaufrohren verbunden, durch welche das Wasser aus der einen in die

andere fließen kann. Diese sind im Innern der Flaschen so umgebogen, daß sie bis auf den Boden reichen. Es kann also nur solche Flüssigkeit, welche sich am Boden angesammelt hat, aus der einen Flasche in die andere überfließen. Soll der Versuch beginnen, so setzt man zuerst die Flaschen und den Absorptionsturm zusammen, verbindet die Hälse mit Gummischläuchen und läßt durch den Trichter des Absorptionsturms so lange Wasser fließen, bis die Flaschen gefüllt sind und Wasser aus dem letzten Überlaufrohr austritt; dann prüft man den Apparat auf seine Dichte, schüttet mehrere hundert Gramm Kochsalz in die Gasentwickelungsflasche, setzt diese in eine auf einem Gasofen stehende eiserne Schale, verbindet ihr Gasausströmungsrohr mit der ersten Absorptionsflasche und gießt durch das Sicherheitsrohr eine reichliche Menge konzentrierter Schwefelsäure ein (auf je 100 g Kochsalz 55 ccm Säure), wobei man den Kolben tüchtig schwenkt, so daß alle Kochsalzteile von der Säure benetzt werden. Die Gasentwicklung beginnt sofort und auch die Absorption des Gases in den WOLFFE'schen Flaschen. Währenddessen läßt man das Wasser in den Trichter des Absorptionsturms langsam zufließen und bewirkt dadurch einen entsprechenden Abfluß von wässriger Salzsäure aus der letzten Flasche. Die Säure wird um so konzentrierter, je schwächer der Wasserzufluß ist. Da bei der Absorption des salzsauren Gases durch Wasser eine beträchtliche Wärmeentwicklung stattfindet, so kann man die erste Absorptionsflasche in eine Krystallisationsschale setzen und durch Wasser kühlen. Aus dem Turme darf kein Salzsäuregas entweichen; man steckt deshalb, um dies beurteilen zu können, einen Streifen Lackmuspapier in das Ausströmungsrohr neben dem Trichter. Die Absorption ist übrigens so kräftig, daß man bei Anwendung von drei, ja selbst von zwei Flaschen und bei sehr lebhafter Gasentwicklung den Wasserhahn auf längere Zeit ganz schließen kann, ohne daß Salzsäuregas bis in den Turm gelangt. Da das spezifische Gewicht der wässrigen Salzsäure mit ihrer Konzentration steigt, die Absorption aber in den Flaschen von der Oberfläche ausgeht, so sinken die obersten Schichten fortwährend nach unten, und die konzentrierte Säure sammelt sich demnach am Boden an; von hier aus fließt sie durch das gekrümmte Abflußrohr in die andere Flasche über. Jede vordere Flasche empfängt also von der hinter ihr stehenden nur die konzentrierteste Säure, und das Gas kommt immer mit frischen, weniger konzentrierten Schichten in Berührung. Wenn die Entwicklung in dem Kolben träge zu werden beginnt, so erwärmt man durch Anzünden der Lampe und mischt übrigens durch zeitweiliges Umschwenken des Ballons den Inhalt gut durcheinander, damit sich am Boden keine feste Salzmasse ansetzen kann. 300—400 g Kochsalz lassen sich, wenn der Apparat vorher zusammengesetzt war, im Laufe einer Stunde vollständig

zersetzen. Um den Schülern einen Begriff von der Menge des hierbei entwickelten Gases und zugleich von der Promptheit der Absorption zu geben, ziehe man, während der Zersetzungsprozesses im besten Gange ist, den Kautschukschlauch für einen Moment von der ersten Absorptionsflasche ab, worauf sich sofort eine große, weithin sichtbare Wolke von Salzsäurenebeln zeigt. Nach der Beendigung des Versuchs lasse man den Apparat völlig oder doch wenigstens so weit erkalten, daß man den Ballon mit der Hand anfassen kann, und gieße durch das Sicherheitsrohr rasch kaltes Wasser ein, bis er ziemlich damit angefüllt ist; dann kann man den Stöpsel abnehmen, ohne weiter von Salzsäuregas belästigt zu werden. War die Salzmasse inzwischen schon erstarrt, so fülle man den Ballon mit Wasser ganz an, bedecke ihn mit der Hand und tauche ihn verkehrt in eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale, worin man ihn bis zur völligen Lösung des Salzes stehen läßt. Die in den Absorptionsflaschen noch vorhandene Salzsäure wird durch Wasser, welches man in den Absorptionsturm fließen läßt, völlig verdrängt, bis die auslaufende Flüssigkeit Lackmus nicht mehr rötet. Dann kann man alle Verbindungen lösen, die Flaschen entleeren und den Apparat beiseite setzen.

b) Darstellung von Fluorwasserstoffsäure aus Flußspat. Fluorwasserstoffgas läßt sich in derselben Weise aus Flußspat entwickeln, wie Salzsäuregas aus Kochsalz, doch müssen alle Glasgefäße hierbei vermieden werden. Will man nur die ätzende Wirkung des Gases auf Glas darthun, so genügt es, einige Löffel gepulverten Flußspat in einer eisernen Schale mittels eines Holzstabes mit Schwefelsäure zusammenzurühren, die Schale auf einer Lampe gelinde zu erwärmen und mit einer Glasplatte zu bedecken (Fig. 744). Besser aber ist es, sich hierzu eines starkwandigen Bleigefäßes zu bedienen (Fig. 745), welches bei gelinder Wärme von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Man drehe deshalb die Flamme der Lampe möglichst ein. Will man Figuren oder Schriftzüge in die Glasplatte ätzen, so stellt man sich einen Ätzgrund durch Zusammenschmelzen gleicher Teile Wachs und Asphalt her, welchen man nach dem Erkalten pulvert, verteilt mittels eines Siebs das Pulver gleichmäßig auf der Glasplatte, legt diese horizontal auf ein Eisenblech und erwärmt letzteres von unten her gelinde, bis der Ätzgrund zu einem gleichmäßigen Überzug zusammengeschmolzen ist. Nach dem Erkalten radiert man mittels eines Metallstifts eine Zeichnung ein und befreit die Züge derselben mittels eines trockenen Pinsels von allem anhaftenden Pulver. Die so präparierte Platte legt man mit dem Ätzgrunde nach unten auf das Bleigefäß; damit aber der schmelzende Ätzgrund nicht an dem Metall anlebe, schneidet man aus dünner Pappe einen Ring, welchen man

zwischen Metall und Glasplatte legt. Nach einer Viertelstunde kann man die Ätzung als vollendet betrachten. Die Lampe wird dann verlöscht, die Glasplatte abgenommen und das Bleigefäß rasch mit einer bereit gehaltenen Pappscheibe bedeckt und erkalten gelassen. Den Ätzgrund entfernt man durch Übergießen der Glasplatte in einem flachen Porzellannapf mit Terpentinöl und Abwischen mit Baumwolle; zuletzt reinigt man sie mit Alkohol.

Um wässrige Flußsäure darzustellen, muß man die entweichenden Gase in Wasser leiten, welches in einer Guttaperchaflasche enthalten ist. Das Entwicklungsgefäß ist hier eine mit einem gut aufsitzenden, aber abnehmbaren Helm versehene Retorte aus Blei (Fig. 746); das mit dem

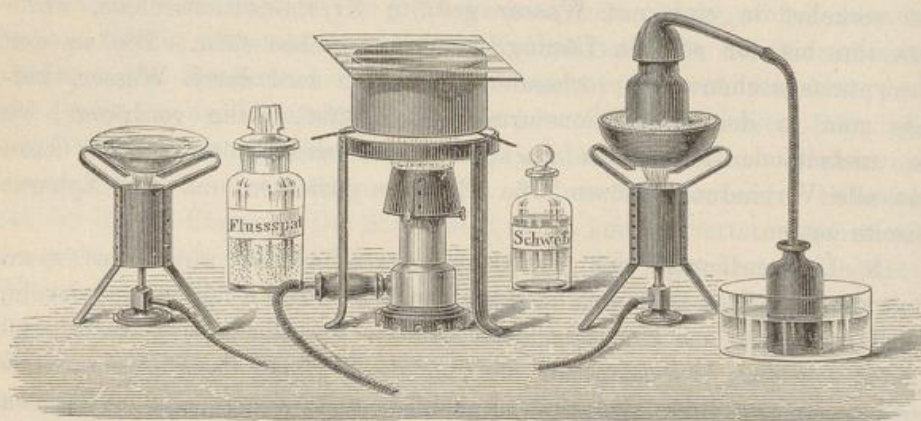


Fig. 744.

Fig. 745.

Fig. 746.

Darstellung und Wirkung der Flußsäure.

Ende des Helmhalses verbundene Rohr ist ebenfalls aus Blei. Die Retorte wird, nachdem sie mit einem dünnen Brei aus Flußspat und Schwefelsäure gefüllt ist, in einem Sandbade erwärmt.

Um die rückständigen Salzmassen aus den Bleigefäßen bequem entfernen zu können, darf man sie nicht völlig erkalten, auf keinen Fall aber längere Zeit stehen lassen, da der entstehende Gips zu einer sehr widerstandsfähigen Masse erhärtet. Man entferne daher (unter dem Abzuge) den größten Teil der noch warmen Masse mit einem Stücke Holz aus dem Gefäße, übergieße den Rest mit Wasser und kratze ihn überall los.

c) Darstellung von Bromwasserstoffsäure aus Bromkalium. In einem kleinen Gasentwicklungskolben mit Sicherheits- und Gasableitungsrohr bringt man festes Bromkalium, setzt den Stöpsel auf und

verbindet die Gasableitungsröhre mit einem etwa 10 cm weiten und 30 cm langen Glasrohr, in welchem eine Schicht etwas angefeuchteten amorphen Phosphors locker aufgeschüttet ist. Das andere Ende dieses Rohrs wird mit einem Gasableitungsrohr verbunden, welches bis auf den Boden eines offenen, oben mit einer ausgeschnittenen Glasplatte bedeckten Fußcylinders reicht. Das den amorphen Phosphor enthaltene Glasrohr wird dabei in horizontaler Lage durch zwei Röhrenträger getragen. Nun gießt man durch das Trichterrohr ein Gemenge von 3 Volumen Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser langsam ein. Unter langsamem Aufbrausen entweicht der Jodwasserstoff, welcher durch Bromdämpfe gelblich gefärbt ist. Man unterstützt die Entwicklung später durch gelindes Erwärmen des Kolbens. Die Bromdämpfe werden durch den amorphen Phosphor zurückgehalten und das in den Cylinder eintretende Gas ist farblos. Sobald dieser gefüllt ist, was man an dem Auftreten von Nebeln an der oberen Mündung erkennt, entfernt man die zur Erhitzung dienende Lampe, zieht das Glasrohr aus dem Cylinder, bedeckt ihn mit der Glasplatte, taucht das Gasableitungsrohr in etwas Kalilauge zur Beseitigung der BrH -Dämpfe und gießt Wasser durch das Trichterrohr. Dann gießt man etwas Wasser in den mit Bromwasserstoff gefüllten Cylinder, läßt letzteren durch Schütteln absorbieren und zeigt die saure Reaktion der entstandenen Lösung.

§ 167. Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

- a) *Eine Platinschale, konzentrierte wässrige Fluorwasserstoffsäure, feinpulverige Kieselsäure.*
- b) *Eine Flasche von etwa 1 l Inhalt aus starkem grünen Glase, mit weiter Öffnung, ein dazu passendes Blechgefäß als Sandbad, ein weites Gasableitungsrohr, ein Glaskolben von etwa 2 l Inhalt, ein Colatorium nebst Tenakel, eine Filtriervorrichtung. Gepulverter Flußspat, weißer feinpulveriger Sand, konzentrierte Schwefelsäure.*

a) Darstellung von Fluorsilicium. Fluorsilicium entsteht durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure. Man gieße (unter dem Abzuge) etwas wässrige Flußsäure in eine Platinschale und rühre mit einem Holzspan etwas feinpulverige Kieselsäure, die man durch Zersetzen von Wasserglas durch Salzsäure erhalten hat (s. oben S. 575) ein. Die Kieselsäure löst sich darin auf oder setzt sich vielmehr damit um, indem Wasser und Fluorsilicium SiF_4 entstehen, welches als Gas entweicht. Erwärmt man den Inhalt der Schale, so läßt sich derselbe vollständig verflüchtigen, die Kieselsäure ist also ganz in die gasförmige Verbindung übergegangen.

- b) Einwirkung von Fluorsilicium auf Wasser. Tritt Fluor-

silicium mit überschüssigem Wasser zusammen, so setzt es sich damit unter Abscheidung von Kieselsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure um. Um eine grössere Menge der letzteren zu bereiten, stellt man das Fluorsilicium nicht durch Einwirkung von Kieselsäure auf wässrige Flußsäure dar, sondern bringt die beiden letzteren in statu nascendi zur Wirkung, indem man das zur Bereitung von Flußsäure dienende Schwefelsäureflußspatgemisch mit Sand mengt. Man kann sich hierzu einer starkwandigen Glasflasche bedienen (am besten aus grünem Glase), welche allerdings nur für einmaligen Gebrauch ausreicht, aber dafür auch aushält. Man schüttet in dieselbe höchstens $\frac{1}{6}$ ihres Inhalts gepulverten Flußspat und gießt

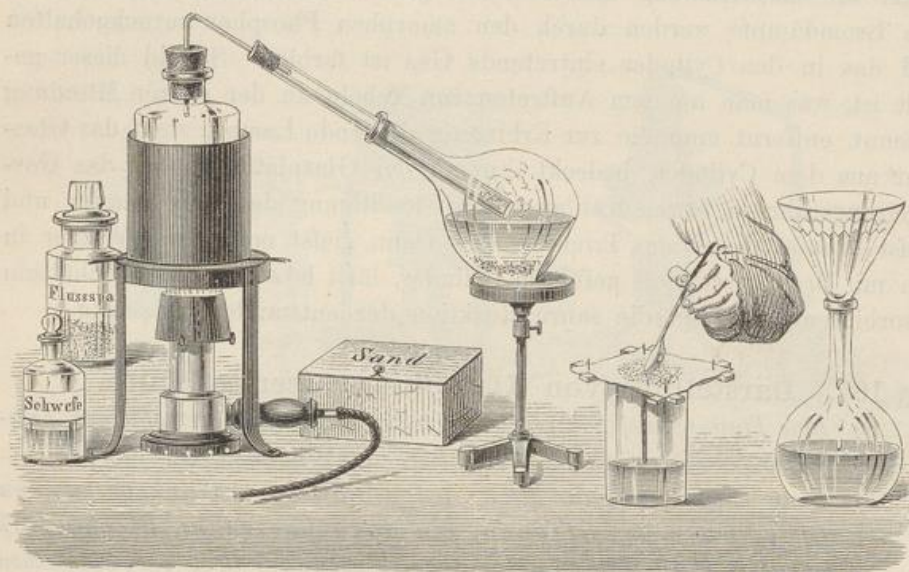


Fig. 747.

Fig. 748.

Fig. 749.

Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

so viel konzentrierte Schwefelsäure zu, daß beides einen dünnen Brei giebt. Dann schüttet man unter fortwährendem Schwenken trockenen, feinpulverigen Sand nach, bis das Ganze zu einem dicken, zähen Brei geworden ist. Für gute Mischung ist zu sorgen. Die Flasche wird hierauf in ein Blechgefäß, dessen Boden mit etwas Sand beschüttet ist, gesetzt und mit einem Korke verschlossen, in den man ein umgebogenes, 8 mm weites Gasableitungsrohr steckt. Dieses ist seinerseits mit einem weiteren Rohr verbunden, welches man in den Hals eines großen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Ballons so weit einsenkt, daß seine Öffnung die Wasseroberfläche eben berührt, dem Gas aber noch freien Austritt gestattet. Die Flasche wird in dem Blechgefäß mit trockenem Sand

umschüttet und durch eine Lampe mäsig erwärmt (Fig. 747). Die Entwicklung des Fluorsiliciumgases, welches das Glas nicht angreift, beginnt bald, was man sofort daran erkennt, daß sich die Oberfläche des Wassers in dem vorgelegten Kolben mit einer dünnen Haut von abgeschiedener Kieselsäure bedeckt. Die dabei entstehende Kieselfluorwasserstoffsäure löst sich in Wasser auf. Die Darstellung bedarf weiter keiner Vorsicht, als daß man von Zeit zu Zeit das Wasser im Ballon ein wenig bewegt, um die Kieselsäure zum Untersinken zu bringen und die Wasseroberfläche frei zu machen. Die Absorption ist so vollständig, daß kein Gas aus dem offenen Halse des Ballons entweicht. Das weite Ausströmungsröhr darf nicht in das Wasser eintauchen, weil es sich sonst leicht verstopfen würde. Nach Ablauf einer halben Stunde unterbricht man den Versuch, setzt das Blechgefäß mit der Gasentwickelungsflasche ins Freie oder unter den Abzug, gießt den Inhalt des Ballons nach gehörigem Umschütteln auf ein Kolatorium (Fig. 748), preßt nach dem Ablafen der Flüssigkeit die Kieselsäure aus dem Kolatorium aus (S. 173) und gießt die Flüssigkeit durch ein Papierfilter (Fig. 749), wodurch man eine klare Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure erhält, welche Lackmus deutlich rötet. Die Kieselsäure wäscht man noch einmal mit Wasser und trocknet sie durch gelindes Erhitzen. Sie kann zu weiterem Gebrauche aufbewahrt werden.

c) Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf gelöste Kaliumsalze. Die Kieselfluorwasserstoffsäure gehört zu den wenigen Säuren, welche ein in Wasser schwer und in verdünntem Alkohol unlösliches Kalisalz bilden, und pflegt deshalb zur Bestimmung des Kalis in der analytischen Chemie benutzt zu werden. Man löse einige Gramm Chlorkalium, Kaliumnitrat oder Kaliumsulfat in einem Becherglase in möglichst wenig Wasser, erwärme gelinde, setze eine angemessene Menge Kieselfluorwasserstoffsäure zu und verdünne die Lösung mit etwa dem gleichen Volum Alkohol. Innerhalb der Flüssigkeit scheidet sich bald ein aus irisierenden Blättchen bestehender Niederschlag ab, welcher sich zu Boden senkt und eine zarte krystallinische Masse bildet. Er besteht aus Kieselfluorkalium, und die in dem angewendeten Kalisalze vorhandene Säure bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Diese Reaktion gehört also in die Reihe derjenigen, bei denen durch Zusatz einer löslichen Säure zu einem löslichen Salze ein unlösliches Salz entsteht (Einwirkung von Schwefelsäure auf Bariumsalze, von Salzsäure auf Silbersalze, s. oben S. 581 und 583). Die Flüssigkeit kann von dem Niederschlage durch Dekantieren gut getrennt werden. Letzterer wird mit etwas Alkohol ausgewaschen und bildet nach dem Trocknen ein zartes Pulver.

IV. Wechselzeretzung der Salze.

Salze können sich sowohl in wässriger Lösung, als auch in der Schmelzhitze gegenseitig zersetzen, indem sie ihre Basen und Säuren austauschen. Im ersteren Falle wird der Verlauf der Zersetzung wesentlich durch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze bestimmt. Mischt man zwei Salzlösungen miteinander, so findet immer ein teilweiser Austausch statt, und die gemischte Lösung wird im allgemeinen vier Salze enthalten: die beiden angewandten und die aus ihnen durch Wechselzeretzung entstehenden. Bis zu welchem Verhältnis die Zersetzung, wenn alle vier Salze löslich sind, fortschreitet, hängt von den relativen Mengen derselben, sowie von den gegenseitigen Affinitäten ab. Beobachten läßt sich in diesem Falle der Vorgang nur, wenn bei der Wechselzeretzung zugleich ein Farbenwechsel eintritt, oder wenn eines der vier löslichen Salze schwer löslich und nicht genug Wasser vorhanden ist, um es in Lösung zu erhalten. Ein Teil dieses Salzes scheidet sich dann als Niederschlag aus, und zwar in um so größerer Menge, je konzentrierter die Lösungen sind. Doch giebt es hier eine gewisse Grenze, und eine vollständige Zersetzung findet in keinem Falle statt. Ist aber eines der vier möglichen Salze völlig unlöslich, so ist die Zersetzung vollständig, wenigstens für dasjenige Salz, welches nicht im Überschufs vorhanden ist. Werden beide Salze genau in äquivalenten Mengen gemischt, so hat man nach der Zersetzung wiederum zwei Salze: ein unlösliches und ein lösliches. Wendet man das eine aber im Überschufs an, so bleibt dieser mit dem löslichen Salze gemischt.

§ 168. Wechselzeretzung von Salzen in wässriger Lösung unter Bildung löslicher Salze.

- a) *Kupfervitriol, Chlornatrium.*
- b) *Natronsalpeter, Chlornatrium, Chlorbarium. — Ammoniumcarbonat, Chlornatrium. Ein Apparat zur Darstellung von Ammoniak-soda, ein Kohlensäure- und Ammoniakentwickelungsapparat.*

a) Wechselzeretzung bei ausreichendem Lösungsmittel. Eine konzentrierte Lösung von Kupfervitriol wird in einem Kelchglase mit überschüssiger, gleichfalls konzentrierter Lösung von Chlornatrium gemischt; die blaue Lösung färbt sich blaugrün infolge der teilweisen Umsetzung des Kupfersulfats in Kupferchlorid, wobei eine entsprechende Menge von Natriumsulfat entstanden sein muß. Es bleibt indes alles

gelöst, weil die neu entstandenen Salze eine genügende Menge von Wasser zur Lösung vorfinden.

b) Wechselerzsetzung bei nicht ausreichendem Lösungsmittel. Man löse in einem Becherglase Natronsalpeter in der gleichen Menge Wasser und rühre feingepulvertes Chorkalium löffelweise ein. Letzteres löst sich bald, und die Umsetzung erfolgt, wobei sich schon teilweise das entstandene Chlornatrium abscheidet. Durch Abdampfen der Lösung auf ein vermindertes Volum krystallisieren neue Mengen Chlornatrium aus. In der Flüssigkeit bleibt salpetersaures Kalium gelöst. Nach diesem Verfahren gewinnt man aus Chilisalpeter, Kalisalpeter

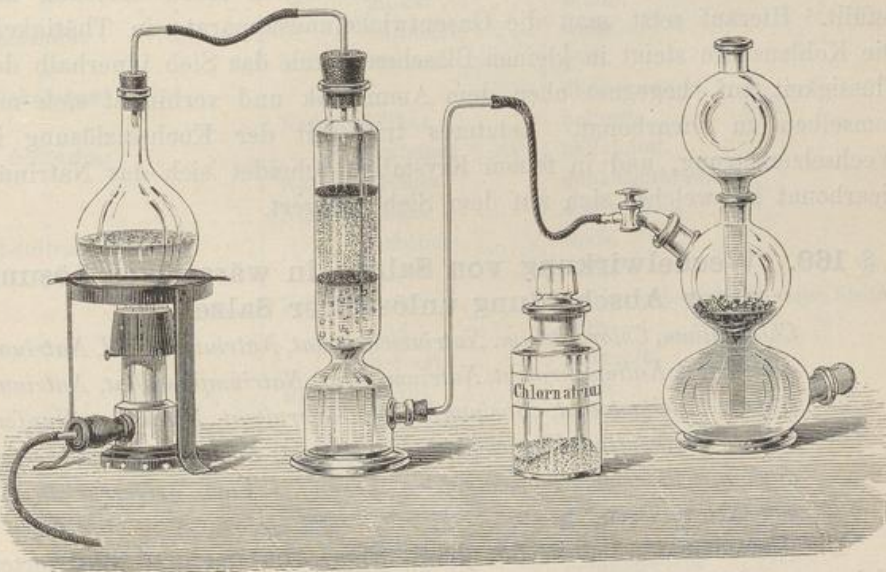


Fig. 750. Ammoniak-Soda-Prozess.

(Konversionssalpeter). Wird eine kalt gesättigte Chlorbariumlösung mit gesättigter Lösung von Natronsalpeter versetzt, so scheidet sich beim Schütteln Bariumnitrat als weißes Krystallpulver aus.

Chlornatrium setzt sich ferner mit saurem kohlensauren Ammon in saures kohlensaures Natron und Salmiak um. Man sättige eine konzentrierte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat mit Kohlensäure und vermische ein Volum der Lösung kalt mit einer kalt gesättigten Kochsalzlösung in einem Kolben, welchen man tüchtig schüttelt. Es scheiden sich bald reichliche Mengen von Natriumdicarbonat aus, welche sich am Boden des Kolbens ablagern. Sollte die Krystallisation nicht alsbald erfolgen, dann leitet man nochmals Kohlensäure in die gemischte Lösung ein. Diese Reaktion dient zur technischen Umsetzung von Kochsalz in

Natriumcarbonat (Ammoniaksodaprozess), doch läßt man hierbei nicht eine wässrige Lösung des Ammoniumcarbonats auf die des Kochsalzes einwirken, sondern leitet Kohlensäure und Ammoniak in letztere. Mit einem von E. J. HALLOCK* konstruierten Apparat, welcher in Figur 750 abgebildet ist, kann dieser Prozess gut veranschaulicht werden. In einen Absorptionsturm sind zwei oder drei kreisförmig geschnittene Drahtnetze eingeschoben, so daß sie den oberen Raum des Gefäßes in drei etwa gleiche Teile leiten. Der untere Tubulus des Turmes ist mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, der obere mit einem Kolben verbunden, in welchem Ammoniak (durch Erhitzen von Ammoniakflüssigkeit) entwickelt wird.** Der Turm wird mit einer kalt gesättigten Kochsalzlösung angefüllt. Hierauf setzt man die Gasentwicklungsapparate in Thätigkeit. Die Kohlensäure steigt in kleinen Bläschen durch das Sieb innerhalb der Flüssigkeit auf, begegnet oben dem Ammoniak und verbindet sich mit demselben zu Dicarbonat. Letzteres tritt mit der Kochsalzlösung in Wechselersetzung, und in feinen Krystallen scheidet sich das Natriumdicarbonat ab, welches sich auf dem Sieb ablagert.

§ 169. **Wechselwirkung von Salzen in wässriger Lösung unter Abscheidung unlöslicher Salze.**

Chlorkalium, Chlornatrium, Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumdicarbonat, Kaliumchromat, Natriumsulfat, Natriumphosphat, Natriumsilikat, Calciumnitrat, Bariumchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Kupfersulfat, Ferrosulfat, Eisenchlorid, Nickelnitrat, Kobaltnitrat, Zinksulfat, alle in wässriger konzentrierter Lösung. Eine größere Anzahl von Kelchgläsern.

Die Versuche werden in der durch Figur 709 (S. 562) illustrierten Weise ausgeführt. Man gießt in ein Kelchglas einige Kubikcentimeter von der Lösung des einen Salzes, setzt eine angemessene Menge destillierten Wassers hinzu und fällt durch das andere Salz, von dem man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Als Fällungsmittel benutze man stets die Alkalisalze.

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 10, S. 1955.

** Die Abbildung Figur 750 ist in einigen Punkten zu korrigieren. Zunächst ist es anzuraten, den Ammoniakentwicklungskolben mit einem Sicherheitsrohre zu versehen; ferner muß das durch den Kork geführte Gaseinleitungsrohr bis fast auf das oberste Drahtsieb reichen, und endlich muß auch der mittlere Apparat, in welchem die Umsetzung vorgeht, mit einem Sicherheitsrohre versehen werden, welches man durch eine zweite Durchbohrung des Korkes steckt. Es ist zweimal rechtwinklig umgebogen, und der äußere Schenkel geht senkrecht bis fast auf den Tisch. Man läßt ihn in einen Cylinder tauchen, welcher ebenfalls mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist.

Wenn man fällt	durch	so ist der Niederschlag
Calciumnitrat	Natriumcarbonat	weifs.
„	„ phosphat	weifs.
„	Kaliumchromat	hellgelb.
Bariumchlorid	Natriumcarbonat	weifs.
„	„ sulfat	weifs.
„	Kaliumchromat	hellgelb.
Ferrosulfat	Natriumcarbonat	weifslich, rasch grün und braun werdend.
„	Natriumphosphat	flockig weifslich.
Eisenchlorid	„ carbonat	hellschokoladenbraun.
„	„ silikat	braun.
Zinksulfat	„ carbonat	weifs.
„	Kaliumchromat	gelb.
Nickelnitrat	„ „	dunkelorange.
„	Natriumsilikat	hellgrün.
Kobaltnitrat	„ carbonat	hellviolett.
„	Kaliumchromat	dunkelrotbraun.
„	Natriumsilikat	schön blau.
Bleinitrat	„ carbonat	weifs.
„	„ chlorid	weifs.
„	Kaliumbromid	weifs, in heifsem Wasser löslich.
„	„ jodid	gelb.
„	„ chromat	hochgelb.
„	Natriumsilikat	weifs.
Kupfersulfat	„ carbonat	hellblau.
„	Kaliumchromat	gelbbraun.
„	„ silikat	hellblau.
Silbernitrat	Natriumcarbonat	weifs.
„	„ chlorid	weifs.
„	Kaliumbromid	gelblichweifs.
„	„ jodid	gelb.
„	„ chromat	rot.
Mercuronitrat	„ jodid	grün.
Quecksilberchlorid	„ jodid	ziegelrot.

Unter den durch diese Anordnung gegebenen Versuchsbedingungen verbindet sich also stets diejenige Base mit der Säure, mit welcher sie ein unlösliches Salz giebt, wobei die relative Stärke der Komponenten gar nicht in Betracht kommt. So verlässt z. B. die Schwefelsäure das Kali, zu dem sie doch eine auferordentlich grofse Affinität besitzt, um sich mit dem Baryt zu verbinden, wenn sie in der Lösung einem löslichen Barytsalze begegnet. Das Kali nimmt dann die mit dem Baryt verbundene Säure. Andererseits giebt das Chlorbarium sein Chlor ab, um in Bariumcarbonat überzugehen, wenn es einem löslichen kohlensauren Salze begegnet. Bei der Zersetzung von löslichen Salzen durch freie

Säuren (s. S. 570) war dies nicht so, indem hier nur dann Zersetzung eintritt, wenn die zugesetzte Säure stärker ist, als die in dem Salze enthaltene, gleichgültig, ob die neue Säure mit der Base des Salzes eine unlösliche Verbindung giebt oder nicht. So konnte z. B. Chlorbarium nicht durch freie Kohlensäure, Chlorcalcium nicht durch freie Phosphorsäure etc. zersetzt werden, weil die alte Säure, welche dabei hätte abgeschieden werden müssen, keine Base findet, mit der sie sich verbinden kann, also frei bleibt, und infolgedessen sogleich wieder in Aktivität treten, d. h. das gebildete Salz wieder zersetzen kann.

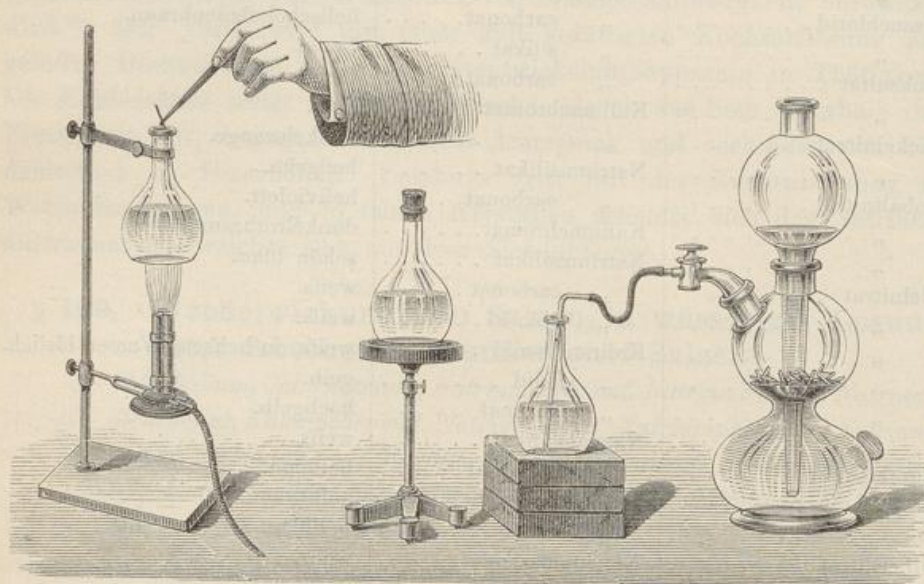


Fig. 751.

Fig. 752.

Fig. 753.

Bildung und Auflösung von Ferrocyanat.

Wendet man statt der alkalischen Carbonate Dicarbonat an, so entsteht bei mehreren Salzen in verdünnter Lösung kein Niederschlag. Man verdünne die Lösungen von Calciumchlorid und Ferrosulfat mit sehr viel Wasser und versetze die Mischung mit einer kalt (durch Reiben im Mörser) bereiteten Lösung von Natriumdicarbonat. In beiden Fällen entsteht kein Niederschlag. Läßt man sie aber an der Luft stehen oder erhitzt sie zum Kochen, so tritt die Fällung ein, weil die Kohlensäure des Dicarbonats entweicht; der Niederschlag des Eisensalzes, welcher anfangs schmutzig weiß ist, nimmt dabei eine braune Farbe an. Dies ist das Verhalten der natürlichen eisenhaltigen Mineralwässer, welche beim Schöpfen klar erscheinen, da sie durch überschüssige Kohlensäure gelöstes Ferrocyanat enthalten. Sobald jene entweicht, scheidet sich

das Carbonat, welches gleichfalls seine Kohlensäure verliert, ab und wird bald durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft zu braunem Eisenoxyd, welches sich zu Boden senkt.

Letzteres Verhalten wird durch folgende Versuche erläutert.

Einige Krystalle von zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol gut abgewaschenem Eisenvitriol werden in einer großen Menge siedenden, destillierten Wassers gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure und einigen Stücken weichen Eisendrahts versetzt und damit längere Zeit gekocht (Fig. 751). Hierauf verschließt man die Flasche und läßt sie erkalten (Fig. 752). Inzwischen bereitet man sich eine konzentrierte Lösung von Natriumdicarbonat durch Reiben des Salzes mit kaltem Wasser im Mörser und Abgießen der klaren Lösung (nicht erwärmen!). Von letzterer setzt man etwas mehr, als zur Zersetzung des Eisensalzes ausreichen würde, der in den Ballon enthaltenen kalten Lösung hinzu und schüttelt. Hierbei wird in der Regel, wenn die angewendete Eisenvitriolmenge nicht sehr gering war, ein Niederschlag entstehen. Man leitet nun noch eine Zeitlang Kohlensäure in den Ballon (Fig. 753) und filtriert in einen zuvor mit Kohlensäuregas gefüllten Ballon. Wenn das Filtrat hiernach etwas trübe erscheint, so läßt man es (wohl verschlossen) so lange stehen, bis es sich vollständig geklärt hat und farblos und durchsichtig geworden ist. Endlich erhitzt man einen Teil davon (die Hälfte) zum Sieden, worauf unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure aus der Flüssigkeit ein anfangs weißlicher, flockiger Niederschlag von Eisenoxydul sich ausscheidet, der aber rasch hellgrün, schmutziggrün, grünlich-braun und zuletzt braun wird, indem er sich in Eisenoxyd verwandelt. Die andere Hälfte des Filtrats läßt man in dem offenen Gefäße an der Luft stehen, wodurch dieselbe Umwandlung, aber langsam, bewirkt wird.

§ 170. Wechselersetzung zwischen unlöslichen oder schwer löslichen Salzen und gelösten.

Bleinitrat, Schwefelsäure, Kaliumcarbonat.

Man erzeugt durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von Bleinitrat einen Niederschlag von Bleisulfat, welchen man absetzen läßt und durch Dekantieren auswäscht. Dann gießt man eine konzentrierte Lösung von Natriumcarbonat darüber, kocht damit längere Zeit in einer Porzellanschale unter Ersatz des verdampfenden Wassers und filtriert. Der ausgewaschene Niederschlag löst sich jetzt in mäßig verdünnter Salpetersäure unter Aufbrausen (Entwicklung von Kohlensäure) leicht auf, während in dem Filtrate durch Zusatz von Chlorbarium das Vorhandensein einer reichlichen Menge von Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Diese Umsetzung des ersten Niederschlags

ist nur dadurch möglich, daß das Bleisulfat in heißem Wasser etwas löslich ist, das Bleicarbonat aber gar nicht. Sobald sich eine kleine Menge des ersteren in der kochenden Flüssigkeit gelöst hat, tritt sie sogleich mit dem in der Lösung enthaltenen Natriumcarbonat in Wechselwirkung unter Abscheidung von unlöslichem Bleicarbonat; eine neue Menge kann sich lösen, welche dieselbe Zersetzung erleidet, u. s. f.

§ 171. Wechselwirkung von Salzen in der Schmelzhitze.

Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Bariumsulfat, Schwefelsäure, Chlorbariumlösung; ein Platintiegel.

10 Gewichtsteile Natriumcarbonat mische man mit 13 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat in der Reibschale innig; beide Salze müssen wasserfrei sein (Fig. 754). Von diesem Gemenge mische man 4 Teile mit 1 Teil



Fig. 754.

Fig. 755.

Fig. 756.

Aufschließung von Bariumsulfat durch Kaliumnatriumcarbonat.

Bariumsulfat und setze es in einem bedeckten Platintiegel einer starken Glühhitze aus, bis alles geschmolzen ist, halte auch die Masse eine Zeitlang in geschmolzenem Zustande (Fig. 755). Hiernach läßt man den Tiegel erkalten, übergießt in einem Becherglase den Schmelzrückstand mit Wasser und erwärmt gelinde. Die Masse löst sich zum Teil in dem Wasser auf; doch bleibt ein feinpulveriger Rückstand ungelöst, welcher sich als Bodensatz ablagert (Fig. 756). Die klare Lösung wird abgossen und mit etwas Chlorbariumlösung versetzt. Die Bildung eines Niederschlags zeigt das Vorhandensein von Schwefelsäure darin an, welche offenbar nur aus dem Bariumsulfat stammen kann, also aus diesem Salze in eine lösliche Verbindung mit dem Alkali übergegangen ist. Der gut ausgewaschene Bodensatz wird in einem Becherglase mit Salzsäure übergossen, worin er sich unter Aufbrausen löst. Die salzsaure Lösung giebt

auf Zusatz von Schwefelsäure die Barytreaktion, demnach besteht der Niederschlag aus Bariumcarbonat. Es hat also vollständige Wechselerzersetzung der alkalischen Carbonate mit dem Bariumsulfat stattgefunden.

V. Mafsanalyse.

Da es bei dem theoretischen Unterricht in der anorganischen Chemie nur darauf ankommt, die Prinzipien der Mafsanalyse zu lehren und durch Versuche zu illustrieren, so wird man sich auf einige der wichtigsten Methoden beschränken können.

§ 172. Alkalimetrie und Acidimetrie.

Reine konzentrierte Schwefelsäure, reine krystallisierte Oxalsäure, Natriumhydrat.

Man gieße in einen geachteten Literkolben etwa 600 ccm destilliertes Wasser, fasse mittels der Pipette 26,6 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé., lasse dieselbe in das Wasser fließen, mische durch Umschütteln gut und lasse die Mischung völlig erkalten. Hierauf verdünnt man sie mit so viel Wasser, daß das Gesamtvolum 1 l beträgt. Die Lösung besitzt annähernd die Stärke der Normalschwefelsäure, welche in einem Liter 49 g H_2SO_4 ($=\frac{1}{2}$ Mol.) enthalten soll. Hiervon bereitet man sich eine Zehntelnormallösung, indem man 100 ccm davon auf 1 l verdünnt. — Um mit Hilfe dieser Normalsäure Normalnatronlösung herzustellen, löse man etwa 50 g reines Natriumhydrat in 800 ccm Wasser und lasse wiederum vollständig abkühlen. Jetzt bringe man 20 ccm Normalschwefelsäure in ein Becherglas, verdünne sie mit Wasser, setze einige Tropfen Lackmuslösung hinzu, fülle eine 50 Kubikcentimeterbürette mit der klaren Natronlösung bis zum Nullpunkt und lasse unter Umrühren daraus so lange zu der gefärbten Schwefelsäure fließen, bis die Farbe eben aus Rot in Violett übergeht (Fig. 757). Hierzu wird man, da die nach dem angegebenen Verhältnis bereitete Natronlösung im Vergleich mit der Normalschwefelsäure zu stark ist, weniger als 20, z. B. 13,3 ccm brauchen. Da nun beide Lösungen gleichwertig sein sollen, d. h. so, daß gleiche Volume derselben einander völlig neutralisieren, so wird man die Natronlösung in dem Verhältnis von 13,3:20 verdünnen müssen. Man bringt also $50 \times 13,3 = 665$ ccm von der Natronlauge in einen geachteten Literkolben und füllt ihn bis zur Marke mit destilliertem Wasser. Durch

einen Kontrollversuch wird sich zeigen, ob die Lösungen zu einander stimmen. Ist dies der Fall, so stelle man in der angegebenen Weise noch eine Zehntelnormalnatronlösung dar.

Will man Oxalsäure zur Titerstellung benutzen, so wägt man genau 63 g krystallisierte Oxalsäure, entsprechend $\frac{1}{2}$ Molekül $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ ab, löst sie im Literkolben und verdünnt bis zur Marke; diese Lösung hat denselben maßanalytischen Wert wie die Normalschwefelsäure. Eine jede von ihnen enthält in 1 Liter so viel Säure, als zur Neutralisierung von

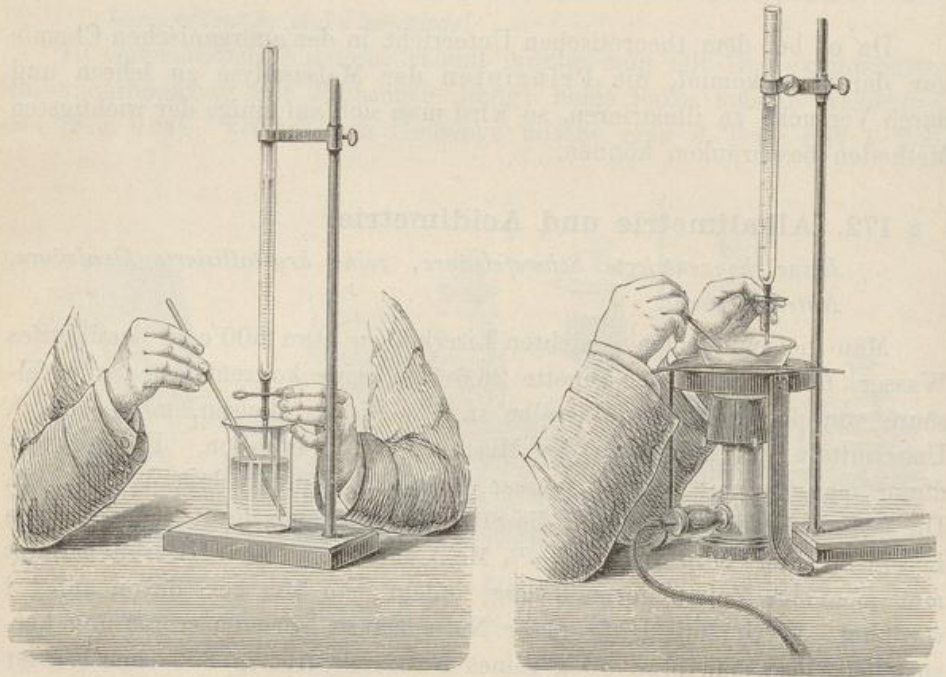


Fig. 757.

Titrieren.

Fig. 758.

$\frac{1}{2}K_2O$ oder $KaOH$ oder $\frac{1}{2}BaO$ etc. entspricht. Jeder Kubikcentimeter neutralisiert danach 0,047 g K_2O oder 0,056 g KOH oder 0,076 g BaO etc.

Um hiermit den Alkaligehalt einer Flüssigkeit zu messen, nimmt man von derselben mittels einer Vollpipette eine bestimmte Menge, z. B. 20 ccm heraus, läßt diese in ein Becherglas laufen, verdünnt mit einer entsprechenden Menge destillierten Wassers und färbt die Flüssigkeit mittels Zusatz einiger Tropfen Lackmüstinktur deutlich blau. Dann füllt man eine 100 Kubikcentimeterbürette mit Normalschwefelsäure oder Oxalsäure und eine 50 Kubikcentimeterbürette mit Zehntelnormalschwefelsäure oder -oxalsäure, setzt das Becherglas unter die erste Bürette und

läßt durch Öffnung des Quetschhahns so lange Säure einlaufen, bis die um den einfließenden Strahl entstehende Rötung der Flüssigkeit nicht mehr so rasch verschwindet. Dieses deutet an, daß die Flüssigkeit dem Neutralisationspunkt nahe ist. Man schiebt das Glas unter die Bürette *b*, welche die Zehntelnormalsäure enthält, und titriert bis zur Übergangsfarbe. Nehmen wir an, daß die erste Bürette bis zum Teilstrich 64,2, die zweite bis zu 32,7 ausgelaufen ist, so hat man im ganzen, da die letztere Menge 3,27 ccm Normalsäure entspricht, $64,2 - 32,7 = 31,5$ ccm Normalsäure verbraucht. Diese Zahl multipliziert man mit $0,047 = 1,4865$ und erhält hierdurch die absolute Menge K_2O , welche in 20 ccm der Alkalilösung enthalten ist; durch Multiplikation mit 5 erhält man 7,43 als den Prozentgehalt der Lösung. Soll der Alkaligehalt einer festen Substanz bestimmt werden, so wägt man eine bestimmte Menge, z. B. 5 g davon ab, löst diese in Wasser und verfährt ebenso. Die Berechnung ist die gleiche.

Soll der Gehalt einer sauren Flüssigkeit bestimmt werden, so titriert man mit Normal- oder Zehntelnormalnatronlauge. Von dieser ist 1 ccm gleichwertig mit 0,040 g SO_3 oder 0,049 g H_2SO_4 oder 0,0365 g HCl oder 0,063 HNO_3 etc., und mit Hilfe dieser Zahlen berechnet man das Resultat wie oben.

Auch kohlen saure Alkalien lassen sich mit Normalsäure titrieren. Soll z. B. der Gehalt einer käuflichen Pottasche bestimmt werden, so wägt man 5 g davon ab, löst in Wasser, färbt mit Lackmus und titriert. Da hierbei Kohlensäure frei wird, und diese auf die Farbe des Lackmus störend einwirken würde, so benutzt man zum Titrieren kein Becherglas, sondern eine Porzellanschale. Die Lösung des Salzes wird erwärmt, um die Kohlensäure zu verjagen (Fig. 758). Gesetzt, man habe 68,6 ccm Normalsäure und 13,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Säure, also im ganzen 69,94 ccm Normalsäure verbraucht, so ergibt sich, da 1 l derselben = $\frac{1}{2}K_2CO_3 = 69$ g ist, der Gehalt der angewandten 5 g roher Pottasche an reinem $K_2CO_3 = 0,069 \times 69,94 = 4,82$ g = 96,40 Prozent.

§ 173. Fällungsanalysen.

Reines Chlornatrium, Silbernitrat, Kaliumchromat.

Als Beispiel für die Fällungsanalysen mag die Bestimmung des Chlors mit Silberlösung oder umgekehrt des Silbers mittels Chlornatriumlösung dienen. Man bereitet Zehntelnormalsilberlösung durch Auflösen von 17,0 g krystallisierten Silbernitrats in Wasser und Verdünnung auf ein Liter. Hiermit stellt man eine Zehntel-Normalkochsalzlösung her, indem man 5,85 g Chlornatrium in 800 ccm Wasser löst und durch Titrieren das Verhältnis dieser Lösung zu jener feststellt, indem man

20 ccm Silberlösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man wird bei dem angenommenen Konzentrationsverhältnis der Lösung 13,7 ccm brauchen, daher muß dieselbe im Verhältnis von 13,7:20 verdünnt werden, d. h. man verdünnt 685 ccm auf 1000. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man hier durch das Aufhören der Fällung, deshalb muß man gegen das Ende nach jedem neuen Zusatz warten, bis sich die oberen Partien der Lösung geklärt haben, um die Wirkung beobachten zu können. Weit sicherer ist es, wenn man als Indikator einige Tropfen Kaliumchromat zusetzt. Dieses giebt mit Silbernitratlösung einen blutroten Niederschlag. Man titriert so lange, bis die blutrote Färbung eben verschwunden ist.

Will man umgekehrt in einer Flüssigkeit das gebundene Chlor bestimmen, so setzt man ebenfalls einige Tropfen Kaliumdichromat hinzu, welche die Lösung schwach gelblich färben, und titriert mit Silberlösung so lange, bis ein Tropfen die blutrote Färbung des Silberchromats eben hervorbringt.

VIERTES KAPITEL.

Zersetzung von Salzen bis herab zum Metall.

§ 174. Reduktion von Metallsalzlösungen durch Metalle.

Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat; Zinnchlorür; Bleiacetat, Kadmiunsulfat. Mehrere Streifen blankes Zinkblech und Kupferblech, in Stücke zerschnittener blanker Eisendraht. Quecksilber. Mehrere Kelchgläser. Zwei weite Cylindergläser.

a) Fällung von Kupfer, Quecksilber und Silber. Die genannten Metallsalze werden in Wasser gelöst, und zwar wendet man von dem Kupfersulfat ziemlich konzentrierte, von den beiden anderen Salzen verdünnte Lösungen an. Man stellt nebeneinander auf: zwei Gläser mit Kupfersulfat (Fig. 759), zwei Gläser mit Quecksilberchlorid (Fig. 760) und zwei Gläser mit Silbernitrat (Fig. 761). Dann bringt man in die erste Kupferlösung ein Zinkblech, in die zweite blanken, zerschnittenen Eisendraht, in die erste Quecksilberlösung Zink-, in die zweite Kupferblech, in die erste Silberlösung Kupferblech und in die zweite metallisches Quecksilber. Die Reaktion beginnt sogleich und ist besonders auffallend

sichtbar in der Kupferlösung. Sie vollendet sich aber erst innerhalb mehrerer Stunden, deshalb läßt man sie nach genauer Bezeichnung des Inhalts der Gläser bis zur nächsten Unterrichtsstunde stehen. Die Farben erscheinen dann in folgender Weise geändert: die erste Kupferlösung ist farblos (Zinkvitriol), die zweite blaß blaugrün (Eisenvitriol), die erste Quecksilberlösung grünlich (Eisenchlorid), die zweite Quecksilberlösung blau (Kupferchlorid, verdünnt), die erste Silberlösung blau (Kupfernitrat), die zweite farblos (Quecksilbernitrat). Das abgeschiedene Kupfer bildet ein dunkelrotes, lockeres Pulver, welches teilweise noch am Bleche haftet, zum größeren Teile aber am Boden des Glases liegt. Das abgeschiedene

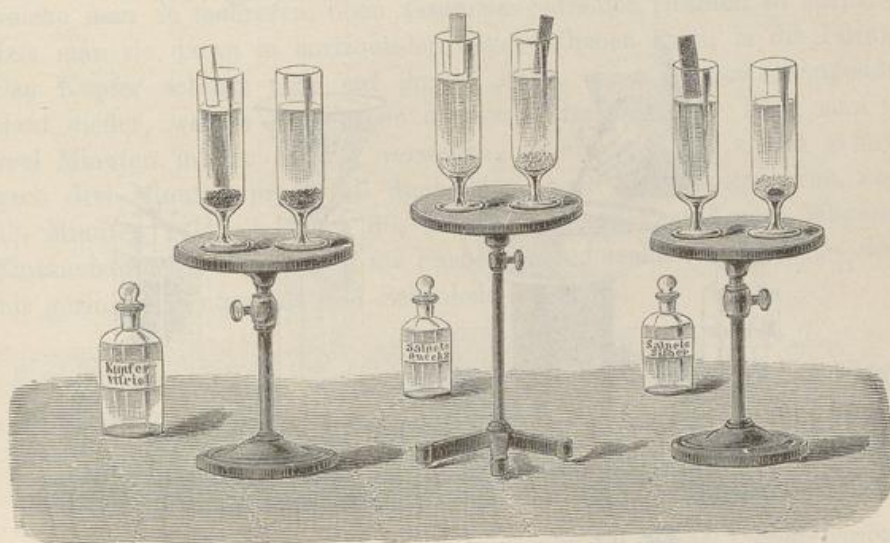


Fig. 759.

Fig. 760.

Fig. 761.

Zersetzung von Metallsalzlösungen durch Metalle.

Quecksilber hat sich mit den beiden Metallen zu Amalgam verbunden, die Oberflächen derselben erscheinen demnach, wenn man sie mit Baumwolle abreibt, weiß und glänzend. Auch das in der Silberlösung stehende Kupferblech ist mit einem anhaftenden blanken Überzuge von Silber bekleidet, und im letzten Glase, welches die mit Quecksilber versetzte Silberlösung enthielt, hat sich eine schöne, vielfach verästelte Bildung von langen, silberglänzenden Krystallnadeln gebildet, welche aus einer Legierung von Quecksilber und Silber bestehen (Dianenbaum). Es ist notwendig, das Glas vor jeder Erschütterung zu bewahren.

Schöne Metallbäume lassen sich noch aus Blei- und Zinnlösungen erhalten.

b) Bleibaum. Eine grössere Menge Bleiacetat wird in der Porzellanschale unter Erwärmen in destilliertem Wasser gelöst, so dass eine ziemlich stark verdünnte Lösung entsteht (Fig. 762). Diese filtriert man in ein hohes Cylinderglas (Fig. 763) und hängt nach dem Erkalten mittels eines Glasstabes ein Stück blankes, am Rande sägeförmig ausgeschnittenes Zinkblech hinein, worauf man den Apparat der völligen Ruhe überlässt. Die Abscheidung des Bleies auf der Zinkoberfläche beginnt sogleich, zuerst in Form eines grauen, schwammigen Überzugs, aus dem allmählich kleine Krystallblättchen herauswachsen. Nach 24 Stunden hat sich der grössere Teil des Glases mit einer baumartigen Vegetation erfüllt, die zum Teil aus centimeterlangen Blättchen besteht (Fig. 764).



Fig. 762.

Fig. 763.

Fig. 764.

Auflösung und Fällung von Bleizucker durch Zink.

c) Zinnbaum. Zur Erzeugung des Zinnbaums behandelt man Zinnchlorür in derselben Weise und hängt in die Lösung ebenfalls eine ausgezackte Zinkplatte.

d) Kadmiumbaum. Ein solcher entsteht durch Einhängung eines Zinkblechs in eine Lösung von Kadmiumsulfat.

e) Verzinnen von Kupferblech. Mit einer Zinnchlorürlösung lässt sich blankes Kupferblech mit einer anhaftenden glänzenden Zinnschicht überziehen, wenn man Zinnchlorür in Wasser löst, Natronlauge hinzusetzt, die Lösung in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und das Kupferblech mit einigen Blättchen Stanniol hineinlegt. Der Überzug beginnt sich schon nach wenigen Sekunden zu bilden, und erscheint nach dem Abwaschen des Metalls völlig blank.

§ 175. Überziehen von Zinkblech mit einer farbigen Kupferschicht.

Weinsaures Kupfer, Natriumhydrat, ein Stück blankes, bleifreies Zinkblech, eine Krystallisationsschale.

30 g lufttrockenes weinsaures Kupfer und 40 g Natriumhydrat werden in 480 ccm destilliertem Wasser gelöst. Man erhält eine tief blau gefärbte Lösung, welche man auf $+10^{\circ}$ C. abkühlt. Das Zinkblech wird mit stark verdünnter Salzsäure und Seesand blank geputzt, mit Wasser abgespült und mit reinem Fließpapier gut abgetrocknet. Die Lösung bringt man in eine Krystallisationsschale und taucht die Zinkplatte, welche man an mehreren, oben zusammengedrehten Drähten so aufhängt, daß man sie daran in horizontaler Lage aufheben kann, in die Lösung. Das Kupfer schlägt sich auf ihr in Form einer zusammenhängenden Haut nieder, welche die Farben dünner Blättchen zeigt. Läßt man sie zwei Minuten in der Lösung verweilen, so erscheint sie violett gefärbt, nach drei Minuten prachtvoll dunkelblau, nach $4\frac{1}{2}$ Minuten grün, nach $6\frac{1}{2}$ Minuten goldgelb, nach $8\frac{1}{2}$ Minuten purpurrot, und nach längerem Eintauchen wiederholen sich die Farben nach derselben Reihenfolge, doch mit geringerer Intensität und Schönheit (BÖTTGER).

§ 176. Reduktion edler Metalle aus ihrer Lösung durch organische Substanzen.

- a) *Silbernitrat, Traubenzucker, Ammoniakflüssigkeit, reines Ätznatron, Kandiszucker, reine Salpetersäure. Feingold, Aldehyd.*
 b) *Feingold, Königswasser, Natriumhydrat; Alkohol, Schwefelsäure, Braunstein; Rohrzucker, Salpetersäure.*

a) Reduktion der Silberlösung (Versilberung von Glas). Um die Einwirkung einer organischen Substanz auf Silberlösung zu zeigen, genügt es, eine Lösung von Silbernitrat mit einer Lösung von Traubenzucker, welche 1 Teil Zucker in 6—8 Teilen Wasser enthält, zu mischen, nachdem man jene zuvor zum Sieden erhitzt hat. Die Flüssigkeit trübt sich sofort, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Silber als feines Pulver am Boden des Gefäßes ab, wobei sich das Glas mit einem dünnen, gelblichweißen, metallisch glänzenden Überzuge bedeckt.

Die Herstellung von Lösungen zur Erzeugung von Silberspiegeln verlangt besondere Aufmerksamkeit, wenn der Überzug rein und glänzend werden soll. Es sind für diesen Zweck im Laufe der Zeit von verschiedenen Chemikern zahlreiche Vorschriften gegeben worden, von denen hier nur eine, welche leicht auszuführen ist und gute Resultate giebt,

erwähnt sein mag. Sie rührt von MARTIN* her und wird nach E. REICHARDT** in folgender Weise ausgeführt. Man bereitet:

1. eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 g Wasser;
2. Ammoniak von 0,984 spez. Gew.;
3. eine Lösung von 20 g Ätznatron (ganz rein) in 500 g Wasser;
4. eine Lösung von 25 g reinem Zucker in 20 ccm Wasser, welche man mit 1 ccm Salpetersäure 20 Minuten lang im Sieden erhält (Invertzucker).

Nach dem Erkalten fügt man zu der letzteren 50 ccm Alkohol von 89,6 Volumprozenten und so viel Wasser hinzu, daß die ganze Flüssigkeit 500 ccm beträgt. Von diesen Flüssigkeiten mischt man 12 ccm der Silberlösung mit 8 ccm Ammoniak und 20 ccm Natronlösung und verdünnt bis auf 100 ccm mit Wasser. Diese Mischung bleibt vor dem Gebrauche noch 24 Stunden stehen, kann jedoch dann, gut verschlossen, beliebig lange aufbewahrt werden. Zur Ausführung der Versilberung werden der letztgenannten Mischung noch $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{12}$ der Invertzuckerlösung zugefügt. Will man hiermit einen ebenen Gegenstand, z. B. eine Glasplatte, versilbern, so legt man in einen flachen Kasten von Glas oder Porzellan, welcher etwas größer als die Platte ist, zwei Stäbe von Glas, und auf diese, mit der zu versilbernden Fläche nach unten, die Glasplatte, deren Oberfläche vorher durch sorgfältiges Putzen mit verdünnter Kalilauge und Abspülen mit destilliertem Wasser wohl gereinigt war. Dann gießt man die eben mit der Zuckerlösung zusammengemischte Silberlösung in den Kasten, so daß die Flüssigkeit die untere Fläche der Glasplatte berührt und keine Luftblasen daran haften bleiben. Das Glas überzieht sich bald mit blankem Silber, dessen Dicke von der Dauer der Einwirkung abhängt. Durch nachträgliches Waschen, Trocknen und Überziehen mit einem Firnis giebt man dem Überzuge Dauer. — Sollen Hohlgefäße versilbert werden, so gießt man die Flüssigkeit ein und schüttelt.

Nach BÖTTGER*** verfährt man beim Versilbern von Glas folgendermaßen: Die Silberlösung wird hergestellt, indem man 4 g krystallisiertes reines Silbernitrat in einer Porzellanschale mit nicht zu starker Ammoniakflüssigkeit unter fortwährendem Umrühren übergießt, bis die anfangs sich trübende Lösung vollständig klar geworden ist. Dann mischt man 1 g fein zerriebenes Ammoniumsulfat hinzu und verdünnt das Ganze mit 350 g destilliertem Wasser. Diese Lösung läßt sich in einer Flasche mit Glasstöpselverschluss und im Dunkeln lange Zeit aufbewahren. —

* Poggendorff's *Annalen*, Bd. 120, S. 335. — *Chem. Centr.-Blatt* 1864, S. 272.

** *Dingler's Polytechnisches Journal*, Bd. 176, S. 141. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 784.

*** *Polytechnisches Notizblatt*, Bd. 39, S. 342. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 74.

Zur Reduktionsflüssigkeit nimmt man 1,2 g reinen Stärke- oder Traubenzucker und löst denselben in 350 g destilliertem Wasser; hierzu setzt man 3 g reines Kaliumhydrat. Diese Reduktionsflüssigkeit bereitet man immer nur in kleiner Menge kurz vor dem Gebrauche. Beim Versilbern verfährt man, wie oben angegeben.

Um die Versilberung zu schützen, wird sie auf der Rückseite mit einem Firnis überzogen, den man durch Auflösung von 1 Gew.-Teil Damarharz in 12 Gew.-Teilen Schwefeläther herstellt. Man trägt ihn mit einem Pinsel gleichmäßig auf.

b) Vergoldung von Glas. Zu diesem Zwecke bereitet man sich nach WERNICKE* drei Lösungen, welche man längere Zeit aufbewahren kann und zum Gebrauch nur in bestimmten Verhältnissen zu mischen hat: 1. Eine Lösung von Goldchlorid, welche in 120 ccm 1 g Gold enthält. Man löst 1 g Feingold in möglichst wenig Königswasser, verdampft im Sandbade die überschüssige Säure und verdünnt dann auf 120 ccm. Es ist hierbei nicht notwendig, das salzsäurehaltige Goldchlorid bis zur Bildung von Chlorür zu erhitzen, weil ein geringer Gehalt an Säure für die Bildung eines guten Spiegels nicht von Belang ist, dagegen muß diese Goldchloridlösung absolut frei von solchen Metallen sein, welche durch die Reduktionsflüssigkeit metallisch ausgeschieden werden, namentlich frei von Silber. — 2. Eine Natronlauge von 1,06 spez. Gew. — 3. Die Reduktionsflüssigkeit. Man mischt 50 g englische Schwefelsäure mit 40 g Alkohol und 35 g Wasser, destilliert nach Zusatz von 50 g feinem Braunsteinpulver im Sandbade bei gelinder Wärme und leitet die Dämpfe in eine mit 50 g kaltem Wasser gefüllte Flasche. Man destilliert so lange, bis sich das Volumen des vorgeschlagenen Wassers verdoppelt hat. Die erhaltene Flüssigkeit, welche Aldehyd und etwas Essig- und Ameisenäther enthält, versetzt man mit 100 ccm Alkohol und 10 g mittels Salpetersäure invertierten Rohrzuckers und ergänzt die Mischung durch Zusatz von destilliertem Wasser auf 500 ccm. Die Überführung des Zuckers in Invertzucker geschieht in der Weise, daß man 10 g gewöhnlichen Rohrzucker in 70 ccm Wasser löst, die Lösung mit 0,5 g Salpetersäure von 1,34 spez. Gewicht versetzt und eine Viertelstunde lang kocht. Zur Ausführung der Vergoldung mischt man 1 Teil der Natronlauge mit dem vierfachen Volumen der Goldlösung und fügt alsdann $\frac{1}{35}$ bis höchstens $\frac{1}{30}$ des Ganzen von der Reduktionsflüssigkeit hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald grün von ausgeschiedenem Gold. Man bringt sie in derselben Weise, wie bei der Versilberung beschrieben ist, mit der Glasplatte in Berührung. Bei mittlerer Zimmerwärme von

* Poggendorff's *Annalen*, Bd. 133, S. 183. — *Chem.Centr.-Blatt* 1868, S. 1053.
ARENDE, Technik. 3. Aufl.

15° beginnt sich der Spiegel nach 30 Minuten zu bilden, bei 45—50° viel früher.

Dieses Verfahren ist von BÖTTGER* vereinfacht worden, indem er die Reduktionsflüssigkeit durch Lösen von 2 g Stärkezucker in 24 ccm Wasser, 24 ccm 80 prozentigem Alkohol und 24 ccm käuflichem Aldehyd herstellt; doch läßt sich diese Lösung nicht gut länger als einen Tag aufbewahren.

§ 177. Reduktion von Metallsalzlösungen unter Mitwirkung des elektrischen Stroms.

Der galvanische Strom zersetzt die Lösungen der Metallsalze, indem er am negativen Pole (Kathode) die Metalle und am positiven (Anode) die Säure abscheidet, welche, wie durch frühere Versuche (§ 150) gezeigt wurde, in der Regel lösend auf das Metall der Anode einwirkt. Es ist deshalb passend, diese aus demjenigen Metall herzustellen, welches in der Lösung enthalten ist und aus dieser durch den Strom niedergeschlagen wird. Die Lösung behält dann die gleiche Konzentration. Der Strom darf nicht zu stark und nicht zu schwach sein. Im ersteren Falle erfolgt die Zersetzung zu schnell, das Metall lagert sich pulverig auf der Kathode ab und bildet einen unansehnlichen, wenig fest anhaftenden Überzug. Ist der Strom dagegen zu schwach, so nimmt die Zersetzung zu viel Zeit in Anspruch. Für Versuche im kleinen mit wenig Quadratcentimeter Kathodenfläche sind in der Regel zwei sogenannte RUMKORFF'sche Tauch-Elemente mit Chromsäuremischung (Fig. 765) ausreichend. Bei länger andauernden Versuchen im größeren Maßstabe wendet man ein größeres DANIELL'sches Element (Fig. 766) an, oder benutzt am besten einen Akkumulator, dessen Zellen man nach der Schaltungstabelle auf Seite 77 oder 78 alle nebeneinander verbindet, so daß die Spannung an den Polklemmen des galvanoplastischen Apparats nie die Höhe von 2 Volt erreichen kann. Die Stromstärke reguliert man durch den auf dem Tische neben dem Apparat einzuschaltenden Entladungsreostaten (S. 77), so daß die Stromdichte pro Quadratcentimeter etwa $\frac{1}{50}$ Ampère beträgt. Man arbeitet also z. B. bei einer Gesamtkathodenfläche von 100 qcm mit einer Stromstärke von 2 Ampère etc. Die metallischen Gegenstände, welche überzogen werden sollen, müssen, wenn man einen blanken Überzug erhalten will, an der Oberfläche poliert und glänzend sein, deshalb ist es am besten, neue, noch nicht gebrauchte Gegenstände zu nehmen, andernfalls wird der Überzug meist unansehnlich erscheinen. In jedem Falle muß aber eine sorgfältige Reinigung der Oberfläche vorausgehen. Neue Gegenstände werden zu diesem

* *Polytechnisches Notizblatt* 1868, S. 9. — *Chem. Centr.-Blatt* 1868, S. 1054.

Zwecke, nachdem sie mit dem zu ihrer Aufhängung bestimmten Drahte verbunden sind, in einer verdünnten Kalilösung einige Zeitlang gekocht, dann mit destilliertem Wasser ab gespült und, ohne mit den Fingern berührt zu werden, in die Lösung eingehängt. Will man ein älteres, schon gebrauchtes Stück aus Eisen, Kupfer oder einem anderen unedlen Metall überziehen, so erhitzt man es zuerst, um die anhaftenden Schmutzteile organischer Natur zu zerstören, wirft es noch heiß in mälsig verdünnte Schwefelsäure, läßt es einige Sekunden darin verweilen und wäscht es, wie vorher angegeben, mit Kali- oder Natronlauge und Wasser ab. Der galvanoplastische Apparat besteht aus einem tiefen, oben offenen Glasgefäls (Fig. 765 und 766), über welches zwei Stäbe von Messing gelegt sind, die man mit den Polen der galvanischen Batterie verbindet. Die Gegenstände werden mit dünnem ausgeglühten Kupferdraht umwunden

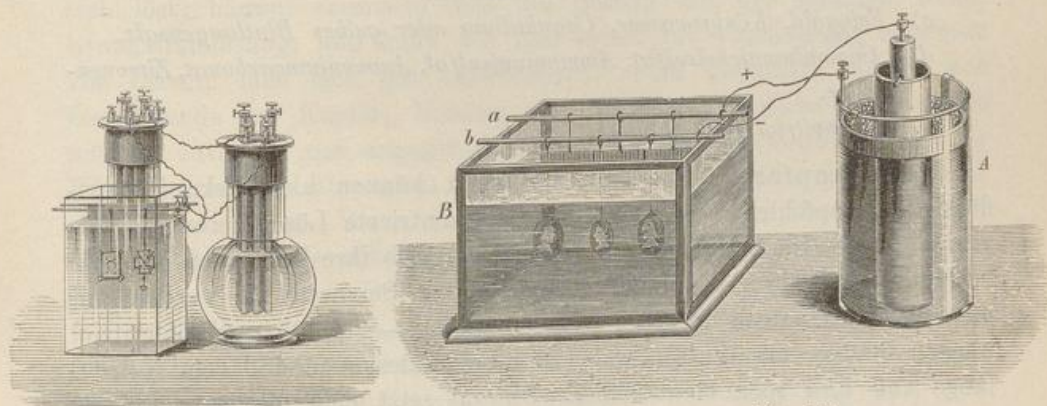


Fig. 765.

Galvanoplastik.

Fig. 766.

(vor dem Reinigen) und das Ende derselben hakenförmig umgebogen, so daß man sie leicht über die Messingstäbe hängen und jeden Augenblick wieder aus dem Bade herausnehmen kann, um das Stück zu besichtigen. Über den mit dem positiven Pol verbundenen Stab hängt man ein Metallblech als Anode, welches beim Verkupfern aus Kupfer, beim Vernickeln aus Nickel besteht. Beim Vergolden und Versilbern hängt man ein oder mehrere Stücke Platinblech ein, welches sich in dem Gold- und Silberbade nicht löst. Dasselbe wird sich daher mit der Zeit erschöpfen. Auf keinen Fall darf man ein unedles Metall als Anode nehmen, weil sich dasselbe in der Flüssigkeit lösen und den Gold- oder Silberüberzug verunreinigen würde. Wenn man durch die Versuche bloß zeigen will, daß überhaupt ein Niederschlag entsteht, so braucht der Gegenstand nur wenige Minuten nach geschlossenem Strome in der Flüssigkeit hängen zu bleiben. Soll aber ein dauerhafter Überzug er-

halten werden, der sich nicht gleich wieder abreiben läßt, so muß die Elektrolyse wenigstens eine Stunde lang oder noch länger fortgesetzt werden. Währenddessen wird der Gegenstand von Zeit zu Zeit an seinem Metalldrahte aus dem Bade genommen, mit Wasser abgespült und wenn nötig mit einer Bürste abgerieben, wobei er aber nicht mit dem Finger berührt werden darf.

Ein galvanoplastischer Apparat, eine galvanische Batterie mit konstantem Strome. Blank polierte Gegenstände aus Eisen, Messing und Neusilber. Ferner:

- a) Eine konzentrierte Lösung von Kupfervitriol, konzentrierte reine Schwefelsäure; oder krystallisierter Kupfervitriol, Seignettesalz (weinsaures Kalinatron), Chlornatrium, Cyankalium.
- b) Silbernitrat, Chlornatrium, Cyankalium.
- c) Feingold, Königswasser, Cyankalium oder gelbes Blutlaugensalz.
- d) Ammoniumnickelsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Zitronensäure.
- e) Eisenvitriol und Salmiak.

a) Verkupfern. Folgende Lösungen können als Verkupferungsflüssigkeit empfohlen werden: α) Eine konzentrierte Lösung von Kupfervitriol mit 6–7% Schwefelsäure versetzt, so daß ihre Dichte 18–20° Bé beträgt. — β) 35 g Kupfersulfat und 150 g Seignettesalz werden mit 40–50 g Ätznatron in 10 l Wasser gelöst. — γ) 35 g Kupfervitriol werden in 200 ccm Wasser und 173 g Seignettesalz in 480 ccm Natronlauge von 1,14 spez. Gew. gelöst. Hierauf setzt man die erste Lösung nach und nach zu der zweiten und verdünnt die Flüssigkeit auf etwa 1 l. Diese wird bis nahe zum Sieden erhitzt und so lange mit einer Auflösung von Traubenzucker versetzt, als noch eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul erfolgt. Dies sammelt man nach dem Dekantieren der darüberstehenden klaren Flüssigkeit auf einem Filter und übergießt es nach dem Auskochen mit so viel Cyankaliumlösung, daß es sich auflöst, und verdünnt das Ganze auf ein Liter.

Mit allen drei Lösungen erhält man gute Resultate, wenn man eiserne Gegenstände verkupfern will. Um auf galvanoplastischem Wege Abdrücke von Gegenständen zu nehmen, muß man von letzteren zuerst einen Gipsabguß oder einen Abdruck von in warmem Wasser erweichter Guttapercha oder einen Abguß in Wachs (Matrize) nehmen, welchen man dann als Kathode benutzt. Um den Abguß hierzu geeignet zu machen, muß er mit einem leitenden Überzuge versehen werden. Der Wachsabguß wird mit feinst geriebenem Graphitpulver eingepinselt. Der Gipsabguß wird nach dem völligen Erhärten durch Tränken mit geschmolzenem

Paraffin zuerst für Wasser undurchdringlich gemacht und dann entweder an der Oberfläche mittels eines Pinsels mit feinem Graphitpulver eingerieben oder in folgender Weise behandelt: man löst 1 g Silbernitrat in 2 g Wasser, setzt 2,5 g Ammoniak hinzu und mischt mit 3 g absolutem Alkohol. Hiermit überstreicht man die obere Fläche und läßt den Überzug nahezu trocknen. Dann läßt man Schwefelwasserstoffgas darauf wirken, wodurch ein ganz gleichmäßiger Überzug von gut leitendem Schwefelsilber erzeugt wird (HEEREN).

b) Versilbern. Hierzu wendet man am besten eine Lösung von Silber in Cyankalium an, welche man darstellt, indem man eine Lösung von Silbernitrat mit Salzsäure fällt, den Niederschlag (im Dunkeln) absetzen läßt, mit Wasser auswäscht, und so viel davon noch feucht in eine Lösung von 1 Teil Cyankalium in 100 Teilen Wasser einrührt, als sich löst; hierauf vermischt man die Lösung mit der gleichen Menge Cyankaliumlösung, und kann das Bad sofort zur Versilberung benutzen. Die Lösung läßt sich gut aufbewahren. Zum Versilbern eignen sich Gegenstände aus Kupfer, Messing und Neusilber. Eiserne Gegenstände müssen zuvor in der angegebenen Weise verkupfert werden. Von der Konzentration der Flüssigkeit hängt es ab, ob die Versilberung matt oder glänzend erscheint. Wenn dieselbe in $\frac{1}{2}$ —1 l Wasser 15—16 g Silber enthält, so wird der Überzug matt, bei stärkerer Verdünnung (1—2 l) glänzend.

c) Vergolden. Man löst 5 g Gold in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade ein, bis alle überschüssige Säure verjagt ist, und löst den Rückstand in 50 ccm Wasser. Ferner stellt man sich eine Lösung von 75 g gelbem Blutlaugensalz, 25 g reinem kohlen-sauren Kalium und $12\frac{1}{2}$ g Salmiak in 1 l Wasser her, erwärmt sie auf 30—40° und fügt die Goldlösung langsam hinzu, wobei ein Aufbrausen stattfindet, und erhitzt so lange, bis der ausgeschiedene Niederschlag von Eisenoxyd eine rein braune Farbe angenommen hat. Nach dem völligen Erkalten wird filtriert, der Niederschlag gut ausgewaschen und das Filtrat auf $1\frac{1}{4}$ l gebracht; endlich vermischt man die Lösung noch mit etwas Cyankaliumlösung, wodurch man verhütet, daß an der Anode Eisenoxyd ausgeschieden wird. — Auf eine einfachere Weise läßt sich eine zur galvanischen Zersetzung geeignete Goldlösung herstellen, wenn man 1 g Goldchlorid mit 10 g Cyankalium versetzt und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Das Goldbad wird beim Gebrauche auf 28—30° C. erwärmt.

Als Ersatz der Feuervergoldung wird von STEINER* empfohlen, die zu vergoldenden Gegenstände zuerst in ein basisches, quecksilberhaltiges

* *Metallarbeiter* 1885, S. 14. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 349.

Bad zu bringen und galvanisch mit Quecksilber zu überziehen. Dann taucht man sie in ein galvanisches Goldbad und läßt sie darin, bis sie mit einer starken Goldschicht überzogen sind. Hierauf bringt man sie nochmals in das Quecksilberbad, bis sie durch Überziehung mit Quecksilber vollständig weiß geworden sind. Sie werden dann in einem Abdampfen mit gutem Luftzug aufgehängt und die Wärme so weit gesteigert, daß das Quecksilber vollständig entweicht.

Zur Vergoldung von Stahl nimmt man am vorteilhaftesten eine ätherische Goldlösung. Reines Gold wird in Königswasser gelöst, die Lösung so weit verdampft, daß die überschüssige Säure vertrieben ist, wieder in etwas Wasser gelöst und mit dreimal so viel Äther versetzt. Wenn die Lösung 24 Stunden lang in einer geschlossenen Flasche gestanden hat, hebt man die obenauf schwimmende ätherische Goldlösung ab. Polierter Stahl in diese Lösung gebracht, wird sofort schön vergoldet.

Sollen feine organische Objekte vergoldet oder versilbert werden, so taucht man dieselben in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat, trocknet sie und behandelt sie alsdann mit Schwefel- oder Phosphorwasserstoff, wodurch sich ein leitender Überzug auf der Oberfläche herstellt, der die feinsten Linien an den organischen Objekten wiedergiebt. Hierauf werden sie in der bekannten Weise in das Gold- bzw. Silberbad eingehängt.

d) Vernickeln. Am einfachsten benutzt man hierzu eine Auflösung von Ammoniumnickelsulfat in Wasser. Um dem Überzuge aber eine möglichst grobe Festigkeit zu geben, bereitet man das Bad folgendermaßen: man löst in 1 l destilliertem Wasser 50 g Ammoniumnickelsulfat, 25 g Ammoniumsulfat und 5 g Zitronensäure, läßt die Lösung eine Viertelstunde kochen, setzt dann so lange kleine Stücke von Ammoniumcarbonat hinzu, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist, filtriert und läßt erkalten. Als Anode benutzt man eine gegossene Nickelplatte, welche käuflich zu haben ist.

Mit dieser Lösung kann man auch Zink vernickeln, wenn man die Vorsicht gebraucht, die ersten Überzüge zu entfernen. Das Zink wird nach EBERMEYER* mit verdünnter Salzsäure abgebeizt und tüchtig gewaschen. Man hängt es dann kurze Zeit in das Nickelbad, spült und kratzt es nach dem Herausnehmen tüchtig ab. Alles, was nicht fest sitzt, geht dabei herunter. Das Stück wird wieder in das Bad gebracht und darauf nochmals gekratzt. Letzteres wird so lange fortgesetzt, bis das Zink ganz und gar mit einer dünnen Nickelschicht überzogen ist, welche

* *Metallarbeiter* 1883, S. 93. — *Chem. Centr.-Blatt* 1884, S. 464.

dann beliebig dick gemacht werden kann. Hat das Zink einmal einen vollständigen Nickelüberzug, so kann der Strom verstärkt werden, und man braucht kein Abblättern mehr zu befürchten.

e) Verstählen. Hierunter versteht man das Überziehen von Kupferplatten mit einem zusammenhängenden Überzuge galvanisch niedergeschlagenen Eisens. Nach BÖTTGER* erhält man eine geeignete Lösung, wenn man folgendermaßen verfährt. Man löst 10 g gelbes Blutlaugensalz, 20 g Seignettesalz in 200 ccm destilliertem Wasser auf und fügt dazu eine Auflösung von 3 g schwefelsaurem Eisenoxyd in 50 ccm Wasser; hierdurch entsteht eine massenhafte Ausscheidung von Berliner Blau. Setzt man nun zu dem Ganzen tropfenweise unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe so lange Ätznatronlösung, bis der blaue Niederschlag wieder verschwunden ist, so erhält man eine vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die man als Bad benutzt.

§ 178. Elektrolyse von Alkalisalzen.

a) *Kaliumnitrat oder Natriumsulfat, ein zweiseitenkliges V-förmiges Rohr zur Elektrolyse. Veilchensaft.*

b) *Ein Apparat zur Elektrolyse von Chlornatrium nach Hempel.*

a) Die Alkalisalze scheiden bei der Elektrolyse ihrer Lösungen kein Metall an der Kathode ab, weil dieses bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen kann. Sie zersetzen sich vielmehr in Säuren und Basen, von denen jene neben Sauerstoff an der Anode, diese neben Wasserstoff an der Kathode auftritt. Zur Ausführung des Versuchs kann man das Rohr, welches zur Elektrolyse des Wassers dient (Seite 479, Fig. 633) oder auch ein zweiseitenkliges, V-förmig gebogenes Rohr benutzen, in dessen Schenkel man von oben her die aus schmalen Platinblechen bestehenden Elektroden einsenkt. Der Apparat wird mit einer neutralen, konzentrierten Lösung von Kaliumnitrat oder Natriumsulfat gefüllt und durch einige Tropfen Veilchensaft blau gefärbt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit am Zinkpole (Kathode) grün, am Kohlepol (Anode) rot (Veilchensaft wird durch Alkalien grün, durch Säuren rot gefärbt); statt dessen kann man auch andere blau oder violett gefärbte Pflanzensäfte, z. B. Georginen- oder Malvensaft, benutzen. Wenn man durch einen Kommutator die Pole wechselt, so stellt sich zuerst die ursprüngliche Farbe wieder her, indem sowohl die Säure als das Alkali infolge der umgekehrten Zersetzung neutralisiert wird. Hiernach tritt wieder die rote und grüne Färbung auf, doch jetzt in der umgekehrten Anordnung.

* *Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1874—75. — Chem. Centr.-Blatt 1876, S. 684.*

b) Gelingt es, die am negativen Pole abgeschiedene Base in eine feste Verbindung zu bringen, welche sich abscheidet und aus der Lösung entfernen läßt, so läßt sich eine kontinuierliche Elektrolyse des Alkalisalzes erzielen, indem immer neue Mengen des letzteren zersetzt werden.

W. HEMPEL* hat einen Apparat konstruiert, durch welchen man auf diesem Wege aus Natriumchlorid direkt krystallisiertes Natriumcarbonat und Chlor erhalten kann. Dieser Apparat ist in Figur 767

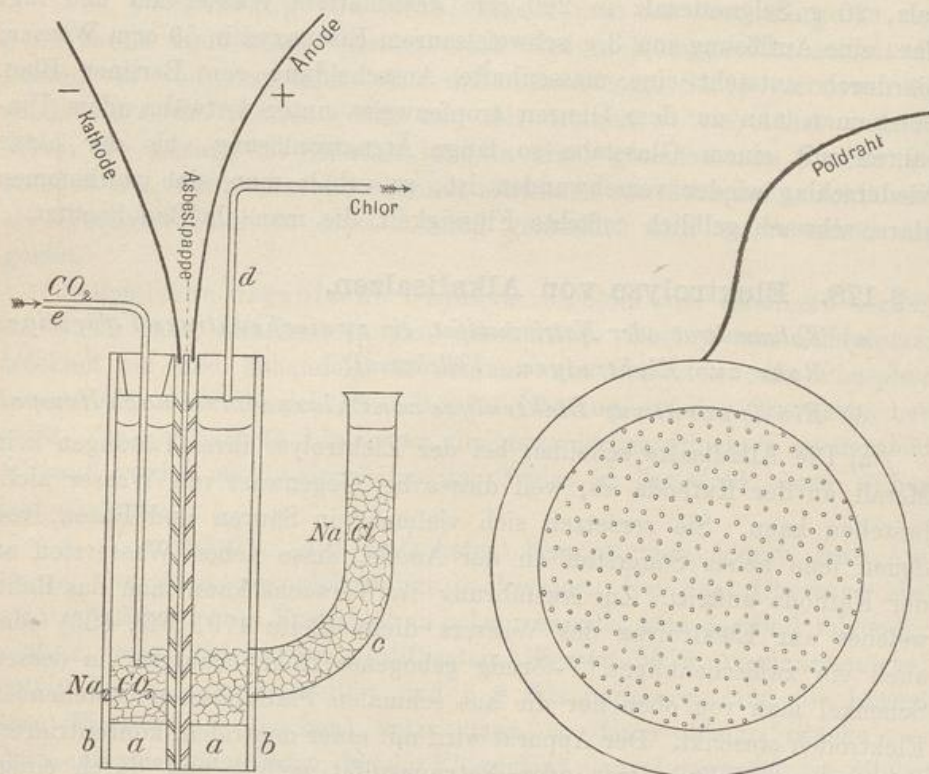


Fig. 767.

Fig. 768.

im senkrechten Durchschnitt abgebildet. Er besteht aus zwei kreisrunden Zellen, welche durch ein Diaphragma von Asbestpappe voneinander getrennt sind. Als Kathode dient ein durchlochttes Eisenblech, als Anode eine ebenso durchlochte dünne Kohlscheibe (Fig. 768). Die Löcher sind schief nach oben gebohrt, so daß Gasblasen leicht dadurch entweichen können. Die Ränder dieser beiden Platten bleiben undurchlocht; auf sie legen sich beiderseits zwei weite Porzellanringe, *a, a*, und auf diese

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 22, S. 2475. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, II, S. 1041.

wiederum zwei gleichgroße runde Glasscheiben. Die Abdichtung zwischen Glas, Porzellan, Eisen und Kohle erfolgt durch ganz dünne Gummiringe. Das Ganze wird durch Klemmschrauben, welche in der Figur 767 weggelassen sind, fest zusammengepresst. Die Glasscheibe *b*, welche die Anodenkammer schließt, hat in ihrem unteren Teile eine weite Durchbohrung, in welche man eine weite, nach oben gebogene Glasröhre mittels Gummiring einsetzt; sie dient zum Einfüllen von Chlornatrium. Der Porzellanring der Anodenkammer hat oben eine kleine Durchbohrung, in welche eine Glasröhre gasdicht eingesetzt wird, die zur Abführung des Chlors dient. Der Porzellanring der Kathodenzelle hat oben eine weite Öffnung zur Einführung eines Glasrohrs und zum zeitweiligen Herausnehmen der gebildeten Sodakristalle. Durch das Glasrohr wird Kohlensäure eingeleitet. Schließt man den Strom, so hat man auf der einen Seite eine kontinuierliche Chlorentwicklung, und auf der anderen erfolgt bald die Abscheidung von krystallisiertem Natriumcarbonat. Sorgt man dafür, daß durch Nachschütten von Chlornatrium in das Glasrohr *C* die Lösung in dieser Zelle immer konzentriert erhalten bleibt und das mit Soda in der anderen Zelle abgeschiedene und mit dieser entfernte Wasser wieder ersetzt wird, so kann der Apparat in kontinuierlicher Thätigkeit erhalten werden.

Vierter Abschnitt.

Partielle Oxydationen, Chlorierungen etc. und Reduktionen, Spaltungen und Umsetzungen im Radikal.

ERSTES KAPITEL.

Oxydationsmittel.

Sehr viele höhere Oxyde, sowohl der Metalloide als auch der Metalle treten einen Teil ihres Sauerstoffs ab, wenn sie unter geeigneten Bedingungen mit oxydierbaren Körpern — sei es mit Elementen, sei es mit niederen Oxyden, sei es endlich mit organischen Substanzen — zusammentreffen. Sie werden dann, je nach den Umständen, entweder zu niederen Oxyden oder auch vollständig reduziert. Vorgänge der letzteren Art sind bereits im zweiten Abschnitt unter dem Kapitel „Reduktion“ besprochen. Hier an diesem Orte handelt es sich in erster Linie um die partiellen Reduktionen, doch werden gelegentlich auch einzelne Fälle vollständiger Reduktion mit zu erwähnen sein.

I. Schwefelsäure als Oxydationsmittel.

§ 179. Einwirkung der freien Schwefelsäure auf Kohle, bezw. Kupfer.

Zwei Kolben (300—500 ccm) mit Gasableitungsrohr, ein hoher Fußcylinder mit Rohr wie zur Absorption des Salzsäuregases, einige bunte Blumen und mit Blauholzabkochung getränkte Stücke Baumwollenzeug. Konzentrierte Schwefelsäure, Kupferblechschnitzel, gröblich gestofsene Kohle.

a) Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer. Etwa 50 g Kupferblechschnitzel werden in dem Kolben mit so viel konzentrierter Schwefelsäure übergossen, daß sie dadurch vollständig bedeckt werden (Fig. 769); dann verschließt man den Kolben, setzt den Apparat so zusammen, wie Figur 770 zeigt, und erhitzt nach Untersetzung einer eisernen Schale anfangs sehr gelinde, dann etwas stärker, bis die Masse zu schäumen beginnt. Die schweflige Säure, die sich entwickelt, füllt den hohen Fußcylinder, indem sie darin von unten aufsteigt, und tritt durch den Kautschukschlauch in die in dem kleineren Cylinder enthaltene Sperrflüssigkeit, welche zuvor durch Lackmus blau gefärbt

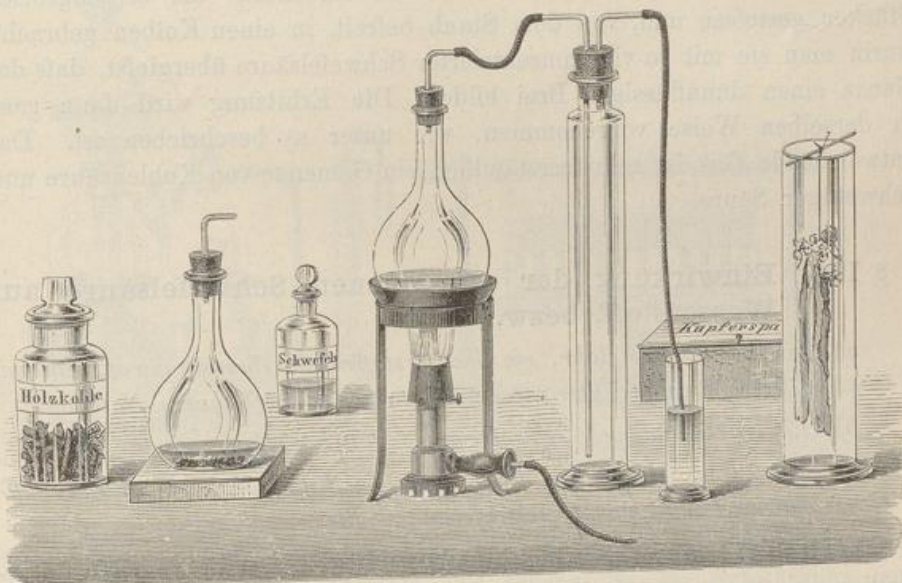


Fig. 769.

Fig. 770.

Fig. 771.

Zersetzung von Schwefelsäure durch Holzkohle und Kupfer.

wurde. An der bald eintretenden Änderung der Farbe in rot erkennt man das Auftreten einer flüchtigen Säure. Man hebt dann, während die Gasentwicklung ihren Fortgang nimmt, den Schlauch aus der Sperrflüssigkeit und senkt ihn in einen anderen Cylinder, in welchem man angefeuchtete, bunt gefärbte Lappen und Blumen eingehängt hat, und bedeckt ihn mit mehrfach zusammengelegtem, ganz durchfeuchtetem Fließpapier und darüber mit einer Glasplatte (Fig. 771). Durch das bald eintretende Bleichen der Farbstoffe, sowie auch durch den Geruch wird das Gas als schweflige Säure erkannt. Da die Zersetzung im Kolben bei zu starker Erhitzung leicht sehr stürmisch wird, entfernt man die Lampe, sobald die Gasentwicklung begonnen hat, welche dann eine Zeitlang

ohne Zufuhr neuer Wärme ruhig von statten geht, und schiebt die Lampe erst wieder unter, wenn das Aufschäumen nachgelassen hat. Um von der austretenden schwefligen Säure nicht belästigt zu werden, ist der Versuch im Abzuge auszuführen. Der Rückstand im Kolben, welcher bei längerem Erhitzen eine teigige Beschaffenheit annimmt, enthält wasserfreies Kupfersulfat und den Rest der unzersetzten Schwefelsäure. Man versetzt ihn mit viel Wasser und läßt ihn unter zeitweiligem Umschütteln einige Zeit stehen. Die Lösung hat dann, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, die blaue Farbe des Kupfervitriols.

b) Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Kohle. Holzkohle wird im Mörser zu hirsekorn- bis erbsengroßen Stücken gestossen und, von dem Staub befreit, in einen Kolben gebracht, worin man sie mit so viel konzentrierter Schwefelsäure übergießt, daß das Ganze einen dünnflüssigen Brei bildet. Die Erhitzung wird dann ganz in derselben Weise vorgenommen, wie unter a) beschrieben ist. Das entweichende Gas ist selbstverständlich ein Gemenge von Kohlensäure und schwefliger Säure.

§ 180. Einwirkung der gebundenen Schwefelsäure auf Wasserstoff, bzw. Kohle.

- a) *Ein böhmisches Rohr, ein Wasserstoffentwicklungsapparat, ein mit Chlorcalcium gefüllter Absorptionsturm; schwefelsaures Natrium.*
- b) *Ein Porzellantiegel; schwefelsaures Natrium, Kienrufs.*
- c) *Ein kurzes böhmisches Rohr oder ein Kugelrohr, ein Wasserstoffentwicklungsapparat; schwefelsaures Blei.*

a) Reduktion von Natriumsulfat durch Wasserstoff. KrySTALLISIERTES Natriumsulfat wird durch Erhitzen in einer Porzellanschale entwässert und zerrieben in eine böhmische Röhre gebracht, welche man unter Einschaltung eines mit Chlorcalcium gefüllten Absorptionsturms mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat verbindet und auf zwei Röhrenträger legt. Nachdem alle Luft durch Wasserstoff aus dem Apparat vertrieben ist, erhitzt man das Rohr anfangs gelinde, zuletzt stark (Fig. 772), worauf man bald reichliche Mengen von Wasserdampf aus dem offenen Ende des Rohrs austreten sieht. Der zur Wasserbildung nötige Sauerstoff kann nur dem Salze entzogen worden sein, welches demnach reduziert sein muß. Daß die Reduktion in diesem Falle keine partielle, sondern eine vollständige ist, wird aus dem Verhalten des Salzurückstandes erkannt. Derselbe löst sich in Wasser, reagiert alkalisch, und die Lösung giebt auf Zusatz von Schwefelsäure nicht den Geruch nach schwefliger Säure, sondern nach Schwefelwasserstoff.

b) Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle. Durch Erhitzen entwässertes Natriumsulfat wird mit Kienruß gemengt und in einem Porzellantiegel stark erhitzt; nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in Wasser und erkennt an der Reaktion der Lösung und durch den auf Zusatz von Schwefelsäure auftretenden Schwefelwasserstoffgeruch, daß auch hier die Reduktion eine vollständige war. Anwendung dieser Reaktion zur Fabrikation der Soda nach dem LEBLANC'schen Prozeß.

c) Reduktion von Bleisulfat durch Wasserstoff. Etwas durch Erhitzen völlig entwässertes Bleisulfat wird in ein kurzes böhmisches Rohr oder in ein Kugelrohr gebracht und mit einem Wasserstoffapparat

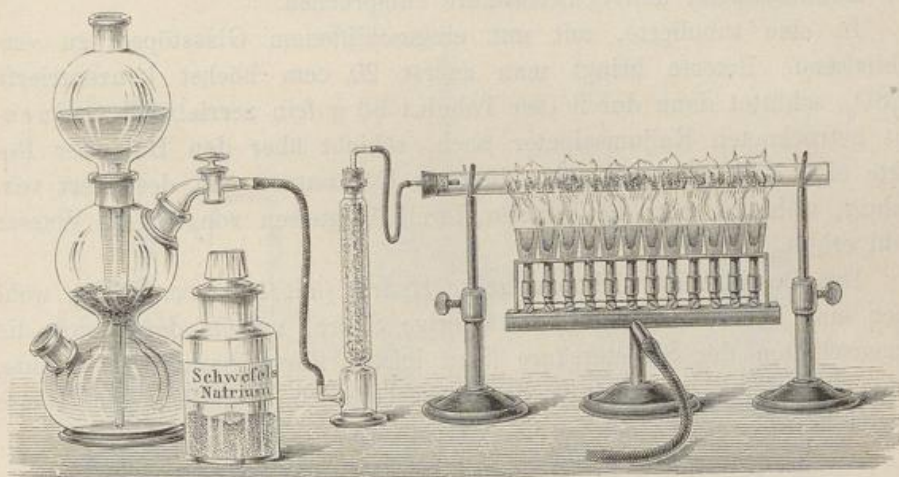


Fig. 772. Reduktion von Natriumsulfat durch Wasserstoff.

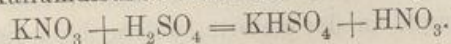
verbunden. Auch hier bemerkt man nach dem Erhitzen des Rohrs bald das Auftreten wässriger Dämpfe und erkennt an der Schwärzung des Salzes den Übergang desselben in Schwefelblei.

II. Oxyde des Stickstoffs als Oxydationsmittel.

§ 181. Darstellung von Salpetersäurehydrat.

Eine tubulierte Retorte mit eingeschliffenem Glasstöpsel, eine Kolbenvorlage. Kaliumnitrat, konzentrierte Schwefelsäure.

Theoretisch entsteht durch Einwirkung von höchst konzentrierter Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) auf trockenes Kaliumnitrat Salpetersäurehydrat und Kaliumdisulfat nach der Gleichung:



Letzteres kann durch mässiges Erhitzen abdestilliert werden. Nachdem dies geschehen ist, wirkt das entstandene Kaliumdisulfat auf den noch unzersetzten Salpeter unter Bildung von Kaliummonosulfat und Salpetersäurehydrat ein:



Hierzu aber ist eine höhere Temperatur erforderlich, wobei ein grosser Teil des Salpetersäurehydrats in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt und das Destillat unter Gelbfärbung stark unreinigt. Es ist deshalb vorzuziehen auf 1 Mol. H_2SO_4 nicht 2, sondern nur 1 Mol. KNO_3 anzuwenden, welche Mengen nahezu gleichen Gewichten von Kaliumsalpeter und Schwefelsäure entsprechen.

In eine tubulierte, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel zu verschliessende Retorte bringt man zuerst 20 ccm höchst konzentrierte H_2SO_4 , schüttet dann durch den Tubulus 36 g fein zerriebenen, reinen, gut getrockneten Kaliumsalpeter nach, schiebt über den Hals der Retorte eine Kolbenvorlage, setzt diese in Kühlwasser und destilliert vorsichtig, während man die Vorlage durch Aufgiessen von kaltem Wasser kühl erhält.

Das Destillat ist nicht das reine Hydrat (mit 100 p. c. HNO_3), wohl aber eine höchst konzentrierte wässrige Säure, mittels deren sich die Eigenschaften der Salpetersäure (ihre leichte Zersetzbarkeit im Lichte, ihre Einwirkung auf organische Körper etc.) in auffallendster Weise zeigen lassen.

§ 181 A. Zersetzung der wasserfreien Salpetersäure.

Eine tubulierte Retorte (4), ein Kohlensäureentwicklungsapparat, eine pneumatische Wanne, ein Glaskolben von 1 l Inhalt, salpetersaures Blei.

Einige Eßlöffel salpetersaures Blei werden im Mörser fein zerrieben und in eine tubulierte Retorte gebracht. In den Tubulus derselben setzt man einen Kork mit Gaseinleitungsröhre und verbindet diese rückwärts unter Einschaltung einer Trockenflasche mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat. Der Hals der Retorte wird mit einer Gasableitungsröhre verbunden, welche unter den Hals eines mit Wasser gefüllten, in der pneumatischen Wanne stehenden Glasballons führt (Fig. 773). Man beginnt den Versuch damit, daß man durch Kohlensäure alle Luft aus dem Apparat austreibt; dann unterbricht man die Verbindung mit dem Kohlensäureentwicklungsapparate durch Anlegung eines Quetschhahns, führt das Gasableitungsrohr unter den Kolben in der pneumatischen Wanne und erhitzt die Retorte langsam. Schon ehe das Salz schmilzt, zeigen sich rote Dämpfe in der Retorte, welche bald tief braunrot werden

(vergl. § 153). Das in den Ballon tretende Gas ist farblos, und wenn das Sperrwasser, sowie das Wasser in dem Ballon mit Lackmus blau gefärbt war, so wird es sehr bald intensiv gerötet. Man setzt die Entwicklung so lange fort, bis der ganze Bauch des Kolbens mit Gas gefüllt ist, und entfernt die Retorte. Hierauf schiebt man unter Wasser ein Stück festes Kali in den Hals des Ballons, verschließt die Öffnung desselben mit der Hand und schüttelt stark, wodurch infolge der Absorption der mit in den Kolben aus der Retorte ausgetretenen Kohlensäure ein partielles Vakuum entsteht. Man Sorge dafür, daß während des Schüttelns keine Luft eintritt, tauche den Ballon unter Wasser und ziehe

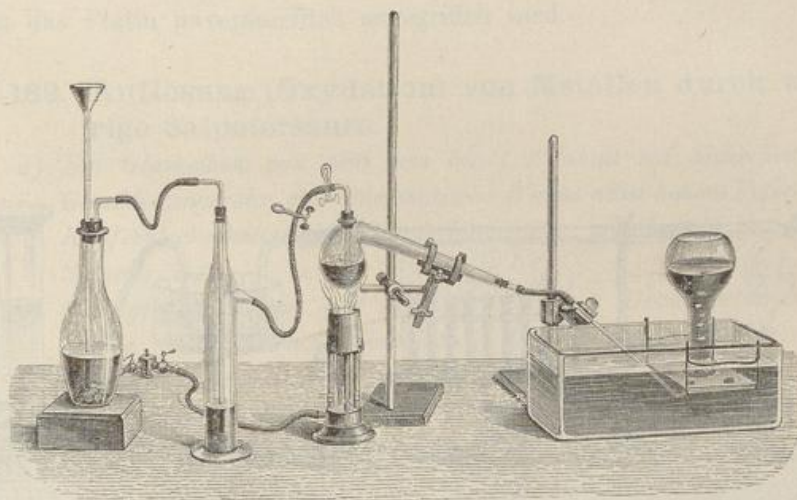


Fig. 773. Zersetzung des salpetersauren Bleies durch Hitze.

die Hand ab, worauf das Wasser in dem Halse etwas steigen wird; hernach hebe man ihn mit einer Glasplatte bedeckt aus der Wanne, stelle ihn aufrecht auf den Tisch und tauche einen glimmenden Span ein, welcher sich lebhaft darin entzündet und mit hellem Glanze verbrennt. Da dieser Sauerstoff nur der Salpetersäure entstammen kann (der Rückstand in der Retorte ist Bleioxyd), so folgt, daß diese durch die Wärme zersetzt ist, und daß die roten Dämpfe eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs darstellen, welche sich in Wasser löst und diesem eine saure Reaktion erteilt.

§ 182. Zersetzung der konzentrierten Salpetersäure durch Hitze.

Eine tubulierte Retorte (3) mit in den Tubulus eingeschlifftenem Sicherheitsrohre, ein böhmisches Glasrohr oder

ein Porzellanrohr mit U-förmiger Kühlvorlage und Gasableitungsrohr, eine pneumatische Wanne.

Auch die wasserhaltige konzentrierte Salpetersäure zersetzt sich in der Hitze, indem sie in Untersalpetersäure (rote Dämpfe) und Sauerstoff zerfällt. Um dies zu zeigen, füllt man etwa 50 ccm konzentrierte Salpetersäure in eine tubulierte Retorte, welche mit einem Sicherheitsrohr versehen ist. Soll die Retorte wiederholt zu diesem Versuche benutzt werden, so ist es am besten, eine solche mit eingeschlifftem Sicherheitsrohr zu wählen. Für einmaligen Gebrauch genügt aber auch eine Verbindung durch Kork- oder Kautschukstöpsel, welche allerdings

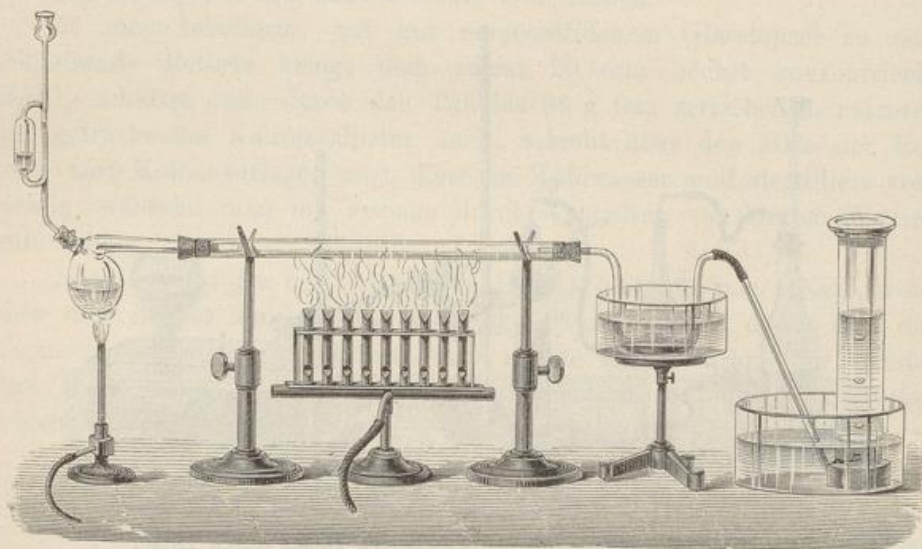


Fig. 774. Zersetzung der Salpetersäure durch Hitze.

bei wiederholter Benutzung des Apparats zu erneuern ist. Dasselbe gilt von den Stöpseln, durch welche das Zersetzungsrohr mit der Retorte und mit der Vorlage verbunden ist. Ist das Zersetzungsrohr von Glas, so legt man beim Erhitzen eine Blechrinne unter, was bei Anwendung eines Porzellanrohrs unnötig ist. Die Vorlage wird durch Wasser gekühlt. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist (Fig. 774), erhitzt man zuerst das Zersetzungsrohr und bringt dann die Salpetersäure in der Retorte durch Untersetzen einer kleinen Lampe zum Sieden. Die Untersalpetersäure kondensiert sich zu einer rotbraunen Flüssigkeit in der Vorlage, doch enthält diese immer noch einen Anteil unzersetzter Salpetersäure. Der Sauerstoff wird in der pneumatischen Wanne im Cylinder aufgefangen.

A. W. HOFMANN (Einleitung in die moderne Chemie, 5. Aufl., S. 202) benutzt zur Ausführung dieses Versuchs eine tubulierte Platinretorte

(dieselbe, welche auch zur Wasserbildung in größerem Maßstabe durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff [S. 367, § 38] gedient hat), indem er in den Tubulus derselben mittels Gips das Rohr eines verschließbaren gläsernen Tropftrichters einsetzt und das Ende der Abzugsröhre ebenfalls durch Gips mit der U-förmigen Vorlage verkittet. Der Tropftrichter wird bei geschlossenem Hahn mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, der Bauch der Platinretorte zum Glühen erhitzt und hierauf die Säure durch geeignete Stellung des Hahns tropfenweise in die Retorte einfließen gelassen. Die Zersetzung geht sogleich von statten, und die Dämpfe der Untersalpetersäure kondensieren sich in der gekühlten Vorlage. Es ist hierbei zu beachten, daß die Salpetersäure frei von Salzsäure sei, weil sonst das Platin unvermeidlich angegriffen wird.

§ 183. Auflösung (Oxydation) von Metallen durch wässrige Salpetersäure.

- a) *Ein Glaskolben von 500 ccm bis 1 l Inhalt mit Sicherheits- und Gasableitungsrohr, eine pneumatische Wanne nebst hohem Fußcylinder. Kupferblechschnitzel oder Kupferblechspäne; gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure.*
- b) *Vier große Becher- und zwei Kelchgläser. Granuliertes Zink, in Stücke zerschnittener Eisendraht, Zinnfolie. Quecksilber, einige Schnitzel chemisch reinen Silbers.*

Da die Salpetersäure, wie aus den eben beschriebenen Versuchen hervorgeht, leicht einen Teil ihres Sauerstoffs abgibt, so kann sie als kräftiges Oxydationsmittel dienen und ist infolgedessen geeignet, Metalle, die von anderen (nicht sauerstoffabgebenden) Säuren (verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure) nicht angegriffen werden, aufzulösen oder doch wenigstens zu oxydieren.

a) *Auflösung von Kupfer in verdünnter Salpetersäure.* Ein wie eine Gasentwickelungsflasche hergerichteter geräumiger Kolben von mindestens 500 ccm Inhalt wird mit etwa 50 g Kupferblechschnitzel beschickt, dann mit dem Stöpsel verschlossen, und das kurze Gasableitungsrohr mit einem längeren Kautschukschlauch verbunden. Letzteren senkt man in das Abzugsrohr des Experimentiertisches oder führt ihn, wenn solches nicht vorhanden ist, ins Freie. Hierauf gießt man durch das Trichterrohr so viel Wasser, daß das Metall davon ganz bedeckt ist, und läßt gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure in nicht zu großer Menge nachfließen. Die Gasentwicklung beginnt nach kurzer Zeit, wodurch sich der Kolben mit roten Dämpfen füllt. Unter Zusatz neuer Salpetersäuremengen lichtet sich der gasförmige Kolbeninhalt allmählich und wird zuletzt nahezu farblos; das aus dem Kautschukschlauch austretende

Gas aber erscheint nach wie vor rot gefärbt. Man zeigt dies entweder durch momentanes Herausheben des Schlauchs aus dem Abzugsrohr oder besser, indem man ihn in einen geräumigen leeren und trockenen Kolben einsenkt, welcher sich alsbald mit roten Dämpfen anfüllt. Man Sorge dafür, daß die Gasentwicklung weder zu stürmisch, noch zu träge wird. Um ersteres zu verhüten, begießt man den in eine Krystallisationsschale gestellten Kolben von außen mit Wasser oder verdünnt die nachzu-gießende Salpetersäure mit etwas Wasser; wird die Entwicklung dagegen zu träge, so gießt man stärkere Säure nach und schüttelt. Nachdem das Gas in dem Kolben nahezu farblos erscheint, verbinde man den Kautschukschlauch rasch mit einem längeren Gasableitungsrohr und

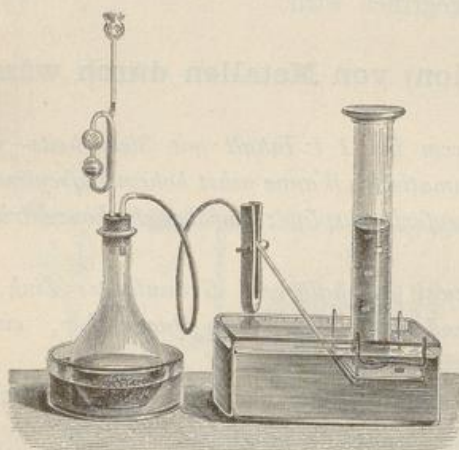


Fig. 775. Zersetzung der Salpetersäure durch Kupfer.

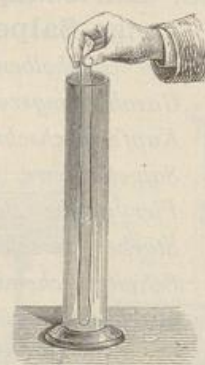


Fig. 776. Oxydation des Stickoxyds.

bringe dieses unter den Cylinder in die pneumatische Wanne (Fig. 775). Ein völlig farbloses Gas steigt im Cylinder auf und füllt diesen nach kurzer Zeit ganz an. Sobald dies erfolgt ist, zieht man den Kautschukschlauch wieder von der Gasableitungsröhre ab und senkt ihn in das Abzugsrohr des Experimentiertisches oder stellt den ganzen Kolben mit herabhängendem Kautschukschlauch vor das Fenster. Nun wird der Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt, aus der pneumatischen Wanne gehoben und aufrecht auf den Tisch gestellt. Man hat inzwischen einen langen, mehrfach zusammengefalteten Streifen Fließpapier mit Lackmuslösung, der man einige Tropfen Kalilauge zugesetzt hat, getränkt, hält diesen dann senkrecht über die den Cylinder bedeckende Glasplatte und senkt ihn, nachdem letztere weggezogen ist, rasch in den Cylinder (Fig. 776). An der Öffnung des Cylinders treten sogleich dicke, rote Dämpfe auf, während das Gas im unteren Teile des Cylinders noch farblos ist. Der

Lackmuspapierstreifen wird, soweit die roten Dämpfe reichen, intensiv gerötet, und indem jene den Cylinder von oben nach unten allmählich fortschreitend ganz ausfüllen, schreitet auch die Rötung des Lackmus in gleichem Mafse fort.

Die Deutung dieser Versuche bietet keinerlei Schwierigkeiten dar. Zunächst ergibt sich unmittelbar aus der Anschauung, dafs die roten Dämpfe ein sekundäres Reaktionsprodukt sind, welches sich durch Einwirkung der Luft (offenbar des Sauerstoffs) auf das durch Zersetzung der Salpetersäure entstehende farblose Gas bildet, da bei Abschlufs der Luft eine solche Einwirkung nicht wahrnehmbar ist. Die roten Dämpfe dokumentieren sich demnach als ein höheres Oxyd des Stickstoffs, und hieraus wiederum folgt, dafs die Reduktion der Salpetersäure durch Kupfer eine tiefergreifende ist, als die durch blofses Erhitzen. Zugleich zeigt sich, dafs die roten Dämpfe den Charakter einer Säure tragen, während das farblose Gas indifferent ist, und endlich läfst sich aus der Abwesenheit des Sauerstoffs in den gasförmigen Reaktionsprodukten schliessen, dafs jener zur Auflösung des Kupfers mit verbraucht worden ist. (Man vergleiche hiermit einerseits die Auflösung der Metalle in verdünnter Schwefel- und Salzsäure [§ 148] und andererseits die Auflösung derselben in heifser konzentrierter Schwefelsäure [§ 179]).

Auf Grund dieser Thatsachen läfst sich die Reaktionsgleichung aufstellen.

b) Einwirkung der Salpetersäure auf andere Metalle. Vier grofse Bechergläser werden beschickt; das erste mit granuliertem Zink, das zweite und dritte mit in kleine Stücke zerschnittenem Eisendraht, das vierte mit Stanniol; auferdem giefst man in ein Kelchglas etwas Quecksilber, und in ein zweites bringt man einige Silberblechschnitzel. Alle Gläser stehen unter dem durch vorheriges Anzünden der Gasflammen gut ventilierten Abzug. Nun giefst man in alle Gläser angemessene Quantitäten von konzentrierter Salpetersäure, nachdem man zuvor den Eisendraht in dem einen Glase mit etwas Wasser übergossen hat. Das Zink bewirkt eine äufserst heftige Reaktion, indem unter heftigem Aufschäumen blafsrot gefärbte Dämpfe entweichen; das Eisen, welches keinen Wasserzusatz bekommen hat, bleibt unangegriffen, das andere Eisen jedoch veranlafst unter lebhaftem Aufbrausen die Entwicklung dunkelrot gefärbter Dämpfe; das Zinn (Stanniol) bleibt in der Regel eine kurze Zeitlang unangegriffen, dann aber sinkt es unter heftiger Reaktion zu einem weifsen Pulver (Zinnoxid) zusammen, wobei ebenfalls stark rot gefärbte Dämpfe entweichen; Quecksilber und Silber endlich geben eine weniger stürmische Gasentwicklung und lösen sich zu einer klaren Flüssigkeit auf (Fig. 777).

Diese Versuche, im Zusammenhang mit dem unter a) beschriebenen, zeigen, daß die Salpetersäure durch alle die genannten Metalle reduziert wird, doch lassen sich einige Verschiedenheiten erkennen, und zwar nicht nur in Bezug auf die Art des Angriffs, sondern auch in Anbetracht der entstandenen Produkte. Eine wirkliche Lösung erleiden von der konzentrierten Salpetersäure nur das Zink, das Quecksilber und das Silber (wie

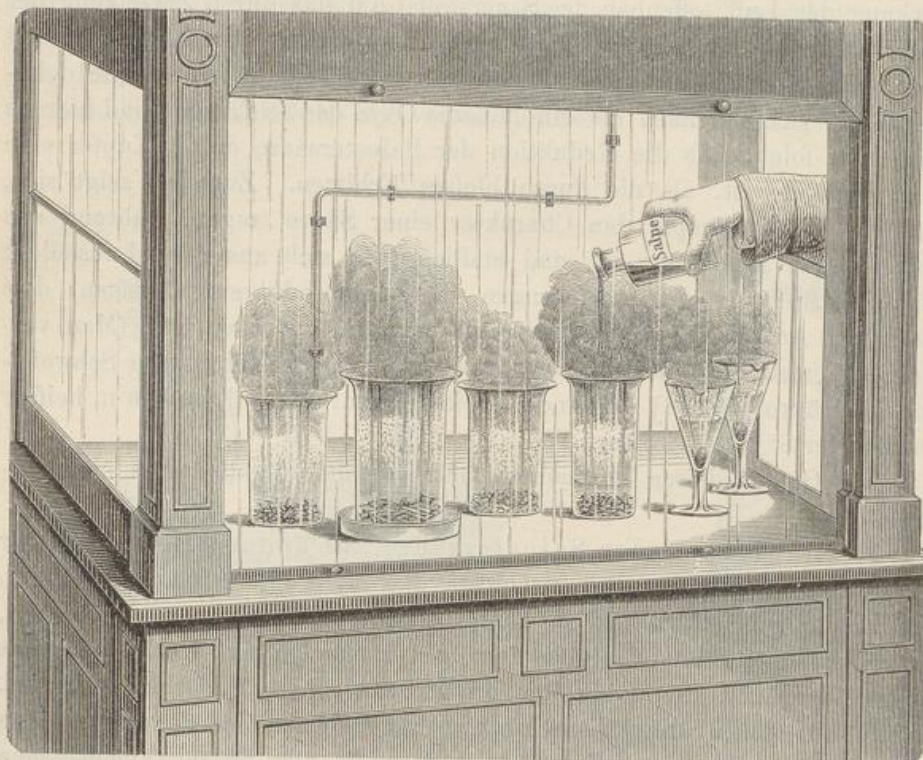


Fig. 777. Einwirkung von Salpetersäure auf Zink, Eisen, Zinn, Quecksilber, Silber etc.

sich durch nachträgliche Verdünnung der Lösungen mit Wasser leicht ergibt). Auch das Eisen wird gelöst, aber nur von der verdünnten Salpetersäure, während es von der konzentrierten anscheinend nicht angegriffen wird (passives Eisen, dessen Bildung darauf beruht, daß es sich oberflächlich mit einer dünnen Schicht von Eisenoxyduloxyd bedeckt [RAMANN*], wodurch es für die Säure unangreifbar wird). Das Zinn endlich wird zwar oxydiert (zu Zinnoxid), aber nicht gelöst.

* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 14, S. 1430. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 645.

§ 184. **Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen.**

- a) *Ungefärbte Wolle, Federn, gewöhnliche Salpetersäure.*
- b) *Indigolösung, gewöhnliche Salpetersäure.*
- c) *Ein Holzkasten von einigen Litern Inhalt, kleingeschnittenes Heu, höchst konzentrierte Salpetersäure.*
- d) *Ein hohes, weites Cylinderglas, eine kleine Porzellanschale (5—6 cm Durchmesser) nebst Chamotteuntersatz, ein langgestielter eiserner Löffel, rote rauchende Salpetersäure, englische Schwefelsäure, Terpentinöl.*

a) **Gelbfärbung organischer Substanzen.** Betupft man Federn, Wolle oder Kork mit konzentrierter Salpetersäure, so färben sich diese Substanzen nach einiger Zeit gelb. (Gelbfärbung der Haut und der Nägel an den Händen bei unvorsichtigem Arbeiten mit Salpetersäure.)

b) **Entfärbung von Indigolösung.** Wasser, in einem Probierröhrchen, wird durch einige Tropfen Indigolösung (hergestellt durch Verreiben von Indigo mit rauchender Schwefelsäure und Wasser) blau gefärbt, mit Salpetersäure versetzt und wenn nötig etwas erwärmt. Die blaue Farbe verschwindet sofort und macht einer blaugelben Platz. Diese Reaktion dient zur Erkennung der Salpetersäure. Sie tritt auch ein, wenn man eine kleine Menge eines salpetersauren Salzes, in Wasser gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt und wie oben behandelt.

c) **Entzündung von Heu durch konzentrierte Salpetersäure.** In einen Holzkasten (Cigarrenkasten) von annähernd kubischer Form (Seitenlänge 15—18 cm) bringt man eine mehrere Centimeter hohe Schicht von klein zerschnittenem Heu und begießt dieses mit konzentrierter Salpetersäure, so daß es davon ganz durchfeuchtet, aber nicht nafs wird; ein Überschufs ist zu vermeiden. Hierauf deckt man eine zweite Schicht und behandelt diese ebenso, bis der Kasten gefüllt ist. Man beeile sich bei dieser Arbeit, welche man unter dem Abzug oder besser ganz im Freien ausführt. Dann wird der Kasten mit dem Holzdeckel bedeckt und in einem größeren Kasten ganz mit Heu umgeben. Zuerst entweichen reichliche Mengen roter, dann weißlich gefärbter Dämpfe, worauf eine Rauchentwicklung eintritt. Nimmt man jetzt den Deckel ab, so zeigt sich das Innere des Kastens ziemlich stark glühend, und nach Zutritt der Luft schlagen bald Flammen heraus. Man halte Wasser zum Löschen bereit. Damit dieser Versuch gelinge, muß man nach KRAUT* eine Salpetersäure von mindestens 1,48 spez. Gew. anwenden, doch reicht

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 14, S. 301. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 291.

dazu nach HAAS auch schon die gewöhnliche konzentrierte Säure des Handels von 1,395 spez. Gew. aus, wenn man für eine möglichst lückenlose Füllung des Holzkastens sorgt und diesen durch gutes Einpacken vor Abkühlung schützt. Wie neuere Versuche des letztgenannten Chemikers* dargethan haben, vermag selbst noch eine Säure von 1,25 spez. Gew. die Entzündung zu bewirken. Ein mit Heu vollgestopfter kleiner Korb, dessen Inhalt ganz mit der betreffenden Salpetersäure übergossen und mit einem Stein beschwert war, wurde nach $2\frac{1}{4}$ Stunden in Brand gesetzt.

d) Entzündung von Terpentinöl. Man mische in einem kleinen Porzellanschälchen annähernd gleiche Mengen rote rauchende Salpetersäure und konzentrierte englische Schwefelsäure durch Umrühren mit einem Glasstab, bringe das Schälchen auf einen in einem hohen Cylinderglas befindlichen Chamotteuntersatz und gieße mittels eines langgestielten eisernen Löffels aus der Entfernung einige Tropfen Terpentinöl hinein (im Abzug!). Jeder einfallende Tropfen entzündet sich sofort unter einer Explosion, welche indes, wenn man sich gegen das Verspritzen schützt, völlig gefahrlos ist.

§ 185. Verhalten der Salpetersäure zu Gold und Platin. Königswasser.

Einige Schnitzel Platinblech, etwas Golddraht. Starke Salpetersäure, Salzsäure.

Man zeigt, indem man Platin, bezw. Gold in einem Probierröhrchen mit Salpetersäure übergießt, daß weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein Angriff auf die Metalle erfolgt, daß aber beide gelöst werden, wenn man sie mit Königswasser (Salpetersalzsäure) gelinde erwärmt. Die Annahme, daß sich hierbei Chloruntersalpetersäure (NOCl_2) bilde, ist neuerdings durch TILDEN** und GOLDSCHMIDT*** bestritten worden.

§ 186. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

Einige Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glase. Salpeter, Schwefel und Kohle in kleinen, bis höchstens erbsengroßen Stücken, Schwefelarsen, Schwefelantimon, Eisenpulver.

a) Entbindung von Sauerstoff aus schmelzendem Salpeter. In einem Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase wird etwas Salpeter über der Lampe allmählich geschmolzen, wobei man dem Röhrchen im Halter eine schräge Stellung giebt. Nachdem die Masse in ruhigen

* *Die Chemische Industrie*, Bd. 8, S. 173. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 719.

** *Chemical News*, Bd. 29, S. 183. — *Chem. Centr.-Blatt* 1874, S. 370.

*** *Liebig's Annalen*, Bd. 207, S. 120. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 564 und 1881, S. 291.

Fluß gekommen ist, giebt man stärkere Hitze, bis der Boden des Rohrs glühend erscheint. Man beobachtet ein langsames, allmählich stärker werdendes Aufsteigen kleiner Gasbläschen. Nachdem dies eine längere Zeit angedauert hat, führt man einen glühenden Span in das Innere des Rohrs bis nahe an die Oberfläche des geschmolzenen Salzes, wodurch sich leicht eine Entflammung des Spans bewirken läßt. Da hierbei keine roten Dämpfe entweichen, muß der Rest des Salpetersäuremoleküls mit dem Kali verbunden bleiben, also das Salz einer Säure mit geringerem Sauerstoffgehalt entstehen (daß dieses Salz salpetrigsaures Kali ist, wird sich weiter unten durch die Reaktion desselben auf Jodkaliumstärkelösung darthun lassen).

b) Sauerstoffübertragung durch schmelzenden Salpeter auf brennbare Körper. Salpeter wird in einem Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glas zum Schmelzen gebracht, und nach etwas stärkerem Erhitzen wirft man kleine Stücke von Schwefel und Kohle hinein. Der Schwefel schmilzt sogleich und verbrennt mit intensiv glänzendem Lichte, die Kohle entzündet sich bei der Berührung mit dem geschmolzenen Salz und wird heftig emporgeschleudert, worauf sie unter fortwährendem Hüpfen vollständig verbrennt. Damit die glühenden Kohlenstücke nicht hinausgeworfen werden, giebt man dem Kölbchen über der Lampe eine geneigte Lage (Fig. 778).

Auch Sulfide (Schwefelantimon, Schwefelarsen) verbrennen auf geschmolzenem Salpeter mit blendendem Glanze, was man zeigt, indem man mit einem kleinen, langgestielten Löffel kleine Portionen davon in das Fläschchen bringt.

Daß endlich auch Metalle oxydiert werden, zeigt sich durch Einschütten von etwas Eisenpulver, welches sich unter Aufschäumen (Stickstoff) löst (s. unten: Eisenschiefspulver). Das Reaktionsprodukt enthält Eisensäure, welche an Kali gebunden ist.

§ 187. Explosive Gemenge aus Salpeter und brennbaren Körpern.

Salpeter, Schwefel, Holzkohle, Eisenstaub, Schwefelantimon, trockenes kohlensaures Kalium, Sägespäne. Eine Reibschale, mehrere kleine eiserne Schälchen, ein größerer Chamottetiegel als Untersatz.

a) Schiefspulvermischung. 8 Teile Salpeter werden in der Reibschale fein gerieben und dann mit 1 Teil Schwefel und 1 Teil Holzkohle, beide vorher für sich gepulvert, sorgfältig gemischt, wobei man jeden Druck vermeide. Will man jede Gefahr der Entzündung umgehen, so benutzt man zur Mischung nicht das Pistill des Mörsers, sondern eine Federfahne oder einen Holzspan. Dann bringt man etwa einen Eßlöffel

des Gemisches in eine eiserne Schale, welche man auf einen umgekehrten Tiegel setzt, und entzündet es mittels eines Fidibus unter dem Abzug.

b) Eisenschiefspulver. Statt der Kohle kann man auch Eisenstaub anwenden und erhält dann ein „Metallschiefspulver“. Zu diesem Zwecke mische man 1 Teil gepulverten Schwefel, 2 Teile Eisenstaub und 3 Teile gepulverten Salpeter sorgfältig miteinander (A. W. HOFMANN). Die Entzündung findet mit gleicher Lebhaftigkeit statt wie vorher, und durch Auslaugen der erkalteten geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man eine tiefrote Lösung (eisensaures Kali).

c) Indianisches Weisfeuer. 48 Teile Salpeter, $13\frac{1}{4}$ Teile Schwefel und $17\frac{1}{4}$ Teile Schwefelantimon werden unter Anwendung der-

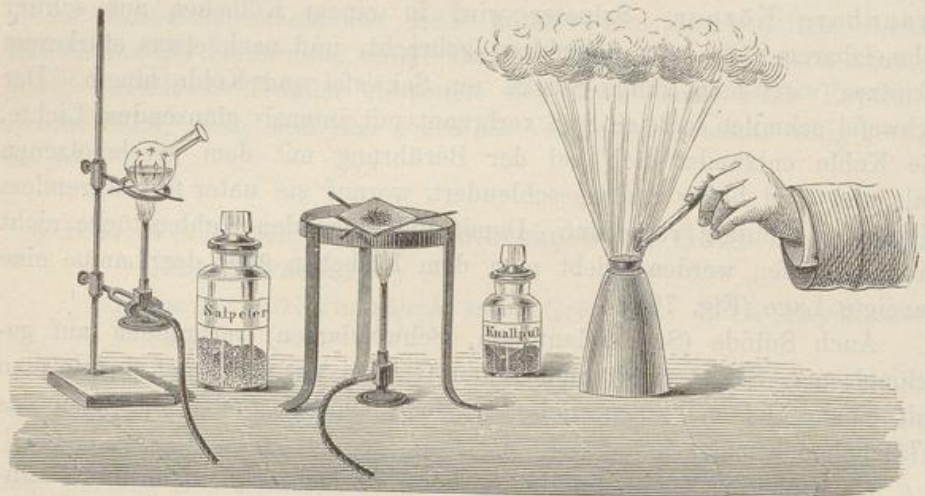


Fig. 778. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

Fig. 779. Knallpulver.

Fig. 780. BEAUMÉ'Scher Schnellfluß.

selben Vorsichtsmaßregeln, wie unter a) gesagt, miteinander gemischt und auf die gleiche Weise entzündet. (Man hüte sich bei Wiederholung dieser Versuche, das pulverige Gemisch in die Eisenschale zu schütten, solange dieselbe noch heiß ist.) Oder man füllt das Gemenge in eine cylindrische Papierkapsel, stellt dieselbe aufrecht in Sand und brennt sie ab.

d) Knallpulver. Durch Mischen von 3 Teilen wohlgetrockneten Salpeters, 1 Teil vollständig entwässerten kohlen-sauren Kaliums und 1 Teil Schwefel erhält man ein Pulver, welches durch geeignete Erhitzung mit einem sehr heftigen Knall explodiert (Fig. 779). Durch Einwirkung des Schwefels auf das kohlen-saure Kalium, welche schon bei gelinder Temperatur stattfindet, bildet sich zuerst Schwefelkalium, welches sich dann bei stärkerem Erhitzen mit dem ebenfalls geschmolzenen Salpeter momen-

tan oxydiert. Man führe den Versuch in der Weise aus, daß man auf einen Dreifuß ein Stück Eisenblech legt und eine starke Messerspitze des Salzes darauf bringt. Man erhitzt nun anfangs durch eine kleine Flamme vorsichtig, bis das Ganze geschmolzen ist, wobei man sich aber dem Apparat nicht allzusehr nähern möge. Ist dies geschehen, so steigert man die Hitze etwas, worauf der Knall erfolgt. Die Explosion ist so heftig, daß das Blech samt dem Drahtdreieck in der Regel tief eingebogen wird. Dabei aber ist sie vollständig gefahrlos.

e) BEAUME'Scher Schnellfluß. Unter diesem Namen ist ein Gemenge von 3 Teilen Salpeter, 1 Teil Schwefel und 1 Teil feinem Holzpulver (Sägespäne) bekannt, welches beim Entzünden sprühend abbrennt (Fig. 780). Die Entzündungstemperatur ist eine niedrige, was sich dadurch zeigen läßt, daß man das Gemenge in einer Walnußschale abbrennen kann, welche kaum oberflächlich verkohlt. Trotzdem schmilzt eine kleine Silbermünze, die man vor dem Entzünden hineingedrückt hat, zu einer Kugel zusammen, weil der überschüssige Schwefel, den das Pulver enthält, sich mit dem heißen Metall zu leicht schmelzbarem Schwefelsilber verbindet, aus welchem nachher die Kugel besteht.

f) Auffangung der Verbrennungsgase des Schießpulvers.* Durch den Kork einer tubulierten Glasglocke von $1\frac{1}{2}$ l Inhalt geht 1. ein doppelter, mit Guttapercha überzogener Kupferdraht, zwischen dessen unteren Enden ein Stück feiner Platindraht ausgespannt ist, und 2. daneben ein Glasstab, an dessen unterem Ende eine Hülse von $2\frac{1}{2}$ —3 cm Länge und 0,7 cm innerem Durchmesser (z. B. von Rohr) befestigt ist. Letztere wird mit einem Teig von fein zerriebenem Schießpulver und Alkohol ausgestrichen und festgestopft, so daß nirgends eine Luftblase bleibt. Beide Vorrichtungen befinden sich dicht unter dem Kork, und zwar so, daß der Platindraht den (trockenen) Pulverteig eben berührt. Man füllt nun die Glocke durch Eintauchen in die pneumatische Wanne bis unter die Hülse mit Wasser, hebt sie in die Höhe und stellt sie auf die Brücke der pneumatischen Wanne, dann verbindet man die beiden Guttaperchadrähte mit den Polen einer galvanischen Batterie und schließt den Strom. Die in der Hülse befindliche Pulvermischung wird durch den Platindraht entzündet, und unter ruhigem Aussprühen sinkt der Wasserspiegel, während die Glocke sich mit den Verbrennungsprodukten füllt. Der Versuch giebt eine anschauliche Vorstellung von der

* VAN HASSELT, *Maandblad*, Bd. 9, S. 74. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 495. (S. die Tafel am Ende des Werks Fig. 5.) Die Detailzeichnung des Halses (5a) zeigt die Befestigung der mit Mehlpulver gefüllten Hülse und die Vorüberführung des zur Entzündung dienenden Platindrahts. Der Stab, an welchem die Hülse befestigt ist, läßt sich mit gelinder Reibung am Kork auf und ab schieben.

Wirkungsweise des Schießpulvers und von der Menge der dabei entwickelten Gase im Verhältnis zum Volum der explosiven Substanz.

g) Entzündungsversuch von Schießpulver zur Demonstration der Torpedowirkung. Man formt eine cylindrische Hülse von Pergament- oder Wachspapier durch mehrfaches Umwickeln eines Holz- oder Glasstabes, schließt dieselbe an der einen Seite mit einem Kork, durch welchen zwei mit Guttapercha überzogene Kupferdrähte gehen, die an



Fig. 781.

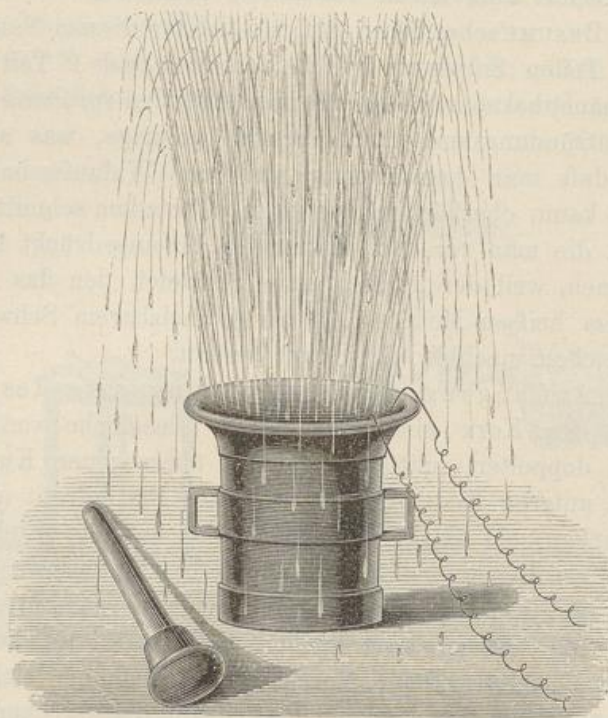


Fig. 782.

Demonstration der Torpedowirkung.

ihren freien Enden durch einen feinen Platindraht verbunden sind. Dann füllt man die Hülse mit 3 g trockenem Schießpulver, schließt auch das andere Ende mittels eines Korks und bindet beide Enden mittels Bindfadens fest zu. Der Platindraht muß etwa in der Mitte der Hülse stehen (Fig. 781). Das Ganze wird mittels Talges eingefettet, um es für eine kurze Zeit für Wasser undurchdringlich zu machen. Die Kupferdrähte verbindet man mit zwei langen Leitungsdrähten, die zu einer galvanischen Batterie (2—3 BUNSEN'sche oder einige Chromsäureelemente) führen, wirft dann die Hülse in einen großen eisernen Mörser und gießt denselben voll Wasser. Wird der elektrische Strom geschlossen, so entzündet sich

das Pulver mit dumpfem Knall und schleudert das Wasser mit außerordentlicher Heftigkeit in die Höhe, wodurch man eine lebendige Vorstellung von der Gewalt der Torpedowirkung gewinnt (Fig. 782).*

§ 188. Salpetrige Säure.

Eine Retorte (3) nebst Gasableitungsrohr, eine Krystallisationsschale. Reine konzentrierte Salpetersäure, arsenige Säure, ein Zink- oder Kadmiumstab, Jodkaliumstärkelösung.

Die salpetrige Säure kann durch Reduktion der Salpetersäure dargestellt werden, entweder durch arsenige Säure oder durch eine organische Substanz (Stärkemehl). Ihre Bereitung in flüssigem Zustande ist indes eine zu umständliche Operation, als daß sie sich zu einem Vorlesungsversuch eignete. Man wird sich damit begnügen können, ihre Bildung und ihre Reaktionen zu zeigen. Zu diesem Zwecke führt man folgende Versuche aus.

a) Reaktionen. Ein salpetersaures Salz (salpetersaures Kalium) wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure stark angesäuert, um die Salpetersäure frei zu machen. Dann rührt man die Lösung mit einem Zink- oder besser Kadmiumstab um und setzt etwas Jodkaliumstärkelösung zu, welche sofort blau wird. Daß diese auf Abscheidung von Jod aus dem Jodkalium beruhende Reaktion nicht durch die Salpetersäure veranlaßt wird, zeigt man, indem man eine ebenso bereitete Lösung mit der Jodkaliumstärkelösung versetzt, bevor man jene mit dem Kadmiumstäbchen umrührt. Selbstverständlich muß das angewandte salpetersaure Salz frei von jeder Spur salpetriger Säure sein.

Eine sehr geringe Menge eines salpetrigsauren Salzes wird in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure und dann mit Jodkaliumstärkelösung versetzt; es tritt sofortige Bläuung ein.

b) Bildung. In eine Retorte bringe man etwas arsenige Säure und konzentrierte reine Salpetersäure, von welcher man gezeigt hat, daß sie die Jodkaliumstärkelösung nicht blau färbt. Dann erhitze man die Mischung und leite die sich entwickelnden Dämpfe in Wasser. Durch Zusatz von Jodkaliumstärke zu letzterem kann man bald die Gegenwart von salpetriger Säure nachweisen.

§ 189. Bildung der salpetrigen Säure durch direkte Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff.

- a) *Ein Funkeneudiometer, ein Induktionsapparat.*
 b) *Ein Glasballon von 3—4 l Inhalt. Ein etwa 40 cm langes, zu einer*

* BASAROW, *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 10, S. 25.

feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr, ein Wasserstoffentwicklungsapparat, Jodkaliumstärkelösung.

c) *Ein langes Stück Magnesiumband. Ein Kolben von etwa 2 l Inhalt.*

a) Bildung durch den elektrischen Funken. Ein Funken-eudiometer (siehe Fig. 642, S. 485) wird mit der Öffnung nach oben durch einen Retortenhalter festgehalten und die Drähte mit einem Induktionsapparat verbunden. Nachdem die Funken des letzteren einige Minuten lang zwischen den Spitzen der Platindrähte übergesprungen sind, beobachtet man eine schwache Rötung der Luft im Innern der Röhre, und durch Einspritzen von Wasser und Zusatz von etwas Jodkaliumstärkelösung überzeugt man sich von der Bildung salpetriger Säure.

b) Bildung bei der Verbrennung von Wasserstoff. Ein Glasballon wird mit der Öffnung nach unten in senkrechter Lage, doch ein wenig seitlich geneigt, in ein Stativ gespannt und die Gasentwicklungsröhre mit einem Wasserstoffapparat verbunden. Man zündet das aus jener austretende Wasserstoffgas an und reguliert den Strom so, daß die Flamme höchstens 4—5 mm groß ist. Dann führt man das Rohr, durch einen Röhrenhalter getragen, von unten her in den Ballon und läßt die Flamme längere Zeit darin brennen. Das sich bald an den Wänden des Ballons kondensierte Wasser sammelt sich zu Tropfen, die man, sobald sie unten ausfließen, auf einen Streifen blauen Lackmuspapiers tropfen läßt. Dasselbe wird schwach gerötet. Dann unterbricht man den Gasstrom, nimmt den Ballon aus dem Stativ, gießt etwas destilliertes Wasser hinein, schwenkt damit die Wände aus und setzt einige Tropfen Jodkaliumstärkelösung zu, welche durch Blaufärbung die Gegenwart von salpetriger Säure anzeigt.

c) Bildung bei der Verbrennung von Magnesium. Man entzündet ein Magnesiumband von etwa 40 cm Länge und taucht es brennend in einen großen mit Luft gefüllten Glaskolben. Man senkt das Metall immer tiefer bis zur vollständigen Verbrennung. Hierauf gießt man destilliertes Wasser in den Kolben und fügt Jodkaliumstärkelösung zu, wodurch sich die Anwesenheit von salpetriger Säure ergibt (KÄMMERER*).

d) Bildung bei der Verbrennung flüssiger Brennmaterialien. Nach FIGULIER** bilden sich bei der Verbrennung von Olivenöl, Terpeninöl, Fichtennadelöl und Alkohol stets mehr oder weniger große Mengen

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 10, S. 1684. — *Chem. Centr.-Blatt* 1877, S. 770.

** *Journal de Pharmacie et de Chimie* [6] Bd. 13, S. 374. — *Chem. Centr.-Blatt* 1886, S. 337.

von salpetriger Säure und zugleich Salpetersäure. Der Nachweis kann dadurch geschehen, daß man über die Flamme einen großen Porzellan- oder Glastrichter stülpt und die Verbrennungsprodukte mittels eines Aspirators durch eine gut gekühlte, mit Wasser beschickte Waschflasche (ohne lange Kautschukverbindung mit dem Trichter) saugt. Mittels der bekannten Reagenzien (Jodkaliumstärkepapier und stark verdünnte Indigolösung) läßt sich dann in dem Wasser die Gegenwart der beiden Säuren nachweisen.

§ 190. Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd).

a) *Eine Retorte (3) mit U-förmiger Vorlage. Salpetersaures Blei; rote rauchende Salpetersäure; eine Kältemischung aus Koch-*

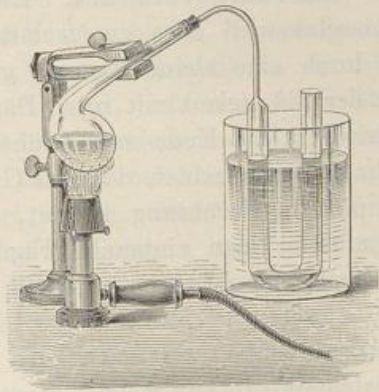


Fig. 783. Darstellung von Untersalpetersäure.

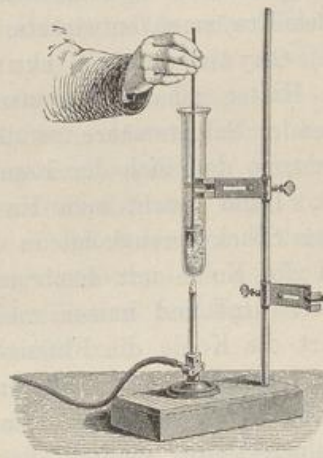


Fig. 784. Oxydation durch rote rauchende Salpetersäure.

salz und gestossem Eis oder Glaubersalz und konzentrierter Salzsäure.

b) *Ein Stück Sprengkohle, Kalium, ein sogenanntes Verbrennungslöffelchen. Ein mittelgroßer Fußcylinder oder ein Kolben von etwa 500 ccm Inhalt.*

c) *Flüssige Untersalpetersäure im Kondensationsrohre, ein kleiner Fußcylinder mit Krystallisationsschale statt pneumatischer Wanne.*

a) Darstellung der Untersalpetersäure. Einige Eßlöffel voll salpetersaures Blei werden in der Reibschale fein zerrieben und in eine Retorte gebracht. Diese befestigt man in einem Retortenthalter, so daß der Hals schräg nach oben gerichtet ist, und verbindet sie mit einem U-förmigen Kondensationsrohr (Fig. 783) oder mit einem von den zur

Kondensation der schwefligen Säure dienenden Apparaten (S. 379) als Vorlage. Letztere wird mit einer Kältemischung umgeben. Man erwärmt nun das salpetersaure Blei mäfsig, wodurch es alsbald zum Schmelzen kommen wird. (Wenn die Krystalle nicht fein zerrieben sind, so verursachen sie durch Verknistern ein langandauerndes Fortspritzen kleiner Krystallfragmente, was zu verhüten ist.) Die geschmolzene Masse fängt bald an, unter Entwicklung roter Dämpfe stark zu schäumen, deshalb darf die Retorte auch nur zu $\frac{1}{3}$ mit der Masse gefüllt sein. Die roten Dämpfe kondensieren sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit, während durch das austretende Gas (Sauerstoff) ein glimmender Holzspan entzündet werden kann (s. S. 623).

Auch aus roter rauchender Salpetersäure, welche eine Auflösung von Untersalpetersäure in konzentrierter Salpetersäure ist, läfst sich jene durch gelindes Erwärmen entwickeln.

b) Oxydierende Wirkung der Untersalpetersäure. Ein von einem Halter gehaltenes großes Probierrglas wird etwa zu $\frac{1}{4}$ mit roter rauchender Salpetersäure gefüllt und durch eine kleine Flamme gelinde erwärmt, so dafs sich der Raum über der Flüssigkeit mit roten Dämpfen erfüllt. Dann taucht man ein cylindrisches, am Ende zum Glühen gebrachtes Stück Sprengkohle in das Rohr und beobachtet, dafs das Glühen, sobald die Kohle mit den roten Dämpfen in Berührung kommt, sofort lebhafter wird und immer zunimmt, je tiefer man eintaucht (Fig. 784). Berührt die Kohle die Flüssigkeit, so tritt eine Flamme auf, und wenn man sie ganz in die Säure eintaucht, so setzt sich die flammende Verbrennung unter starkem Aufwallen der Flüssigkeit fort. Dafs es nicht die Salpetersäure, sondern die Untersalpetersäure ist, welche diese Verbrennung veranlafst, läfst sich darthun, wenn man den Versuch mit gewöhnlicher Salpetersäure wiederholt. Diese bewirkt zwar auch eine Oxydation der Kohle, aber ohne Entflammung.

Kalium verbrennt in gasförmiger Untersalpetersäure. Um dies zu zeigen, wird ein mittelgroßer Fufscylinder oder auch ein Glaskolben (von etwa 500 ccm Inhalt) mit Untersalpetersäure gefüllt, indem man die im U-Rohr durch die Kältemischung kondensierte Flüssigkeit (durch vorsichtiges Eintauchen in warmes Wasser) gelinde erwärmt und die entweichenden Dämpfe durch ein langes Glasrohr bis auf den Boden des Gefäßes leitet. Dann bringt man ein kleines Stück Kalium in ein sogenanntes Phosphorlöffelchen, erwärmt es gelinde und vorsichtig über der Flamme und taucht es in das Glas, worauf die Entzündung des Metalls eintritt.

c) Verhalten der Untersalpetersäure zu Wasser. Die Untersalpetersäure trägt ihren Namen mit Unrecht, da sie mit Basen keine

Salze bildet, sondern sich dabei in salpetrige Säure und Salpetersäure umsetzt. Sie sollte deshalb richtiger Stickstoffdioxyd genannt werden. Auch mit Wasser erleidet sie Zersetzung, und zwar in zweierlei Weise: entweder zerfällt sie wie mit Basen in salpetrige Säure und Salpetersäure oder in Stickoxyd und Salpetersäure. Ist wenig Wasser vorhanden und die Temperatur möglichst niedrig, so tritt vorwiegend die erste Reaktion, unter anderen Umständen die zweite ein, doch gehen in der Regel beide nebeneinander. Man leite etwas gasförmige Untersalpetersäure in einen kleinen, mit Wasser gefüllten Fufscylinder, welcher in einer Krystallisationsschale wie in einer pneumatischen Wanne aufgestellt ist. Die Säure entwickelt man entweder durch gelindes Erwärmen von roter rauchender Salpetersäure oder kondensierter flüssiger Säure, doch bringe man die Gasableitungsröhre nicht eher unter die Öffnung des mit Wasser gefüllten Cylinders, als bis die Luft aus dem Entwicklungsgefäß ausgetrieben ist. Die roten Dämpfe werden vom Wasser zum größten Teil verschluckt, welches farblos bleibt. Dabei aber steigt eine gewisse Menge eines farblosen Gases (Stickoxyd) in dem Cylinder auf, dessen Natur dadurch kenntlich wird, daß man nach Beendigung der Destillation durch Aufheben des Cylinders aus dem Wasser etwas Luft eintreten läßt, wodurch gleich wieder rote Dämpfe entstehen, die indes bald vom Wasser absorbiert werden. Man beachte die Vorsicht, das Gasableitungsrohr sofort aus dem Wasser zu nehmen, wenn die Destillation beendet ist, damit nicht Wasser in das Entwicklungsgefäß zurücktritt.

Daß in dem farblosen Sperrwasser der pneumatischen Wanne Salpetersäure vorhanden ist, wird gezeigt, indem man etwas davon in einem Probierringlächchen mit Indigolösung versetzt, die sich sogleich entfärbt; andererseits wird die Gegenwart der salpetrigen Säure durch Zusatz von Jodkaliumstärkelösung, welche sich blau färbt, nachgewiesen.

§ 191. Stickoxyd.

- a) *Eine Gasentwicklungsflasche (1 l) zur Darstellung von Stickoxyd, Salpetersäure, Kupferblechschnitzel. Ein Wasserstoffentwicklungsapparat. Ein hoher Fufscylinder nebst Glasplatte.*
- b) *Derselbe Cylinder. Schwefelkohlenstoff.*
- c) *Eine hohe, verhältnismäßig enge tubulierte Glasglocke oder ein hoher Fufscylinder mit zwei Hahnröhren, ein mit Sauerstoff gefüllter Gasometer.*

Die Darstellung des Stickoxyds aus Salpetersäure und Kupfer ist bereits oben unter § 183, a) beschrieben. Hier folgen einige Versuche, welche zeigen sollen, daß es fähig ist, einerseits Sauerstoff abzugeben (die Verbrennung zu unterhalten), andererseits Sauerstoff aufzunehmen.

- a) Verbrennung von Wasserstoff in Stickoxyd. Ein hoher Fußcylinder wird in der pneumatischen Wanne zur Hälfte mit Stickoxyd und dann mit Wasserstoff ganz voll gefüllt. Hierauf hebt man ihn mit einer Glasplatte bedeckt heraus, stellt ihn aufrecht und nähert in dem Augenblick, wo man die Glasplatte abzieht, der oberen Mündung einen brennenden Span. Das Gasmischung verbrennt ruhig mit heller Flamme.
- b) Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd. Ein

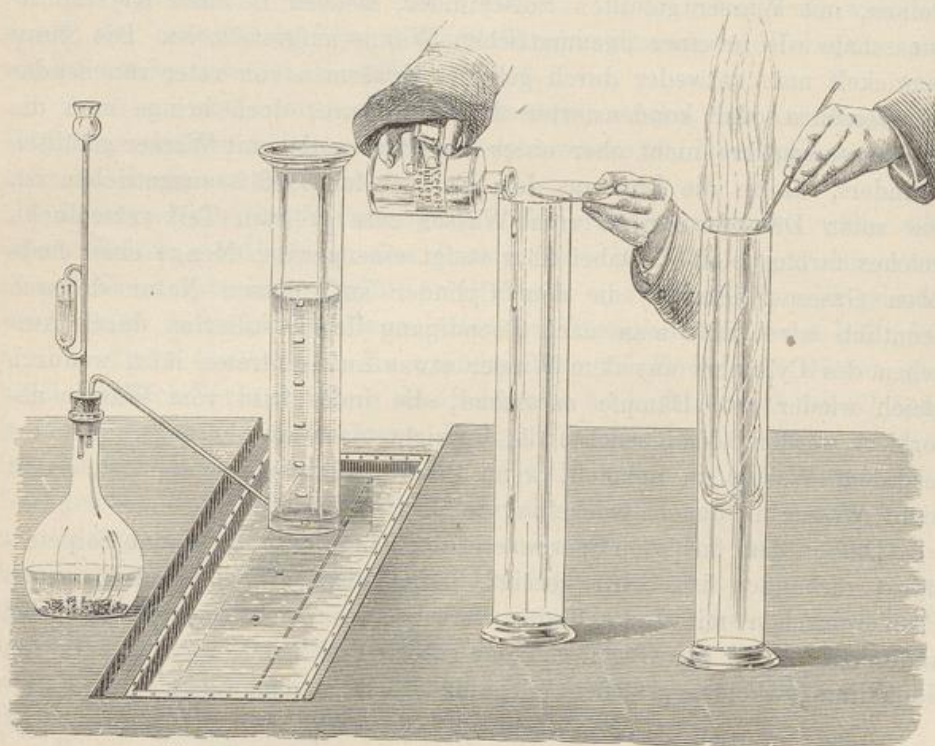


Fig. 785.

Fig. 786.

Fig. 787.

Darstellung von Stickoxyd, Mischung mit Schwefelkohlenstoffdampf und Explosion.

hoher Fußcylinder wird mit Stickoxydgas vollständig gefüllt (Fig. 785), mit einer Glasplatte bedeckt, aus dem Wasser gehoben und aufrecht auf den Tisch gestellt. Hierauf gießt man, indem man die Glasplatte ein wenig lüftet, einige Kubikcentimeter Schwefelkohlenstoff hinein (Fig. 786), bedeckt den Cylinder rasch wieder und schwenkt ihn, während man die Glasplatte festhält, mehrmals hin und her, damit sich der ganze Innenraum mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff sättige. Endlich entzündet man nach Wegziehen der Glasplatte das Gasmengenge mittels eines brennenden Fidibus (Fig. 787). Unter schwacher, vollständig ungefährlicher

Explosion erfüllt sich der ganze Cylinder mit einer blendend leuchtenden, oben hoch herausschlagenden Flamme, welche durch Verbrennung des Schwefelkohlenstoffdampfs auf Kosten des im Stickoxyd enthaltenen Sauerstoffs entsteht. Die Verbrennung ist aber nur eine unvollkommene, da der Schwefel unverbrannt bleibt und die Innenwand des Glascylinders in Form eines gelben Überzugs bedeckt. Man beseitige denselben durch Auswaschen des Cylinders sogleich, da er nach dem Antrocknen sehr schwer wieder zu entfernen ist.

Mit kontinuierlich brennender Flamme läßt sich dieses Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlicht nach BRANDSTETTER* mit dem in Figur 788 gezeichneten Apparat herstellen. Der einfache Apparat besteht aus einem Messingnäpfchen von circa 3 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, in dessen Centrum am Boden ein fest eingelötetes, im Innern bis zur Mündungshöhe reichendes Messingröhrchen von Federkielweite geht. Durch das nach unten herausragende Ende wird das Näpfchen vertikal befestigt und durch Schlauch mit einem Gasometer verbunden, welcher Stickoxydgas enthält. Man füllt das Näpfchen mit Schwefelkohlenstoff und läßt dann, nachdem die Flamme infolge Siedens des Schwefelkohlenstoffs zu einem hohen Kegel sich erhoben hat, durch die Öffnung des Gasometers das Gas eintreten. Statt des letzteren kann man auch Sauerstoff verwenden, welcher eine circa 5 Minuten wirkende Flamme mit intensiv violetterm Licht erzeugt.

c) Aufnahme von Sauerstoff durch Stickoxyd. Ein hoher, enger, tubulierter Fufscylinder wird mit einem Kork verschlossen, der von einem umgebogenen Glasröhrchen durchbohrt ist. Letzteres verbindet man mit dem Ausströmungsrohr eines Sauerstoffgasometers, dessen Hahn geschlossen ist. Nun füllt man den Cylinder durch Eintauchen in die pneumatische Wanne ganz mit Wasser, hebt ihn empor und stellt ihn auf die Brücke. Inzwischen war die Entwicklung des Stickoxydgases in der Gasentwicklungsflasche so weit in Gang gebracht, daß die roten Dämpfe aus dem Kolben ganz verschwunden sind (Fig. 789). Man nimmt, sobald dies geschehen, den Kautschukschlauch und führt ihn unter die tubulierte Glocke, bis letztere ganz mit Stickoxyd gefüllt ist. Hierauf beseitigt man die Gasentwicklungsflasche und läßt durch Öffnen des Gasometerhahns einige Blasen Sauerstoff von oben her eintreten. Im oberen Teile der Glocke treten sofort stark gefärbte, rote Dämpfe auf, während der untere Teil des Kolbeninhalts



Fig. 788.

* *Zeitschrift für phys. und chem. Unterricht*, Bd. 9, S. 171. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, II, S. 410.

farblos bleibt. Durch die hierbei entwickelte Wärme wird das Gas ausgedehnt, und es kann, wenn der Cylinder nicht tief genug in Wasser taucht, ein Teil des Gases durch die untere Öffnung herausgedrückt werden. Dies muß vermieden werden, und deshalb soll man anfangs nur sehr wenig Sauerstoff eintreten lassen. Als bald hört die Ausdehnung des Gases auf, durch Absorption der roten Dämpfe seitens des Wassers

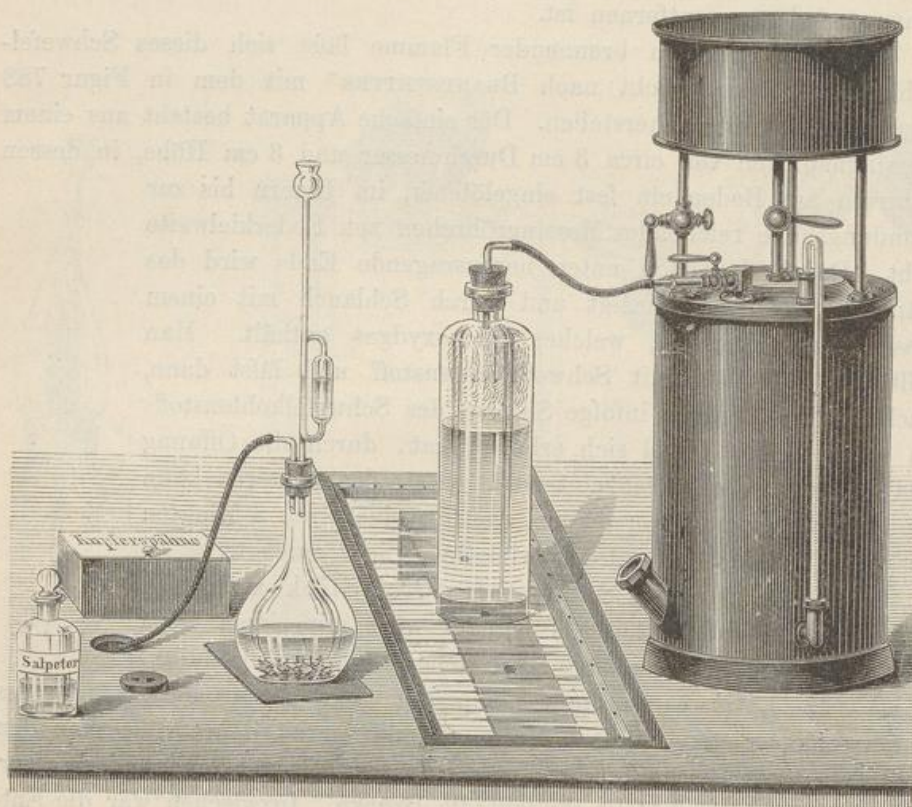


Fig. 789.

Fig. 790.

Wechselwirkung zwischen Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser.

vermindert sich das Gasvolum, und der Wasserspiegel in der Glocke steigt. Durch Eintritt von neuem Sauerstoff wiederholt sich der Vorgang, während das Wasser immer höher steigt (Fig. 790). Man wartet jedesmal mit dem Öffnen des Hahns so lange, bis der Glockeninhalte wieder vollständig farblos geworden ist. Wendet man geeignete Vorsicht beim Zulassen des Sauerstoffs an, so läßt sich alles Gas zum Verschwinden bringen und die Glocke vollständig mit Wasser füllen, wodurch die Umwandlung des Stickoxyds zuerst in Untersalpeter- und daraus in

salpetrige und Salpetersäure bewiesen wird. Läßt man den Sauerstoff gegen das Ende hin zu rasch eintreten, so gelingt es schwer, das Gas völlig zum Verschwinden zu bringen.

Anstatt der Glasglocke wendet man nach einem Vorschlag von AUSTEN* zur Ausführung dieses Versuchs mit Vorteil einen hohen Fußcylinder mit Stöpsel an, welcher, wie Figur 791 zeigt, mit Glasröhren versehen ist. Der Cylinder wird mit durch etwas Lackmus und einige Tropfen Kalilauge blaugefärbtem Wasser ganz gefüllt und dann durch das längere Rohr gut durch Kalilauge gewaschenes NO-Gas eingeführt, während das Wasser durch das kurze Rohr abfließt. Man zeigt, daß das Lackmus durch Stickoxyd nicht gerötet wird. Dann läßt man durch das kurze Rohr Sauerstoff einsteigen, verschließt die Hähne, schüttelt, taucht die Rohrenden in Wasser und öffnet den Hahn des kurzen Rohrs. Im übrigen wird der Versuch, wie oben angegeben ist, beendet. Diese Einrichtung hat die Bequemlichkeit, daß man den Cylinder in der Hand halten und den Vorgang besser demonstrieren kann.

§ 192. Absorption des Stickoxyds durch Salpetersäure, bezw. Eisenvitriol.

- a) *Konzentrierte Salpetersäure von 1,5 spez. Gew., mehrere Kelchgläser. Eine Gasentwicklungsflasche für Stickoxyd. Kupferblechschnitzel und gewöhnliche Salpetersäure.*
- b) *Eisenvitriol.*

a) Durch Salpetersäure. Man gieße in ein Kelchglas 50 bis 100 ccm konzentrierte Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. und stelle durch Vermischen mit angemessenen Mengen Wasser noch 3 oder 4 verdünntere Säuren dar von allmählich geringerem spez. Gewicht bis zu 1,1. Von jeder dieser Mischungen gieße man ebenfalls 50—100 ccm je in ein Kelchglas. Dann wird Stickoxyd in der gewöhnlichen Weise dargestellt und dasselbe mittels einer Glasröhre der Reihe nach in die verschiedenen Kelchgläser geleitet. Der Versuch ist unter dem gut ventilierten Abzugsrohre auszuführen. Das Gas wird von den verschiedenen Säuren absorbiert und verwandelt sich unter Reduktion der Salpetersäure (welche in salpetrige Säure übergeht) in Untersalpetersäure. Diese färbt die Säure rot, die salpetrige

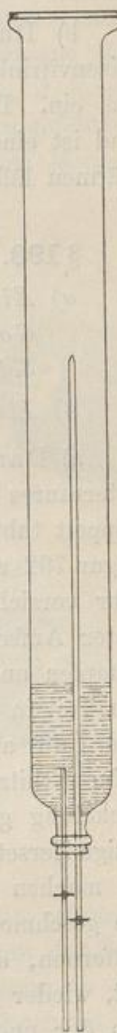


Fig. 791.

* *American Chemical Journal*, Bd. 11, S. 270. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, S. 357.

Säure dagegen grün. Von der Menge des in solcher Weise zersetzten Gases hängt die Farbe der Säure ab. Die höchst konzentrierte Säure wird rot, die weniger konzentrierte gelb, bzw. grün (bei starker Abkühlung durch Eis blau), und die ganz verdünnte Säure bleibt farblos.

b) Durch Eisenvitriol. Man bereitet sich eine kalt gesättigte Eisenvitriollösung und leitet (unter dem Abzug) längere Zeit Stickoxydgas ein. Die Flüssigkeit wird dadurch tief dunkelbraun, fast schwarz und ist eine gesättigte Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriol. Durch Erwärmen läßt sich ersteres wieder austreiben.

§ 193. Stickoxydul; Darstellung und Eigenschaften.

a) *Eine Retorte (300 ccm) mit tubulierter Kugelvorlage und Gasableitungsrohr, eine pneumatische Wanne, ein Fußcylinder. Salpetersaures Ammoniak.*

b) *Ein Gasentwicklungskolben, Zink, Salpetersäure.*

a) Darstellung aus Ammoniumnitrat. Ein Eßlöffel voll salpetersaures Ammoniak wird in die Retorte gebracht, diese mit einer doppelt tubulierten Vorlage und einem Gasableitungsrohre verbunden, wie Figur 792 zeigt. Man erhitzt dann die Retorte durch eine kleine Flamme sehr vorsichtig. Das Salz fängt bald zu schmelzen an und entwickelt unter Aufschäumen reichliche Mengen von Gas, welches aus Wasserdämpfen und Stickoxydul besteht. Erstere kondensieren sich zum größten Teil in der Vorlage; letzteres fängt man im Cylinder auf, nachdem alle Luft aus der Retorte und der Vorlage vertrieben ist. Man darf beim Erhitzen nur sehr mäßige Wärme anwenden und muß die Entwicklung gut regulieren, da sehr leicht allzstarke, selbst explosionsartige Zersetzung des Salzes eintreten kann, worauf besonders aufmerksam zu machen ist. Das Aufschäumen darf nur ganz mäßig sein. Sobald die geschmolzene Masse zu steigen beginnt, muß man sogleich die Lampe entfernen, sie aber, sobald die Heftigkeit der Zersetzung nachgelassen hat, wieder unterschieben, damit nicht etwa ein Rücksteigen von Wasser aus der pneumatischen Wanne in die Vorlage oder in die Retorte eintritt. Das Salz verwandelt sich vollständig in die genannten beiden Gase und hinterläßt keinen Rückstand.

Damit der Versuch ganz gefahrlos verläuft, sind einige Vorsichtsmaßregeln anzuwenden. Besonders wichtig ist, daß man das Salz vor dem Einbringen in das Zeretzungsgefäß bei gelinder Wärme vollständig trocknet. Geschieht dies nicht, so kondensiert sich der Wasserdampf im oberen Teile der Retorte, tropft auf die Masse herab und kühlt dieselbe

ab. Die Zersetzung in Stickoxydul tritt erst bei 220° ein, deshalb kann sie, solange das Wasser noch nicht vollständig verjagt ist, nur langsam stattfinden. Wenn man in diesem Zeitpunkt die Entwicklung durch Vergrößerung der Flamme beschleunigen will, so wird anfänglich dadurch nur die Verjagung des Wassers beschleunigt, und dann tritt plötzlich eine sehr lebhaft Gasentwicklung ein. Verkleinert man die Flamme nicht gleich, so erfolgt in der Regel eine Explosion. Die Zersetzung des Ammoniumnitrats gehört zu den exothermischen Reaktionen, d. h. sie entwickelt selbst Wärme. Diese addiert sich zu der direkt zugeführten und veranlaßt dann eine sehr plötzliche Zersetzung größerer Mengen von Salz.

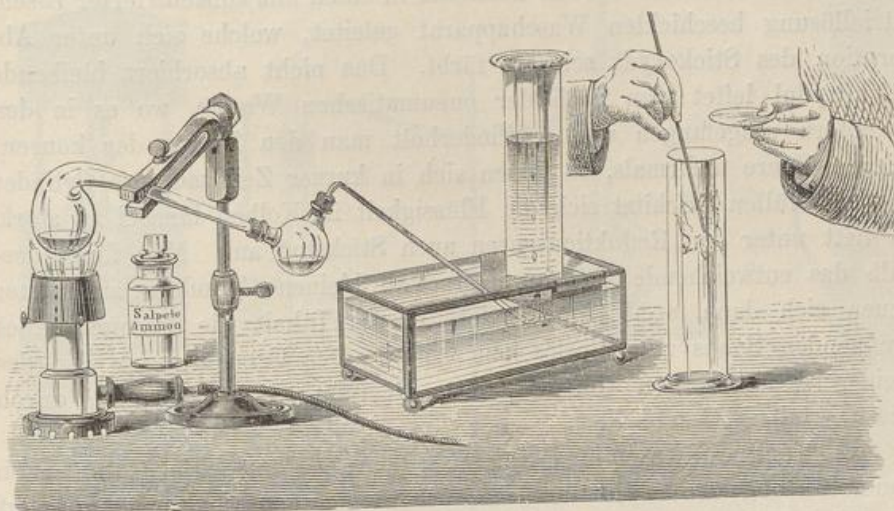


Fig. 792.

Fig. 793.

Darstellung und Wirkung des Stickoxyduls.

Hiernach hat man, um die Darstellung des Stickoxyduls gefahrlos zu machen, folgendermaßen zu verfahren. Zuerst trocknet man das Salz in einer Schale vorsichtig aus, dann bringt man es noch warm in die Retorte und erhitzt anfangs mit ganz kleiner Flamme, welche man allmählich steigert, bis die Zersetzung beginnt, und dreht dann die Flamme sofort wieder zurück. Auch darf man die Operation nicht zur vollständigen Zersetzung der ganzen Salzmasse fortführen, weil sonst gegen das Ende leicht eine Überhitzung eintreten kann (CAZENEUVE*).

* *Journal de Pharmacie et de Chimie* [5], Bd. 6, S. 67. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 241.

Darstellung aus Salpetersäure und Zink. In anderer Weise läßt sich dasselbe Gas durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zink erzeugen, was gefahrlos ist, und sich für Unterrichtszwecke besonders deshalb empfiehlt, weil sich dadurch die partielle Reduktion der Salpetersäure durch Metalle gut demonstrieren läßt. Man soll nach MARECK* folgendermaßen verfahren: In einem gewöhnlichen Gasentwickelungskolben wird das Zink mit verdünnter Salpetersäure übergossen. Setzt man dann zeitweilig kleinere Portionen konzentrierter Salpetersäure hinzu, so tritt stofsweise eine rasche, jedoch bald wieder aufgehörende Gasentwicklung unter kochender Bewegung der Flüssigkeit ein. Da sich hierbei der Kolben stark erhitzt, setzt man ihn, wenn nötig, zur Kühlung in Wasser. Die entwickelten Gase werden zunächst in einen mit konzentrierter Eisenvitriollösung beschickten Waschapparat geleitet, welche sich unter Absorption des Stickoxyds schwarz färbt. Das nicht absorbiert bleibende Stickoxydul leitet man nach der pneumatischen Wanne, wo es in den Cylindern aufgefangen wird. Wiederholt man den Zusatz der konzentrierten Säure mehrmals, so lassen sich in kurzer Zeit mehrere Cylinder mit N_2O füllen. Erhitzt sich die Flüssigkeit im Kolben hierbei zu stark, so tritt unter den Reduktionsgasen auch Stickstoff auf. Man fängt deshalb das entweichende Gas in mehreren kleinen Cylindern auf; unter denen sich dann wohl einer findet, dessen Inhalt die Flamme eines brennenden Spans zum Verlöschen bringt. Der Versuch zeigt also das gleichzeitige Auftreten von NO_2 (rote Dämpfe), NO (Absorption durch Eisenvitriol), N_2O und N .

b) Verbrennung im Stickoxydul. Dafs das Stickoxydul noch Sauerstoff abgeben und dadurch die Verbrennung unterhalten kann, zeigt man, indem man einen glimmenden Span eintaucht, welcher sich darin entzündet und annähernd mit ebenso großer Leichtigkeit wie in Sauerstoff fortbrennt (Fig. 793). Die Entzündung des glimmenden Spans tritt aber nur dann ein, wenn das Gas frei von Stickstoff ist oder doch nur wenig davon enthält, was nur bei ganz vorsichtiger Leitung des Prozesses nach der einen oder anderen Darstellungsweise gelingt. Man führt deshalb statt des glimmenden lieber einen brennenden Span ein, welcher wie in Sauerstoff weiter brennt.

Auch andere Körper verbrennen in Stickoxydul: Schwefel mit roter Flamme, Phosphor wie in reinem Sauerstoff, und eine glühende Stahlschnecke verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen. Ferner brennt eine Kerze darin lebhaft fort, ebenso Wasserstoff, der aus einer umgebenen Röhre brennt.

* *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 259.

§ 194. Wechselwirkung zwischen Untersalpetersäure, bezw. Stickoxyd und schwefliger Säure. Darstellung der englischen Schwefelsäure.

Ein Apparat zur Demonstration der Bildung von Schwefelsäure (Fig. 794), dazu eine Gasentwicklungsflasche für Stickoxyd und ein Rohr zur Verbrennung von Schwefel.

Der zur Demonstration der Schwefelsäure dienende Apparat besteht aus einem großen, doppelt tubulierten Glasballon (Fig. 794), in dessen

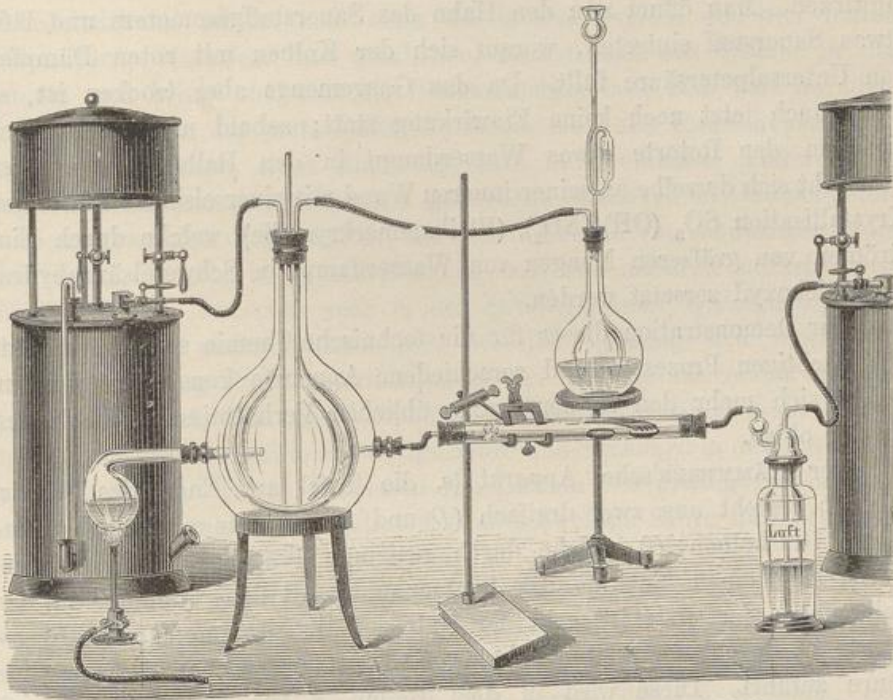


Fig. 794. Darstellung der englischen Schwefelsäure im kleinen.

einen Tubulus eine Retorte eingepaßt ist, während durch den anderen ein bis auf den Boden des Kolbens herabreichendes Rohr führt. In den Stöpsel des Ballons sind zwei lange umgebogene Röhren eingepaßt, welche bis auf den Boden reichen, und außerdem noch eine dritte längere, beiderseits offene Röhre. Die eine der beiden längeren Röhren ist mit einem Sauerstoffgasometer, die andere mit der Stickoxydentwicklungsflasche verbunden. Das Rohr, welches durch den seitlichen Tubulus führt, steht mit einem weiteren böhmischen Glasrohr in Verbindung, in welchem man in einem Porzellanschiffchen Schwefel im Sauerstoffstrom verbrennt. Der Sauerstoff wird zuvor behufs völliger Trocknung durch eine mit

Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. In der Retorte endlich ist Wasser.

Man beginnt den Versuch damit, daß man den Ballon zuerst durch Verbrennung genügender Mengen von Schwefel ganz mit schwefliger Säure füllt, dann läßt man durch Anlegen des betreffenden Schlauchs etwas Stickoxyd ein (bis dahin war die Flasche, die zur Entwicklung dieses Gases dient, vom Apparat getrennt und der Schlauch in das Abzugsrohr des Experimentiertisches gesenkt). Der Inhalt des Kolbens bleibt farblos, weil trockenes Stickoxyd und schweflige Säure nicht aufeinander einwirken. Man öffnet nun den Hahn des Sauerstoffgasometers und läßt etwas Sauerstoff eintreten, worauf sich der Kolben mit roten Dämpfen von Untersalpetersäure füllt. Da das Gasgemenge aber trocken ist, so findet auch jetzt noch keine Einwirkung statt; sobald man aber durch Erhitzen der Retorte etwas Wasserdampf in den Ballon treten läßt, überzieht sich derselbe an seiner inneren Wand mit einer eisblumenförmigen Krystallisation SO_2 (OH) (NO_2), (Bleikammerkrystalle), welche durch Einströmen von größeren Mengen von Wasserdampf in Schwefelsäurehydrat und Stickoxyd zersetzt werden.

Zur Demonstration dieses für die technische Chemie so außerordentlich wichtigen Prozesses sind verschiedene Apparate konstruiert worden, welche sich mehr den in der Praxis üblichen Verhältnissen anschließen als der obige.

Der KÄMMERER'sche Apparat (s. die Tafel am Ende des Werks, Fig. 22) besteht aus zwei dreifach (D und E) und einen vierfach tubulierten Glaskolben (C), welche durch geeignete Träger gehalten werden. Durch den einen Tubulus des letztgenannten Ballons (welcher in der Reihenfolge der erste ist) geht der Hals der Wasserdampfentwicklungsretorte G , durch den zweiten Tubulus, a , das Rohr, welches die schweflige Säure zuführt. Diese wird in dem Ballon A aus Kupferspänen und Schwefelsäurehydrat entwickelt und durch Schwefelsäure getrocknet, wozu ein mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr und dann noch eine Waschflasche dient. Das dritte Rohr (durch den obersten Tubulus) ist offen und läßt Luft eintreten, kann aber durch Aufschieben eines Kautschukrohrs mit Glasstöpsel verschlossen werden. Auf den Boden dieses Ballons wird eine angemessene Menge konzentrierter Salpetersäure von 1,52 spez. Gew. gebracht. Der vierte Tubulus ist durch das Glasrohr $b c$ mit dem ersten Tubulus des zweiten Ballons D verbunden, durch dessen obersten Tubulus zwei Glasröhren gehen. Durch die eine kann Wasserdampf aus der Kochflasche H , durch die andere Luft eingeleitet werden. Ebenso ist der dritte Ballon E eingerichtet, der mit D durch das Rohr $d e$ verbunden ist. Die beiden Luftröhren von D und E werden ebenso wie die in dem

Hals des ersten Ballons steckende mit Kautschukschlauch und Gummistöpsel verschlossen. Der letzte Tubulus des letzten Ballons ist mit einem Gasableitungsrohr *f* verbunden, welches in den Ventilationskanal des Experimentiertisches gesenkt wird.

Wenn man durch Erhitzen der mit Schwefelsäure und Kupferspänen gefüllten Flasche *A* schweflige Säure in den ersten Ballon eintreten läßt (ohne die Wasserretorte zu erhitzen), so bedecken sich dessen Wände alsbald mit einer reichlichen Efflorescenz von Bleikammerkrystallen, indem die schweflige Säure mit der Salpetersäure in Wechselwirkung tritt. Die Wechselwirkung pflanzt sich auch bis in den zweiten und den dritten Ballon fort. Nachdem dies geschehen, erhitzt man das Wasser in der Retorte und bringt dadurch die Bleikammerkrystalle zum Verschwinden. Dann öffnet man das erste Luftrohr, indem man den Kautschukschlauch abzieht und mittels eines Blasebalgs Luft in *C* einbläst, wodurch das aus den Bleikammerkrystallen frei gewordene Stickoxyd in Untersalpetersäure umgewandelt wird, welche mit neuen Mengen von schwefliger Säure und Wasserdämpfen in Wechselwirkung tritt und dadurch entfärbt wird. Währenddessen läßt man auch in den zweiten Ballon Wasserdampf und Luft eintreten, wodurch auch hier derselbe Vorgang sich wiederholt. Die Entwicklung des Wasserdampfs in der Retorte des ersten Ballons wird so reguliert, daß sich hier keine Bleikammerkrystalle mehr bilden, sondern nur unverbrauchte schweflige Säure und Stickoxyd in den mittelsten Ballon eintreten. Durch Einblasen von Luft in den dritten Ballon kann man nun leicht sehen, ob Stickoxyd oder schweflige Säure im Überschuss ist, und danach den Gang regulieren.*

Eine andere Form des Apparats, welcher sich den in der Technik üblichen Verhältnissen anschließt, ist von MARECK** angegeben worden und in Figur 795 abgebildet. Die Flasche 1 hat einen Rauminhalt von 10—15 l und ist nahe am Boden mit einem Tubulus versehen. In diesen tritt durch Kork ein bis in die Mitte des Bodens reichendes nach oben gebogenes Rohr für den Wasserdampf ein, welcher in dem Kolben 2 entwickelt wird. Letzterer ist durch ein kurzes Knierohr und einen Gummischlauch mit dem äußeren Ende des Dampfrohrs verbunden, und kann leicht durch Abziehen bzw. Aufstecken des Schlauchs von dem Apparate getrennt und wieder damit verbunden werden. Eine zweite Durchbohrung des Stöpsels im Tubulus dient zur Aufnahme eines nicht zu engen Rohrstücks, welches mit der Glaskugel 3 verbunden ist. Im Innern derselben befinden sich mehrere nicht zu kleine Bimssteinstücke, welche

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 9, S. 1545.

** *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 257.

mit starker Salpetersäure getränkt sind, von der man noch etwas durch Drehen über die Kugelwandung verteilt. Die schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel im Luft- oder besser Sauerstoffstrome in der Flasche 4 erzeugt, in welche zu diesem Zwecke ein starker Eisenlöffel mit Draht eingeführt ist. Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wird durch einen unten angebrachten Tubulus aus einem Gasometer eingeführt. Die Öffnung der großen Flasche 1 endlich ist durch einen Kautschukschlauch mit einem Absorptionscyliner versehen, welcher bohnen-

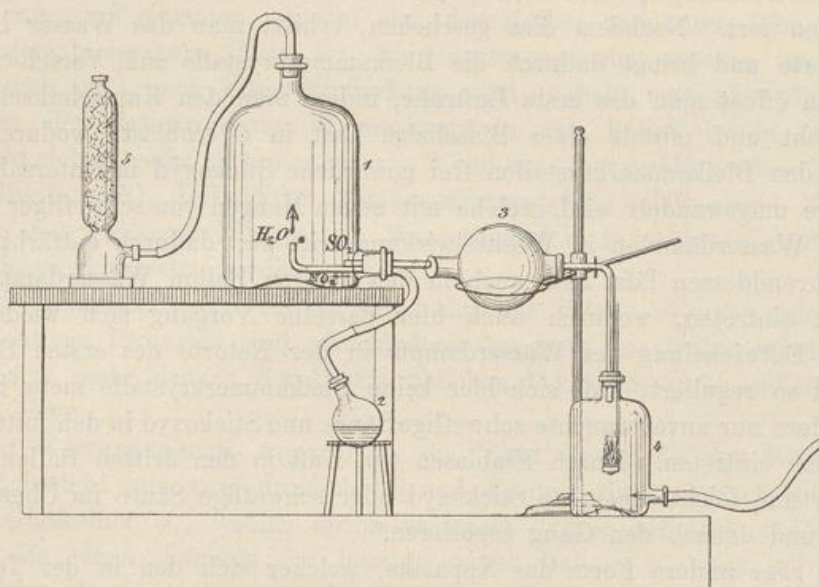


Fig. 795. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach MARECK.

große Koks- oder Bimssteinstückchen, die mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt sind, enthält.

Alle Phasen des Prozesses lassen sich mit dieser Vorrichtung leicht zeigen: Das Auftreten der roten Dämpfe und die Bildung der Bleikammerkrystalle bei Mangel an Wasserdampf, das Verschwinden der letzteren nach Eintritt von Dampf, die Bildung der Kammersäure am Boden der Flasche 1 etc. Sperrt man zuletzt den Gasstrom ab, so daß der Schwefel in der Flasche 4 verlischt, so tritt die Untersalpetersäure, welche den Raum der Kugel 3 erfüllt, in die Verbrennungskammer 4, worauf sich die Wandung derselben sofort mit Bleikammerkrystallen überkleidet. Die in Flasche 5 in den unteren Raum abgetropfte Schwefelsäure dient zur Demonstration des Gay-Lussac-Turms.

WILBRANDT* empfiehlt den in Figur 796 abgebildeten Apparat. In dem Kolben links wird schweflige Säure entwickelt, welche, nachdem sie eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche passiert hat, in einen mit starker Salpetersäure gefüllten Kugelapparat tritt. Hierbei treten braune Dämpfe von Untersalpetersäure auf, welche in dem zweiten mit Wasser gefüllten Kugelapparat absorbiert werden. Das nunmehr farblose Gas tritt in einen großen Kolben und färbt sich hier wieder braun, wodurch sich die Gegenwart von Stickoxyd zu erkennen giebt. Im Kugelrohr bleibt Salpetersäure, und, wie die später vorzunehmende Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier ergibt, auch etwas salpetrige Säure zurück. Leitet man nun Wasserdampf, welchen man aus dem rechtsstehenden Kölbchen

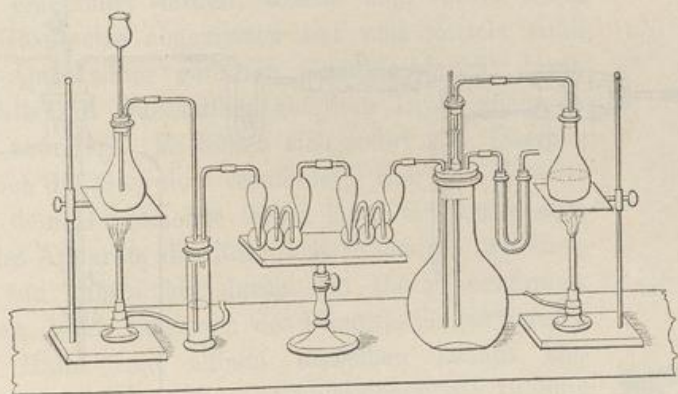


Fig. 796. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach WILBRANDT.

entwickelt, in den Ballon, so entstehen wieder Salpetersäure und Stickoxyd und der Schwefelsäurebildungsprozess beginnt. Der Kolben hat oben einen Aufsatz, welcher so eingerichtet ist, daß der Wasserdampfstrom durch das herausragende Glasrohr Luft einsaugt, wodurch alle Bedingungen für die kontinuierliche Bildung von H_2SO_4 gegeben sind. Verschließt man das Luft einsaugungsrohr, so bleibt der Kolbeninhalt farblos, und aus dem mit Sperrflüssigkeit versehenen U-Rohr treten braune Dämpfe aus, wodurch ein Verlust an Untersalpetersäure angezeigt wird. Der Versuch ist beendet, wenn die Entwicklung der braunen Dämpfe im ersten Kugelapparat nachläßt; derselbe zeigt sich dann mit Schwefelsäure gefüllt.

* Zeitschrift für physikal. und chem. Unterricht, Bd. 1, S. 20. — Chem. Centr.-Blatt 1888, S. 166.

F. C. G. MÜLLER* benutzt zur Demonstration des Bleikammerprozesses den Apparat, der bereits früher bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid beschrieben wurde, indem er das mit Platinasbest gefüllte Rohr beseitigt und statt dessen ein U-Rohr *H* anhängt und dieses mit einer geräumigen Flasche *I* verbindet. Das U-Rohr ist mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, und die Flasche *I* mit einem dreifach durchbohrten Stöpsel verschlossen, in den außer dem Eintrittsrohr für das Gasgemenge noch ein Rohr *K* für den Wasserdampf und ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingesetzt ist, welches mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt wird. Die Darstellung von SO_2 durch Verbrennen von Schwefel in dem Rohre *F* erfolgt in der früher (S. 524) beschriebenen Weise, wobei zugleich der zur Höheroxydation nötige Sauerstoff mit zugeführt wird.

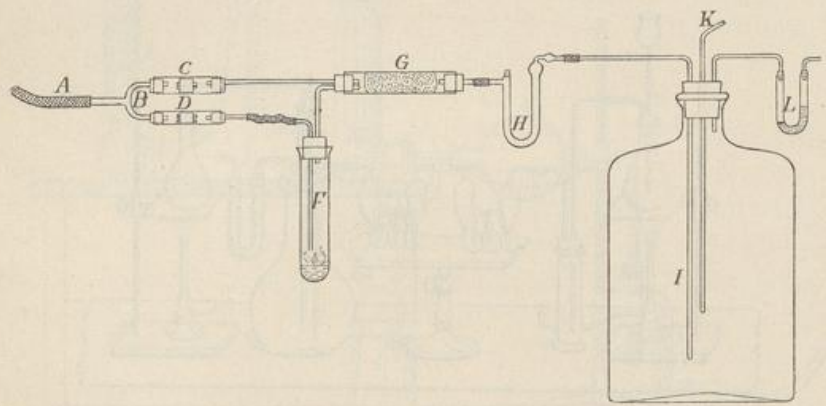


Fig. 797. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach F. C. G. MÜLLER.

Im Anfang des Versuchs erwärmt man *H* ein wenig. Wenn nun dafür gesorgt wird, daß der Wasserkochapparat richtig funktioniert, so geht der Schwefelsäurebildungsprozess so regelmässig von statten, daß durch die Sperrflüssigkeit des Rohres *L* nur wenig Gasblasen aufsteigen.

Um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, setzt man die Flasche *I* in Kühlwasser. Unterbricht man die Einleitung von Wasserdampf, so treten bald weisse Nebel auf, und die innere Wandung der Flasche überzieht sich mit Bleikammerkrystallen, während gleichzeitig aus *L* reichliche Mengen Gas entweichen.

Quantitativ läßt sich nach A. W. HOFMANN** die Oxydation und Reduktion des Stickoxyds, und somit die eigentliche Rolle, welche es

* *Zeitschrift für physikal. u. chem. Unterricht*, Bd. 3, S. 35. — *Chem. Centr.-Blatt* 1890, I, S. 100.

** *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 15, S. 2656. — *Chem. Centr.-Blatt* 1883, S. 363.

bei der Schwefelsäurefabrikation spielt, demonstrieren, wenn man sich dazu des in Figur 798 abgebildeten U-Rohrs bedient. Allerdings verlangt die Ausführung dieses Versuchs schon eine große Übung und Geschicklichkeit im Manipulieren mit Gasen und dürfte deshalb weniger Geübten kaum zu empfehlen sein. Das U-Rohr hat einen engeren und einen weiteren Schenkel. Jener trägt unten einen Abflusshahn, dieser oben einen Dreiweghahn. Nachdem das ganze Rohr mit Quecksilber gefüllt ist, läßt man etwa 40 ccm Stickoxyd einsaugen und markiert den Stand des Quecksilbers durch einen Gummiring oder einen umgelegten Papierstreifen; dann läßt man in derselben Weise 60 ccm reines Schwefeldioxyd eintreten. Beide Gase reagieren nicht miteinander und mischen sich ohne Veränderung. Es müssen nun 30 ccm reiner und trockener Sauerstoff eingeführt werden, welche man vorher schon in einer Gaspipette abgemessen hat und mittels eines ganz mit Quecksilber gefüllten Gummischlauchs durch den ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Dreiweghahn in das Rohr überträgt. Es bilden sich sofort rote Dämpfe, während sich das Gasvolum vermindert. Ehe man Wasserdampf zu dem Gasgemenge treten läßt, muß man zum Schutze des Apparats das Rohr und besonders den Dreiweghahn von außen her durch den Dampf erwärmen. Sobald man durch Aufsetzen des Dampfleitungsschlauchs auf den Hahn und Öffnen desselben Dampf eintreten läßt, beobachtet man vorübergehend die Bildung von Bleikammerkrystallen, und gleichzeitig das Verschwinden der roten Dämpfe. Nachdem der Apparat sich wieder vollständig abgekühlt hat, und der Stand des Quecksilbers adjustiert worden ist, hat man im Rohre wieder das ursprüngliche Volum von Stickoxyd und auf dem Quecksilber schwimmt eine Schicht von Schwefelsäure. Hierbei ist zu beachten, daß man nicht zuviel Wasserdampf eintreten lassen darf, weil das Stickoxyd in der sauren Flüssigkeit etwas löslich ist.

Man kann den Versuch nun in derselben Weise wiederholen, doch ist es nach HORMANN empfehlenswerter, gleich eine vorher bereitete Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (2 Vol. zu 1 Vol.) einzulassen und diese dann durch Wasserdampf in Schwefelsäure zu verwandeln. Nach mehrmaliger Wiederholung vermindert sich das Volum des Stickoxyds allmählich wegen der schon erwähnten Löslichkeit desselben in der Flüssigkeit. Zum Schluß treibt man nach Öffnung des Dreiweghahns das Stickoxyd aus, beobachtet dessen Umwandlung in rote Dämpfe und läßt die Schwefelsäure aus dem Seitenrohre des Dreiweghahns austreten, um sie durch Barytlösung zu identifizieren.

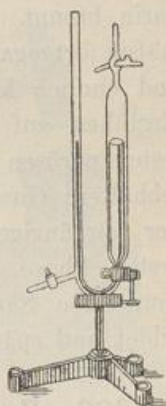


Fig. 798.

III. Oxyde des Chlors als Oxydationsmittel.

§ 195. Zersetzung chlorsaurer Salze durch bloßes Erhitzen.

Chlorsaures Kalium, ein Probierglas nebst Halter.

Ein Probierglas wird etwa zum sechsten Teile mit gepulvertem chlorsauren Kalium gefüllt und in schräger Lage durch einen Probierglashalter festgehalten. Dann erwärmt man vorsichtig durch Untersetzen einer Lampe. Das Salz schmilzt, und bald, nachdem es in ruhigen Fluß gekommen, beginnt die Gasentwicklung, anfangs langsam, allmählich stärker werdend, so daß ein nach einiger Zeit in das Rohr eingeschobener Span sich durch den entbundenen Sauerstoff entzündet und mit lebhaftem Glanze darin brennt. Nachdem die Entwicklung eine Zeitlang ziemlich gleichmäÙig fortgegangen ist, wird das geschmolzene Salz allmählich dickflüssiger, und endlich kommt ein Zeitpunkt, wo die ganze Masse unter lebhaftem Erglühen auf einmal große Massen Sauerstoff ausstößt und zu einem festen porösen Rückstande erstarrt, während das Glühen aufhört. Diese lebhaftere Gasentwicklung gegen das Ende der Zersetzung beruht auf der vorgängigen Bildung von überchlorsaurem Kalium, welches in der ersten Phase der Erhitzung durch Einwirkung eines Teils des freiwerdenden Sauerstoffs auf noch unzersetztes chlorsaures Kalium sich bildet und später wieder zersetzt wird.

§ 196. Zersetzung chlorsaurer Salze durch Erhitzen bei Gegenwart brennbarer Körper.

Eine der größten Reibschalen (innen nicht glasiert) nebst langgestieltem Pistill (Fig. 799), eine Reibschale mittlerer Größe, mehrere kleine Schälchen aus Eisenblech oder Chamottemasse, eine Handwage. Gepulvertes Kaliumchlorat, Schwefel und Schwefelblumen, gepulvertes Schwefelantimon, Eisenstaub, amorpher Phosphor, gelber Phosphor. Strontiumnitrat, Bariumnitrat, trockenes Natriumcarbonat, gepulverte Holzkohle, kohlen-saures Kupfer, Kreide, Borsäure.

a) Entzündung explosiver Gemenge durch Reibung und Schlag. In einer der größten Reibschalen verreise man eine kleine Messerspitze Kaliumchlorat, so daß das Salz überall an der Wand der Schale haften bleibt, dann streue man kaum eine Messerspitze Schwefelblumen möglichst gleichmäÙig in der Schale aus und reibe mit einem schweren Pistill, welches man an dem obersten Ende seines Stiels faßt, in der Schale umher. Unter fort-dauernden kleinen, durchaus ungefährlichen Explosionen entzündet sich das Gemenge, wo es von dem Pistill

getroffen wird, wobei man laute, peitschenknallähnliche Schläge vernimmt (Fig. 799). — Man wasche die Schale sogleich aus und wiederhole den Versuch in ganz derselben Weise, nehme aber statt des Schwefels zuerst amorphen Phosphor und bei einem dritten Versuche Schwefelantimon, aber wiederum nur ganz geringe Mengen. Größerer Sicherheit wegen umwickele man die Hand mit einem Tuche.

Um die Explosion durch Schlag zu bewirken, stelle man ein Gemenge aus gleichen Mengen (nach Augenmaß) von gepulvertem Kaliumchlorat und Schwefelblumen (oder Schwefelantimon) her, indem man beide mittels einer Federfahne auf einem Stück Papier gut miteinander mischt, dann



Fig. 799.

Fig. 800.

Explosion von Schwefel mit chlorsaurem Kali.

wickle man eine ganz kleine Messerspitze davon in etwas Seidenpapier, lege dasselbe auf einen Amboss und schlage mit dem Hammer kräftig auf (Fig. 800).

b) Verbrennen von Phosphor, bezw. Schwefel auf chlorsaurem Kalium. Man fülle einen kleinen Porzellantiegel etwas über die Hälfte mit Kaliumchlorat, drücke mit dem Finger eine Höhlung in das Salz, lege ein Stück gut abgetrockneten Phosphor hinein und entzünde denselben (unter dem Abzug) mittels eines langen Fidibus. Der Phosphor verbrennt mit großer Lebhaftigkeit und mit ähnlichem Glanze, wie in reinem Sauerstoffgas. — Die Verbrennung des Schwefels auf Kaliumchlorat läßt sich zwar in derselben Weise ausführen, wie die auf ge-

schmolzenem Salpeter (§ 187, Fig. 778); weil die Reaktion aber hier eine weit lebhaftere ist als dort und sehr leicht explosionsartig verlaufen kann, so ist die Anstellung des Versuchs in dieser Weise nicht anzuraten. Auf jeden Fall darf, wenn man ihn dennoch ausführen will, das Kaliumchlorat nur mäßig erhitzt werden, so daß die Sauerstoffentwicklung kaum begonnen hat, auch darf man nur ganz kleine (kaum hirsekorngroße) Stücke Schwefel hineinwerfen, und zwar nur unter Anwendung der Pinzette, endlich darf man dies nicht zu oft wiederholen, da durch die Verbrennung selbst die Hitze sich steigert, auch ohne daß man die Flamme der Lampe verstärkt. In viel einfacherer und ganz ungefährlicher Weise läßt sich aber der Versuch so ausführen, daß man etwas gepulvertes Kaliumchlorat in eine kleine Porzellanschale schüttet, dann in einem eisernen Löffel etwas Schwefel bis zur Entzündung schmilzt und denselben tropfenweise auf das Salz fallen läßt. Die Verbrennung erfolgt dann mit großer Lebhaftigkeit und hohem Glanze.

c) Verbrennung von Metallen durch Kaliumchlorat. Magnesium (3 Teile) oder Eisenstaub (4 Teile) wird mit gepulvertem Kaliumchlorat (5 Teile) vorsichtig gemischt und das Gemenge in einer kleinen Schale aus Eisenblech oder Chamotte mittels eines langen Fidibus entzündet. In beiden Fällen erfolgt lebhafte Verbrennung. Das Magnesium giebt eine große, weiße, starkleuchtende Flamme. Das Eisen veranlaßt ein glänzendes Funkensprühen.

d) Bengalische Flammen. Die hierzu dienenden Mischungen (Sätze) bestehen der Hauptsache nach aus einem innigen Gemenge von Schwefel oder Kohle oder beiden mit gepulvertem Kaliumchlorat, welchem dann eine oder mehrere flammenfärbende Substanzen zugesetzt werden. Alle Materialien müssen zuvor gut getrocknet sein, sie werden jedes für sich fein gepulvert. Beim Mischen verfährt man so, daß man zuerst den Schwefel mit der Kohle und den färbenden Substanzen (falls diese nicht etwa selbst chloresaurer oder salpetersaurer Salze sind) in der Reibschale mit dem Pistill innig mischt und zuletzt das Kaliumchlorat zusetzt; sobald dies geschehen ist, vollendet man die Mischung mit einer Federfahne in der Reibschale oder auf einem Bogen Papier. Man kann allerdings auch das Pistill anwenden, darf aber dann dabei keinen Druck ausüben und auf keinen Fall die Porzellanwände der Reibschale mit dem Pistill reiben, da schon durch gelinde Wärmeentwicklung Entzündung eintreten kann. Übrigens verwende man immer nur wenige Gramm Substanz und bewahre das Gemenge nicht auf, sondern verbrenne es sofort in einer Eisen- oder Chamotteschale vollständig. In folgender Tabelle sind einige Sätze für bengalische Flammen zusammengestellt, welche mit verschiedenen Farben abbrennen.

Farbe	Kaliumchlorat	Schwefel	Holzkohle	Strontiumnitrat	Bariumcarbonat	Bariumnitrat	Geglühter Alaun	Cupricarbonat	Kupfer-Ammoniumsulfat	Kreide	Kaliumnitrat	Borsäure	Schwefel-Antimon	Mehlpulver	Trockene Soda	Natriumnitrat	Trock. Kaliumcarbonat
Gelb	61	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
„	—	24	4	—	—	—	—	—	—	—	63	—	—	—	—	10	—
„	—	16	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	48	—
Hellgrün	60	16	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grün	73	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
„	18	20	—	—	—	62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	33	10	5	—	—	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hellblau	61	16	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dunkelblau	60	16	—	—	—	—	12	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „	55	—	18	—	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „	28	23	—	—	—	—	—	10	—	—	39	—	—	—	—	—	—
Hellviolett	54	14	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16
Dunkelviolett	60	16	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12
„ „	27	20	1	—	—	—	—	—	—	20	32	—	—	—	—	—	—
Rosa	61	16	—	—	—	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—
Rot	8	22	3	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	30	18	2	45	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
Weiß	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	5	15	—	—	—

§ 197. Verbrennung durch Unterchlorsäure.

a) Ein Kelchglas, ein viermal rechtwinklig gebogenes Rohr (Fig. 801), gepulvertes Kaliumchlorat, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphor.

b) Gestofsener Zucker, gepulvertes Kaliumchlorat.

a) Entzündung von Phosphor unter Wasser. Man bringe einige Messerspitzen Kaliumchlorat in ein Kelchglas und gieße Wasser darauf, so daß das Salz am Boden liegen bleibt. Dann werfe man ein erbsengroßes Stück Phosphor hinein, hebe mittels einer gekrümmten Glasröhre durch Eintauchen in ein kleines mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Becherglas unter Zuhalten des anderen Rohrendes mit dem Finger etwa einen Kubikcentimeter davon heraus, tauche die Röhre in das Kelchglas bis auf das chlorsaure Kalium und ziehe den Finger weg. Das Salz wird hierdurch zersetzt und die dabei entstehende Unterchlorsäure entzündet den Phosphor, welcher infolge der entwickelten Wärme schmilzt und unter Ausstofsung kleiner Flämmchen mit deutlich vernehmbarem Prasseln brennt.

b) Entzündung explosiver Gemenge. Man mische 1 Teil gepulverten Zucker mit 3 Teilen gepulvertem Kaliumchlorat vorsichtig

(ohne Druck) im Mörser, schütte das Gemenge auf einen Ziegelstein und berühre es (unter dem Abzug) mit einem in konzentrierte Schwefelsäure getauchten Glasstab. Die hierbei frei werdende Unterchlorsäure bringt das Gemenge zur Explosion.

§ 198. Unterchlorige Säure. Darstellung und Reaktion der freien Säure.

Ein Literkolben, rotes Quecksilberoxyd, ein Chlorentwicklungsapparat.

Man fülle einen Literkolben ganz mit Chlor und setze einen gut schließenden Stöpsel auf, welcher mit einem durch Wasser geschlossenen Sicherheitsrohr versehen ist. Dann bringe man etwa 10 g rotes Quecksilberoxyd hinein, gieße etwa 50—80 ccm Wasser auf, verschließe von

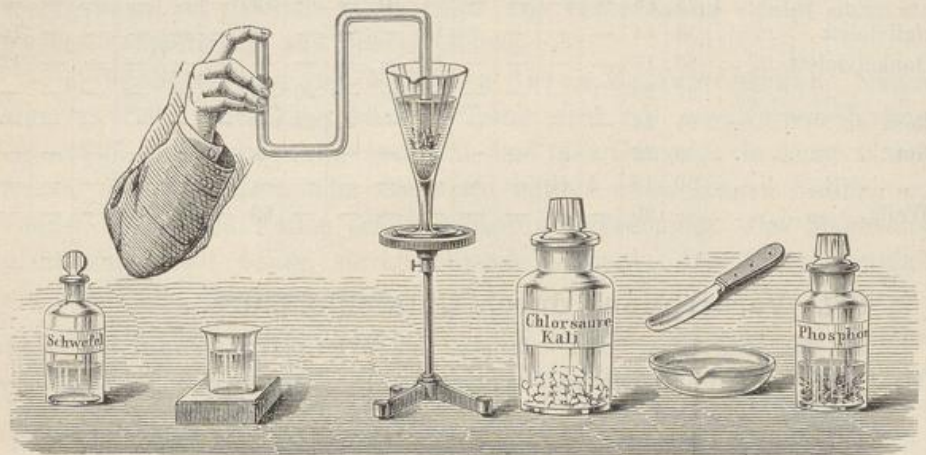


Fig. 801. Oxydation von Phosphor unter Wasser durch Unterchlorsäure.

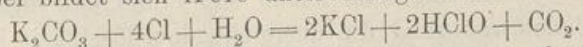
neuem und schüttele lebhaft. Das Quecksilberoxyd geht nach einiger Zeit in eine braune Masse (Quecksilberoxychlorid) über, während sich gleichzeitig in dem Wasser unterchlorige Säure löst. Man gieße die Flüssigkeit von dem Bodensatz klar in ein Kelchglas ab und versetze sie mit einigen Tropfen Lackmuslösung. Diese wird im ersten Moment rot, aber sehr bald verschwindet die Farbe infolge der bleichenden Eigenschaften der unterchlorigen Säure, welche sich, wenn sie mit Wasser und oxydierbaren Körpern in Berührung kommt, in Salzsäure und freien Sauerstoff umsetzt; dieser übt im Entstehungszustande kräftig oxydierende Wirkungen aus und zerstört den Farbstoff. — In einen anderen Teil der Unterchlorigsäurelösung bringt man einige bunt gefärbte Blumenblätter, welche ihre Farbe ebenfalls bald verlieren.

§ 199. Darstellung unterchlorigsaurer Salze.

- a) *Kali- oder Natronlauge; Kalium- oder Natriumcarbonat, ein Chlorentwickelungsapparat.*
 b) *Pulverig gelöschter Kalk. Ein weites Glasrohr, ein Chlorentwickelungsapparat.*

a) Unterchlorigsaurer Kalium und Natrium. Auch stärkere Basen veranlassen, wenn sie mit Chlor und Wasser in Berührung kommen, die Bildung von unterchloriger Säure. Man verdünne in einem Glas Kolben etwa 100 ccm starke Kalilauge mit dem mehrfachen Volum Wasser und leite Chlor ein. Letzteres wird sogleich absorbiert, und die Flüssigkeit bleibt farblos. Man unterbreche den Gasstrom nach einiger Zeit und setze ihn auf keinen Fall so lange fort, bis das Chlor unabsorbiert hindurch geht (in welchem Falle die Flüssigkeit grün erscheint und an Stelle des unterchlorigsaurer chloresaurer Salz enthalten würde [s. w. unten Oxydation durch Halogene]). In derselben Weise wie im vorigen § 198 beschrieben, lassen sich die bleichenden Wirkungen der Lösung zur Anschauung bringen, doch muß man dieselbe zuvor mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzen, um die unterchlorige Säure freizumachen. Mit Natronlauge erhält man eine Flüssigkeit von gleichem Verhalten.

Aus den Carbonaten der Alkalien lassen sich ebenfalls Bleichflüssigkeiten herstellen. Man löse 1 Teil Kaliumcarbonat in etwa 8 Teilen Wasser und leite Chlor ein, während man, wenn nötig, die Lösung abkühlt. Hierbei bildet sich freie unterchlorige Säure neben Chlorkalium.



Die Kohlensäure wird anfangs in der Lösung zurückgehalten, indem sich Kaliumdicarbonat bildet. Später wird dieses unter Entweichen der Kohlensäure und Bildung von Chlorkalium zersetzt. Die fertige Lösung (Eau de Javelle) wirkt ohne Säurezusatz bleichend. — Mit Natriumcarbonat erhält man eine Lösung von gleichem Verhalten (Eau de Labarraque).

b) Chlorkalk. Kalk, der durch Übergießen mit nicht zu viel Wasser zu einem feuchten Pulver gelöscht ist, wird in ein weites, an beiden Seiten mit durchbohrten, kurze Röhren tragenden Korken verschließbares Glasrohr gefüllt, und durch Aufklopfen des Rohrs auf den Tisch ein Kanal über dem Pulver erzeugt. Das eine Ende des Rohrs wird mit einem Chlorentwickelungsapparat, das andere mit einem Kautschukschlauch verbunden, welcher in ein Glas mit Wasser taucht. Das Chlor wird, selbst wenn es sich in starkem Strome entwickelt, von dem Kalk vollständig absorbiert, so daß aus dem in das Wasser tauchenden Kautschukschlauch keine oder nur sehr wenig Blasen austreten. Über die Natur

des hierbei entstehenden Produkts herrscht noch nicht völlige Klarheit. Ursprünglich betrachtete man es als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium mit unzersetztem Calciumhydrat; einer anderen Ansicht zufolge hat die bleichende Verbindung die Zusammensetzung CaOCl_2 und entsteht durch einfache Addition von zwei Chloratomen zu Calciumoxyd; nach einer dritten Ansicht endlich hat der aktive Teil die Zusammensetzung CaHClO_2 . Jedenfalls ist in der wässerigen Lösung des Chlorkalks, wie sich aus den folgenden Versuchen ergeben wird, unterchlorige Säure enthalten.

§ 200. Eigenschaften des Chlorkalks.

Eine große Reibschale, ein hoher, mit Stöpsel verschließbarer Fußcylinder, ein Glasheber, dessen kürzerer Schenkel am unteren Ende nach oben umgebogen ist. Mehrere Kelchgläser. Chlorkalk, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, ein Kohlensäureentwicklungsapparat.

Chlorkalk wird in einer großen Reibschale mit wenig Wasser übergossen und zu einem dicken Teige so lange verrieben, bis er eine ganz homogene Masse bildet. Dann setzt man allmählich mehr Wasser hinzu, bis unter fortwährendem Reiben eine dünnflüssige Milch entsteht (Fig. 802). Diese gießt man in den Fußcylinder und spült die Reibschale zuletzt mittels der Spritzflasche mit Wasser aus (Fig. 803), so daß der Cylinder beinahe, jedoch nicht ganz gefüllt wird. Hierauf verstößelt man ihn und läßt ihn 24 Stunden stehen. Der größte Teil der ungelöst gebliebenen Masse wird sich dann abgesetzt haben und bildet eine etwa 6 cm hohe Schicht am Boden, während die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Man spannt nun den Heber mit dem längeren Schenkel in einen Retortenhalter, so daß der kürzere Schenkel eine senkrechte Lage hat. Durch Auf- und Abschieben des Retortenhalters richtet man es so ein, daß, wenn er neben dem Chlorkalkcylinder steht, die umgebogene Öffnung des kürzeren Heberschenkels ein wenig über der Oberfläche des Bodensatzes steht. Dann taucht man jenen in ein Glas mit Wasser, bringt letzteres durch Saugen am anderen Ende zum Ausfluß, verschließt währenddessen das Ausflussende und senkt den kürzeren Schenkel in den Fußcylinder, ohne die Flüssigkeit aufzurühren, worauf man den Finger vom längeren Schenkel abzieht. Die klare Lösung fließt nun ruhig aus und kann in einem untergehaltenen Becherglase aufgefangen werden. Diese verteilt man in mehrere nebeneinander stehende Kelchgläser und stellt damit folgende Versuche an: Die Lösung im ersten Glase erhält keinen weiteren Zusatz, die im zweiten wird mit etwas Salzsäure, die im dritten mit Schwefelsäure, die im vierten mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt, und die Lösung des fünften bleibt zunächst ebenfalls unvermischt. In

jedes Glas bringe man einen Streifen Lackmuspapier oder einen durch Pflanzenfarben gefärbten Papierschnitzel. Die Flüssigkeit des ersten Glases wirkt nicht bleichend, indem der Papierstreifen seine Farbe behält, die des zweiten und dritten Glases, welche nach Zusatz der Säure lebhaft gelblichgrün gefärbt erscheint, bleicht die Farben sogleich, ebenso die des vierten Cylinders, welche nicht gelb, sondern farblos ist. Im fünften

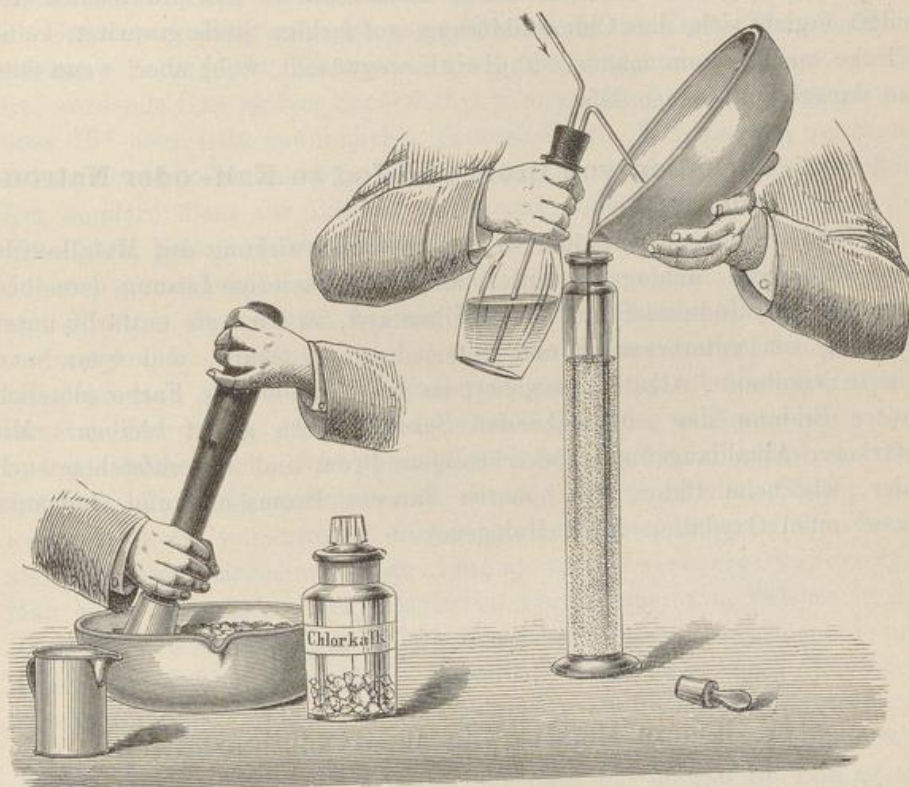


Fig. 802. Reiben von Chlorkalk.

Fig. 803. Auflösen von Chlorkalk.

Cylinder bleibt die Farbe ebenso wie im ersten unverändert. Man leitet nun Kohlensäure ein, wodurch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht und die Farbe auch hier verschwindet.

Diese Versuche ergeben, dass die gebundene unterchlorige Säure keine bleichenden Eigenschaften besitzt (1). Die gelbgrünen Lösungen von (2) und (3) wirken bleichend durch freies Chlor, welches durch Wechselwirkung der freigemachten unterchlorigen Säure und Salzsäure entstanden ist. (Auch die mit Schwefelsäure versetzte Lösung enthält freie Salzsäure durch Zersetzung des in der Chloralklösung enthaltenen Chlorcalciums.) Die Flüssigkeit in (4) enthält kein freies Chlor, sondern nur freie unter-

chlorige Säure, welche, wie bereits in § 198 gezeigt wurde, ebenfalls bleichende Wirkungen besitzt. Endlich geht aus dem Verhalten der Lösung in (5) hervor, daß die unterchlorige Säure auch durch Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit dem Kalk abgeschieden werden kann. Läßt man die Lösung in (1) mit dem gefärbten Papierstreifen über Nacht stehen, so hat sich auch hier die Bleichung vollzogen, und zwar infolge der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure. Als praktisches Resultat ergibt sich, daß Chlorkalklösung, auf farbige Stoffe gespritzt, keine Flecke macht, wenn man sie sogleich gewäscht, wohl aber, wenn man sie darauf eintrocknen läßt.

§ 201. Verhalten von Brom und Jod zu Kali- oder Natronlauge.

Beide Halogene verhalten sich in ihrer Einwirkung auf Metalloxyde dem Chlor ganz analog. Schüttelt man eine wässrige Lösung derselben (Bromwasser, Jodwasser) mit Quecksilberoxyd, so wird sie entfärbt unter Bildung von unterbromiger und unterjodiger (?) Säure, und wenn man sie in verdünnte Alkalilauge gießt, so verschwindet die Farbe plötzlich unter Bildung der entsprechenden Salze, welche gelöst bleiben. Mit stärkerer Alkalilauge und überschüssigem Brom und Jod entstehen auch hier, wie beim Chlor, die höheren Säuren: Bromsäure und Jodsäure (s. w. unten Oxydation durch Halogene).

IV. Höhere Metalloxyde als Oxydationsmittel.

§ 202. Bariumsuperoxyd (und Wasserstoffsuperoxyd).

Reines Bariumoxyd. Ein böhmisches Glasrohr; Sauerstoff.

Durch Glühen einer größeren Menge Bariumnitrat im Tiegel bis zur vollständigen Zersetzung (s. § 153, S. 557) stellt man reines Bariumoxyd dar. Nach dem Erkalten wird es zerrieben und in ein böhmisches Glasrohr gebracht, welches man in einen Lampenofen legt und mit einem Sauerstoffgasometer verbindet. Das andere Ende wird mit einem Kautschukschlauche verbunden, welcher in ein Gefäß mit Wasser taucht. Man erhitzt nun das Rohr zur beginnenden Rotglut und leite Sauerstoff über; derselbe wird rasch absorbiert unter Bildung von Bariumsuperoxyd BaO_2 . Hierbei ist zu beachten, daß die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werden darf, da der Baryt, wenn er durch Glühen zusammengesintert ist,

keinen Sauerstoff mehr aufnimmt. Auch zersetzt sich das bereits gebildete Superoxyd in stärkerer Hitze wieder in Baryt und Sauerstoff. Man muß die Einwirkung des Sauerstoffs so lange fortsetzen, bis derselbe unabsorbiert das Rohr passiert.

Das Bariumsuperoxyd giebt sein zweites Atom Sauerstoff wieder ab, wenn es mit Säuren behandelt wird. Wirft man etwas davon in ein Kölbchen, welches konzentrierte Schwefelsäure enthält, so beginnt bald die Gasentwicklung und wird unter Erwärmung der Flüssigkeit allmählich stärker. Solange die Temperatur nicht über 50° und 60° steigt, ist das frei werdende Gas aktiver Sauerstoff (s. w. unten Ozon als Oxydationsmittel), über 75° aber tritt gewöhnlicher Sauerstoff auf. Wendet man verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure an, so wird der entbundene Sauerstoff nicht frei, sondern dient zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Man trage zerriebenes Bariumsuperoxyd in verdünnte, gut abgekühlte Salzsäure ein, bis diese nahezu neutralisiert ist, und filtriere. Das Filtrat ist eine Lösung von Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres giebt sein zweites Atom Sauerstoff leicht wieder ab, wenn man die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der hierbei entstehende weiße Niederschlag ist Bariumsuperoxydhydrat, welches sich leicht auswaschen läßt. In frisch bereitetem, noch feuchtem Zustande zersetzt sich dieses mit verdünnten Säuren weit leichter, als die wasserfreie Verbindung, und daher eignet es sich besser als diese zur Darstellung einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Man kann es auch aus dem käuflichen Bariumsuperoxyd, welches in der Regel aus den zu seiner Darstellung dienenden Gefäßen etwas Thonerde und Kieselerde aufgenommen hat, darstellen, wenn man nach THOMSON* folgendermaßen verfährt. Fein zerriebenes käufliches Bariumsuperoxyd wird in der oben beschriebenen Weise in verdünnte, gut abgekühlte Salzsäure eingetragen und die filtrierte, ebenfalls gut abgekühlte Lösung zuerst mit so viel Barytwasser versetzt, daß die fremden Oxyde und die Kieselsäure niedergeschlagen werden, dann filtriert man abermals und versetzt das Filtrat mit konzentriertem Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion. Der hierbei erhaltene Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat läßt sich in feuchtem Zustande und in geschlossenen Gefäßen sehr lange unzersetzt aufbewahren. Soll er zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden, so trägt man ihn in verdünnte Schwefelsäure (1:5) ein, bis diese bis auf eine ganz geringe Spur neutralisiert ist, läßt das Bariumsulfat sich größtenteils absetzen und filtriert. Da man das Bariumsuper-

* *Dingler's Polytechnisches Journal*, Bd. 211, S. 228. — *Chem. Centr.-Blatt* 1874, S. 164.

oxydhydrat unter Wasser aufbewahren und vorrätig halten kann, so läßt sich die Darstellung einer reinen, ziemlich starken Lösung von Wasserstoffsperoxyd jederzeit leicht ausführen.

Das Wasserstoffsperoxyd entwickelt schon beim Erwärmen auf 50° reichliche Mengen von Sauerstoff. Sein Verhalten zu höheren und niederen Oxyden wird bei späteren Versuchen zu besprechen sein.

§ 203. Chromsäure als Oxydationsmittel.

a) *Krystallisierte Chromsäure, eine kleine Spirituslampe mit Asbestdocht. Ein Gasentwicklungskolben nebst Trockenrohr mit Ätzkalk, ein Glasrohr, wie Figur 805. Ammoniakflüssigkeit.*

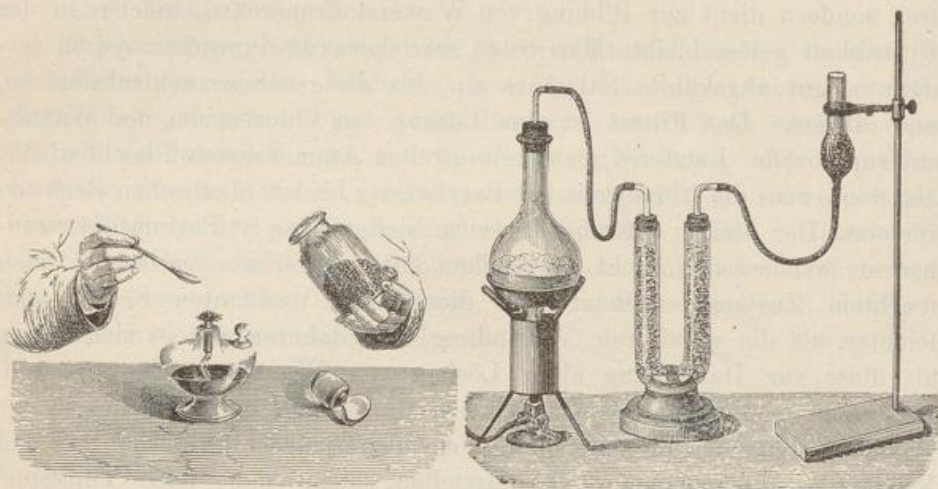


Fig. 804. Oxydation von Alkohol durch Chromsäure.

Fig. 805. Oxydation von Ammoniak durch Chromsäure.

b) *Ammoniumdichromat.*

c) *Ein Glaskolben von 500 ccm Inhalt mit Gasableitungsrohr, ein Kelchglas, Kaliumdichromat, Schwefelsäure, Holzspäne.*

a) Oxydation durch feste Chromsäure. Man drehe aus langfaserigem Asbest einen Docht, ziehe denselben durch die Tülle einer kleinen Spirituslampe, schneide ihn einige Millimeter über der Tülle quer durch und spreize die Enden kreisförmig zu einer Fläche aus. Die Lampe wird mit absolutem Alkohol gefüllt und sobald sich derselbe bis an das Ende des Dochts hinaufgezogen hat, lege man einige Chromsäurekrystalle auf (Fig. 804). Der verdunstende Alkohol entzündet sich, sobald er mit der Chromsäure in Berührung kommt, wobei letztere in heftiges Glühen gerät und zu grünem Chromoxyd reduziert wird. Bläst man

hierauf die Flamme aus, so setzt sich der Oxydationsprozess unter der Einwirkung des porösen, glühenden Chromoxyds (jetzt aber auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs) fort, doch ist die Verbrennung des Alkohols eine unvollkommene. Auch ohne Anwendung einer Lampe lässt sich der Versuch ausführen, indem man in einer Porzellanschale einen lockeren Fadenasbest bringt, mit absolutem Alkohol schwach befeuchtet und einige Chromsäurekrystalle auflegt.

Die Verbrennung von Ammoniak durch feste Chromsäure zeigt man in der durch Figur 805 dargestellten Weise. In ein am Ende kugelförmig erweitertes und zuletzt in ein dünnes Rohr ausgehendes Glasröhrchen (abgeschnittenes Stück von einer Chlorcalciumtrockenröhre) bringt man einige Chromsäurekrystalle, so dass die Kugel davon angefüllt wird, verbindet das untere Glasrohr mit einem Trockenrohr, welches mit zer Schlagener Ätzkalk angefüllt ist, und letzteres mit einer Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Gasentwicklungsflasche. Erhitzt man diese, so passiert das entweichende Ammoniakgas die Trockenröhre, wird hier von den beigemengten Wasserdämpfen befreit und kommt völlig trocken mit der Chromsäure in Berührung, welche bald in heftiges Glühen gerät und unter Reduktion zu Chromoxyd das Ammoniakgas verbrennt, was man an dem Austreten reichlicher Wasserdämpfe wahrnimmt.

b) Oxydation durch gebundene Chromsäure. Die in dem Ammoniumdichromat gebundene Chromsäure bewirkt beim Erhitzen des Salzes eine Oxydation des Ammoniummoleküls und reduziert sich dabei zu Chromoxyd. Das Salz ist käuflich zu haben, man kann es aber auch aus Chromsäure und Ammoniak in folgender Weise leicht bereiten. Eine Lösung von Chromsäure wird in zwei Hälften geteilt, die eine Hälfte mit Ammoniak gesättigt und dann die andere wieder zugemischt. Die Lösung stellt man in einer Krystallisationsschale unter eine Glocke neben Schwefelsäure; sie scheidet, indem sie allmählich verdunstet, rote Krystalle aus. Erhitzt man die trockenen Krystalle in einer Porzellanschale oder einem Probierröhrchen, so zersetzen sie sich unter Erglühen und sehr starkem Aufblähen und hinterlassen sehr poröses, grünes Chromoxyd. Wenn man ein Stück Filtrierpapier mit der Lösung des Salzes tränkt, trocknen lässt und dann an einer Stelle des Randes mit einem brennenden Hölzchen berührt, so setzt sich das Glimmen ziemlich rasch durch die ganze Masse des Papiers fort, wobei sich letzteres in schmale grasähnliche Blättchen spaltet.

c) Oxydation durch Chromsäure in wässriger Lösung. Auch die in Wasser gelöste Chromsäure bringt schon bei gewöhnlicher Temperatur, weit stärker aber beim Erwärmen, oxydierende Wirkungen hervor. Um dies zu zeigen, ist es nicht nötig, freie Chromsäure zu lösen; man

erhält vielmehr eine Flüssigkeit von gleicher Wirkung, wenn man eine konzentrierte Lösung von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure versetzt. Taucht man in diese einen Streifen Filtrierpapier, so geht die anfangs rote Farbe rasch in Grün über, indem die Chromsäure ihren Sauerstoff an das Papier abgibt und dieses teilweise oxydiert. Die meisten organischen Substanzen werden von dieser Chromsäuremischung zerstört, indem sie je nach der Konzentration und der Temperatur derselben eine mehr oder weniger vollständige Verbrennung erleiden. Man gieße in einen Literkolben etwa 100 ccm Chromsäuremischung und setze starken Alkohol hinzu; die Flüssigkeit färbt sich bald dunkler, wird olivenbraun, dann dunkelgrün und zuletzt unter Selbsterwärmung und lebhaftem Aufschäumen grün, ein Zeichen, daß ein Teil des Sauerstoffs der Chromsäure zur Oxydation des Alkohols gedient hat. Hält man einen Holzspan in mäßig erwärmte Chromsäuremischung, so braust diese an der Berührungsstelle auf (Kohlensäureentwicklung) und färbt sich braun. Einen Kolben von 300—500 ccm Inhalt fülle man zu $\frac{1}{3}$ mit Chromsäuremischung, werfe Holzsnitzel oder Kohlenstückchen hinein, verschließe den Kolben mit einem Gasableitungsrohr, senke das Ende des letzteren in Kalkwasser und erwärme den Kolben über der Lampe (Fig. 806). Nach kurzer Zeit beginnt die Oxydation unter Aufbrausen der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure, welche das Kalkwasser in der Vorlage trübt.

§ 204. Braunstein und Übermangansäure als Oxydationsmittel.

- a) *Gepulverter Braunstein, gepulverte Holzkohle, schweflige Säure, ein Gasentwicklungskolben nebst pneumatischer Wanne und Fußcylinder. Ein Porzellantiegel.*
- b) *Braunstein, Kaliumchlorat, Kaliumhydrat, ein Porzellantiegel.*
- c) *Kaliumpermanganat, konzentrierte Schwefelsäure, Natriumsulfit.*

a) Entwicklung von Sauerstoff aus Braunstein. Der Braunstein giebt schon beim Glühen einen Teil seines Sauerstoffs ab, leichter aber, wenn er mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird; im ersteren Falle wird er zu Manganoxyd, im letzteren verwandelt er sich in Manganoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Man bringe einige Eßlöffel voll Braunstein in einen Kolben und übergieße das Pulver mit konzentrierter Schwefelsäure, verschließe den Kolben mit einem mit Gasableitungsrohr versehenen durchbohrten Kork und erwärme über der Lampe. Nachdem die Gasentwicklung einige Zeit im Gange ist, führe man den Schlauch unter den Cylinder in der pneumatischen Wanne (Fig. 807), welcher sich mit Sauerstoff füllt. Nach Beendigung der Gas-

entwicklung gieße man den Kolbenrückstand in ein Becherglas, verdünne mit etwas Wasser, lasse absetzen und filtriere. Das blaßrote Filtrat giebt mit Kalilauge einen anfangs weißen, bald hellbraun, zuletzt braun werdenden Niederschlag, welcher sich hierdurch als Manganoxydul zu erkennen giebt, das sich durch den Sauerstoff der Luft in Manganoxyd verwandelt (vergl. § 157, S. 564).

Dafs der Braunstein auch beim Glühen Sauerstoff abgiebt, läßt sich zeigen, wenn man etwas gepulverte Holzkohle damit mischt und in einem Tiegel stark erhitzt (Fig. 808). Unter lebhaftem Erglimmen wird die Kohle durch den freiwerdenden Sauerstoff oxydiert.

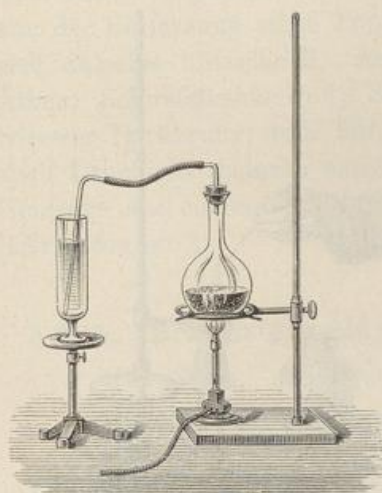


Fig. 806. Oxydation durch Chromsäure in wässriger Lösung.

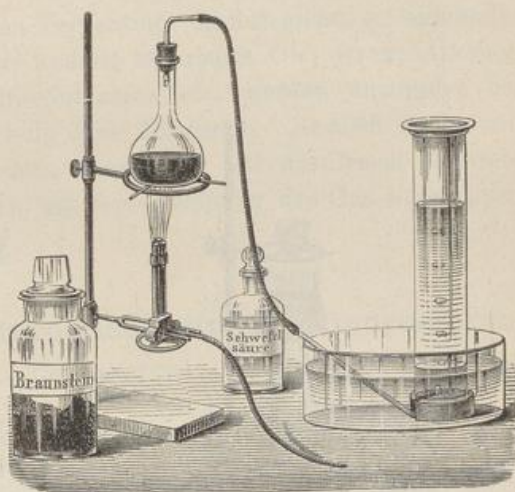


Fig. 807. Entwicklung von Sauerstoff durch Braunstein.

b) Darstellung von Kaliumpermanganat. Man schmilzt in einem Porzellantiegel etwas Kalihydrat und Kaliumchlorat; sobald die Masse ruhig fließt, schüttet man gepulverten Braunstein in kleinen Portionen hinein (Fig. 809) und steigert die Hitze zuletzt bis zu möglichst lebhaftem Glühen der Masse. Diese wird in noch weichem Zustande mit einem eisernen Spatel aus dem Tiegel gestochen und auf einer Porzellanplatte erkalten gelassen. Sie zieht an der Luft begierig Wasser an und zerfließt an der Oberfläche. Das Zerflossene erscheint intensiv grün, ändert die Farbe aber nach kurzer Zeit durch graubraun in rotviolett. Wegen dieses Farbenwechsels wird sie mineralisches Chamäleon genannt. Nach dem Erkalten wird das Chamäleon in nicht zu viel kaltem Wasser gelöst und die klare Flüssigkeit von dem noch ungelösten Bodensatz, der aus Braunstein besteht, getrennt. Sie hat eine sattgrüne Farbe.

Dann wird sie langsam zum Sieden erhitzt, worauf die Farbe in ein schönes violettrot übergeht, während sich gleichzeitig ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat abscheidet.

c) Oxydation durch Übermangansäure. Zur Ausführung dieser Versuche bedient man sich des käuflichen, gut krystallisierten Kaliumpermanganats, welches man in Wasser zu einer tief violettroten Flüssigkeit löst. Diese Lösung ist besonders geeignet, niedere Oxyde in höhere zu verwandeln, z. B. arsenige Säure in Arsensäure, schweflige Säure in Schwefelsäure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Quecksilberoxydul in die entsprechenden Oxyde etc. Soll die Oxydation präzis verlaufen, so muß die

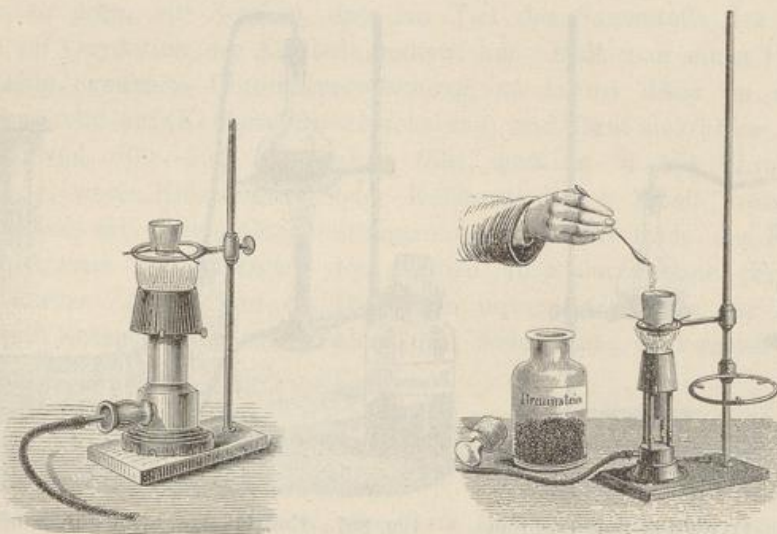


Fig. 808. Oxydation durch Braunstein. Fig. 809. Darstellung der Übermangansäure.

Flüssigkeit (mit Schwefelsäure oder Salzsäure) angesäuert werden. Die freie Übermangansäure reduziert sich dann zu Manganoxydul, welches sich mit der freien Säure verbindet und Mangansulfat, bezw. Manganchlorür giebt. Da beide sehr schwach gefärbt und in verdünnter Lösung nahezu farblos sind, so verschwindet, wenn alle Übermangansäure reduziert war, die Farbe der Lösung vollständig; und ist die Lösung nicht sauer, sondern neutral oder wohl gar durch Zusatz von Alkali alkalisch, so tritt Reduktion nur bis zu Mangansuperoxyd ein, es scheidet sich also dann innerhalb der Flüssigkeit ein brauner Niederschlag aus. Unter Umständen kann die Reduktion auch bis zu Mangansäure gehen. Man kann dies am besten mit Anwendung von schwefliger Säure zeigen. Man löse zu diesem Zwecke neutrales Natriumsulfit in Wasser und fülle mit dieser Lösung drei Kelchgläser an, das erste mache man durch Zusatz

von Kalilauge alkalisch, die zweite Lösung lasse man neutral, und die dritte werde mit Schwefelsäure ziemlich stark angesäuert. Versetzt man jede dieser Lösungen mit einigen Tropfen Chamäleonlösung, so trübt sich die erste Lösung durch Abscheidung eines bräunlichen Niederschlags, die zweite wird schön grün (Kaliummanganat), in der dritten endlich verschwindet die Farbe vollständig, und zwar so lange, bis alle schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert ist.

Eine Mischung von trockenem, zerriebenem übermangansauren Kalium mit konzentrierter Schwefelsäure giebt Sauerstoff (Ozon) ab und wirkt als äußerst kräftiges Oxydationsmittel; wenn man in einem Porzellanschälchen einige Gramm des Salzes in der angegebenen Weise mischt und aus der Entfernung einen Tropfen Terpentinöl darauf gießt, so entzündet sich dasselbe blitzschnell. Auch andere ätherische Öle, ferner Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Schwefelblumen etc. werden entzündet bei leisester Berührung, teils mit, teils ohne Explosion. Endlich kann man auch Leuchtgas dadurch entzünden, wenn man auf das frisch bereitete Gemenge aus einem Glasröhrchen mit feiner Öffnung das Gas ausströmen läßt (BÖTTGER*).

§ 205. Braunstein als Oxydationsmittel für Hydrosäuren.

Braunstein, Salzsäure, Chlornatrium, Bromkalium, Jodkalium, Schwefelsäure.

a) Darstellung von Chlor. Durch das im § 204 erörterte Verhalten des Braunsteins findet die so oft in Ausführung gebrachte Entwicklung von Chlor aus freier oder naszierender Salzsäure (Kochsalz mit Schwefelsäure) durch Braunstein ihre Erklärung. Der von dem Braunstein unter dem Einfluß der Säure abgegebene Sauerstoff verbindet sich im Entstehungszustand mit dem Wasserstoff eines anderen Teils der Salzsäure und setzt das Chlor in Freiheit.

b) Darstellung von Brom. 5 g Bromkalium werden zerrieben und mit 10 g gepulvertem Braunstein gemischt. Das Gemenge bringe man in eine geräumige, tubulierte, mit Glasstöpsel zu verschliessende Retorte, gieße durch den Tubulus etwa 150 g verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) nach und schüttele tüchtig um. Dann spanne man den Hals der Retorte in den Retortenhalter, schiebe eine Kolbenvorlage über und erwärme. Die sich entwickelnden Bromdämpfe kondensieren sich in der Vorlage, welche man durch Aufgießen von Wasser kühlt.

* *Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1871—1872, S. 16. — Chem. Centr.-Blatt 1879, S. 819.*

c) Darstellung von Jod. 5 g Jodkalium werden ganz so, wie unter a) beschrieben ist, mit Braunstein und Schwefelsäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhitzt. Die Joddämpfe sublimieren zum Teil schon im Halse der Retorte, welcher deshalb nicht zu eng sein darf.

§ 206. Oxydation von Salzsäure durch freien Sauerstoff.

Ein Apparat zur Entwicklung von Salzsäure, ein Luftgasometer, eine dreihalsige Waschflasche, ein Verbrennungsrohr, eine zweite Waschflasche mit Wasser, ein Fußcylinder mit langem Gasleitungsrohre.

Es ist hier der Ort, einer Reaktion zu gedenken, die zu einer Methode der industriellen Darstellung des Chlors geführt hat, bei welcher weitere Materialien als die zur Entwicklung nötige Salzsäure im wesentlichen nicht verbraucht werden.

Nach OXLAND* zersetzt sich ein Gemenge von Salzsäuregas und Sauerstoff (oder Luft), wenn man es über erhitzte poröse Substanzen (Ziegelsteine) leitet, in Wasser und freies Chlor (die umgekehrte Reaktion siehe § 118, a). Die Ausbeute ist aber, wie DEACON** gezeigt hat, eine weit ergiebigere, wenn man die poröse Substanz zuvor mit gewissen Salzen imprägniert. Am besten eignet sich dazu der Kupfervitriol, welcher im entwässerten Zustande bei einer gewissen Temperatur die Zersetzung wesentlich erleichtert. Zur Demonstration dieses Vorgangs dient folgender Versuch.

Chlorbereitung nach DEACON. Der hierzu dienende Apparat (Fig. 810) besteht aus einem Kolben zur Salzsäureentwicklung aus Kochsalz und Schwefelsäure, welcher in der in § 166 beschriebenen Weise beschickt wird, und einem großen mit Luft gefüllten Gasometer. Das Salzsäuregas und die Luft werden in eine kleine dreihalsige, etwas Wasser*** enthaltende Flasche geleitet, worin sie sich mischen, und passieren dann ein Verbrennungsrohr, das mit der mit Kupfervitriol durchtränkten porösen Masse gefüllt ist. Um diese darzustellen, stößt man Bimsstein zu pfefferkerngroßen Stücken, siebt das Pulver ab, übergießt jene in einer Porzellanschale mit einer konzentrierten Lösung von Kupfervitriol, welche man zur Trockne dampft. Unter Umrühren setzt man dann die Erhitzung weiter fort, bis der Kupfervitriol entwässert ist, und füllt die Masse noch warm in das Rohr. Die aus diesem austretenden

* *Chemical Gazette* 1845, S. 439. — *Chem. Centr.-Blatt* 1846, S. 320.

** *Chemical-News*, Bd. 22, S. 157. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 723.

*** Die Wassermenge darf nicht zu groß sein, damit nicht zu viel Salzsäure absorbiert wird. In der Abbildung ist der Wasserstand in der Waschflasche durch ein Versehen des Zeichners viel zu hoch angegeben.

Gase passieren zuerst eine mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche und treten dann durch ein langes Gasableitungsrohr in einen Fußcylinder. Um den Prozess in Gang zu setzen, leitet man die Salzsäureentwicklung durch Eingießen von konzentrierter Schwefelsäure durch das Trichterrohr ein und öffnet, nachdem diese im Gange ist, den Gasometer. Das Salzsäuregas wird in der zweiten Waschflasche vollständig absorbiert.

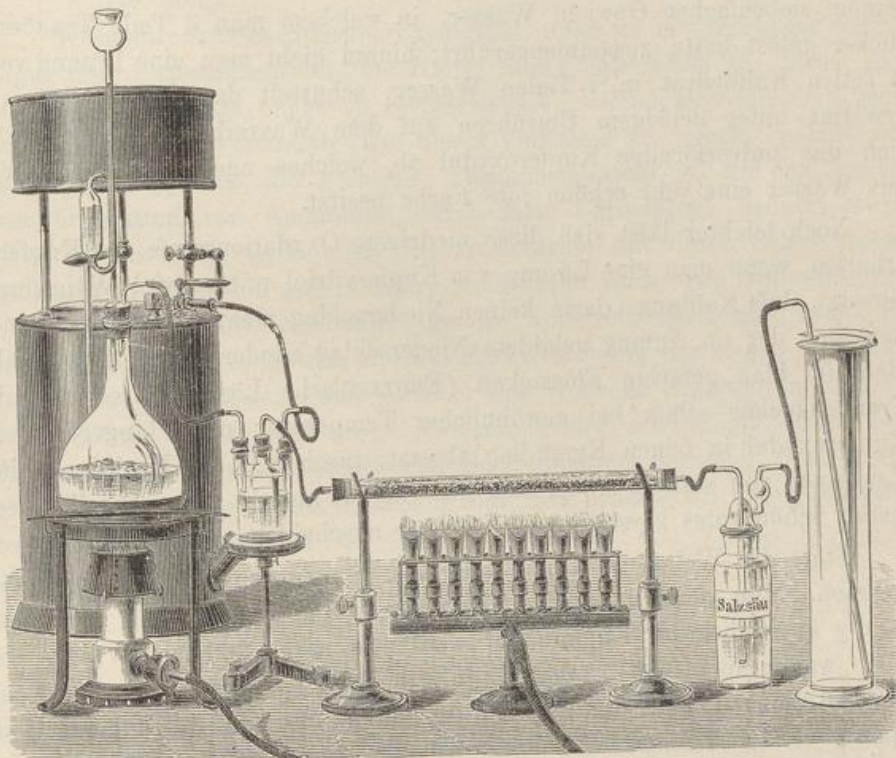


Fig. 810. Chlorbereitung nach DEACON.

Dann erhitzt man das Verbrennungsrohr durch eine untergesetzte Lampe vorsichtig auf höchstens 400° (nicht zum Glühen). Sobald die richtige Temperatur erreicht ist, beobachtet man das Auftreten von Chlor in der Waschflasche und später auch im Fußcylinder.

§ 207. Kupferoxyd als Oxydationsmittel.

Kupfervitriol, Kalilauge, Traubenzucker, Weinsäure.

Das Kupferoxyd hat die Eigenschaft, unter geeigneten Bedingungen einen Teil seines Sauerstoffs an gewisse organische Substanzen abzugeben und sich selbst hierbei zu Kupferoxydul zu reduzieren. Das meiste

Interesse bietet in dieser Hinsicht sein Verhalten zu Traubenzucker, weil sich hierauf eine viel benutzte Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers gründet.

Man giesse eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol in überschüssige Kalilauge, wasche den Niederschlag durch Dekantieren mit kaltem Wasser, bringe ihn dann auf ein Filter und presse ihn nach dem Abtropfen gelinde aus. Hierauf wird er in noch feuchtem Zustande mit seinem siebenfachen Gewicht Wasser, in welchem man 3 Teile Traubenzucker gelöst hatte, zusammengerührt; hierzu giebt man eine Lösung von 2 Teilen Kalihydrat in 7 Teilen Wasser, schüttelt das Ganze um und erwärmt unter fleisigem Umrühren auf dem Wasserbade. Dabei setzt sich das pulverförmige Kupferoxydul ab, welches nach dem Ausspülen mit Wasser eine sehr schöne rote Farbe besitzt.

Noch leichter läßt sich diese niedrigere Oxydationsstufe des Kupfers erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit so viel Weinsäure versetzt, daß Kalilauge darin keinen Niederschlag mehr hervorbringt und daß sich der im Anfang gebildete Niederschlag wieder löst. Man erhält eine tief blau gefärbte Flüssigkeit (FEHLING'sche Lösung), welche mit Traubenzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit Kupferoxydul in feinen Krystallen absetzt; rasch geht die Reaktion beim Erwärmen von statten, wobei sich das Oxydul als ein anfangs gelbliches, später schön rotes krystallinisches Pulver abscheidet.

Statt der Weinsäure kann man nach SCHMIEDEBERG* auch Mannit nehmen. Man verfährt dann zur Darstellung der Kupferlösung wie folgt: 34,6 g krystallisiertes Kupfersulfat werden in circa 200 ccm Wasser gelöst; weiter löst man 16,0 g Mannit in circa 100 ccm Wasser, mischt beide Lösungen und fügt zu der Mischung 480 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,145 hinzu. Alsdann wird die Lösung auf 1 l verdünnt. Ist die Mischung aus reinem Mannit hergestellt, so hat sie vor der mit Weinsäure bereiteten den Vorzug großer Haltbarkeit und läßt sich noch nach monatelangem Aufbewahren unverändert benutzen.

Auch als Carbonat läßt sich das Kupfer in eine Lösung bringen, welche leicht durch Traubenzucker reduziert wird. Eine Vorschrift zur Darstellung derselben wurde zuerst von SOLDAINI (1876) gegeben, welcher empfahl, eine Lösung von Kupfersulfat mit einer anderen von Kaliumdicarbonat zu versetzen, wobei das lösliche Kupferkaliumcarbonat entsteht. Besser ist es, nach OST hierzu eine gemischte Lösung von Kaliummono- und -dicarbonat anzuwenden. Von ersterem Salze wendet man 250 g,

* *Chemiker-Zeitung* 1885, S. 1432. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 960

von letzterem 100 g an, löst beide in Wasser und setzt dann eine Lösung von 23,5 g kristallisiertem Kupfersulfat hinzu, worauf das Ganze auf 1 Liter verdünnt wird.

§ 208. Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel.

Bleisuperoxyd, ein Apparat zur Entwicklung von schwefliger Säure, eine Waschflasche mit Schwefelsäure, ein Kugelrohr (wie zu § 203, Fig. 805.)

Wohlgetrocknetes Bleisuperoxyd giebt, wenn es mit trockener schwefliger Säure zusammentrifft, die Hälfte seines Sauerstoffs ab; dieser oxydiert die schweflige Säure zu Schwefelsäure, welche sich mit dem reduzierten Bleioxyd verbindet. Um dieses Verhalten zu zeigen, bedient man sich eines Apparats, der gerade so zusammengestellt ist, wie der, welcher zur Oxydation von Ammoniak durch feste Chromsäure benutzt wurde (Fig. 805, S. 664); doch muß das Trockenrohr mit durch Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt sein, wofür man auch eine Schwefelsäure-Trockenflasche anwenden kann. In das Kugelrohr wirft man zuerst ein kleines Stückchen Bimsstein, um die Eintrittsöffnung der engen Glasröhre locker zu verschließen, und schüttet das trockene Bleisuperoxyd locker ein. Sobald im Kolben die Entwicklung der schwefligen Säure (aus Kupferschnitteln und konzentrierter Schwefelsäure) begonnen hat, erhitzt sich das Bleisuperoxyd beträchtlich und geht schliesslich unter Erglühen in weißes schwefelsaures Blei über.

ZWEITES KAPITEL.

Reduktionsmittel.

Wie höhere Oxyde unter Abgabe eines Teils ihres Sauerstoffs oxydierend auf niedere Oxyde oder Elemente einwirken können, so lassen sich auch Elemente (Metalle) und niedere Oxyde zur Reduktion von höheren Oxyden (oder Haloiden) benutzen, wobei jene dann eine Oxydation erleiden: sie verhalten sich als Reduktionsmittel.

I. Partielle Reduktion durch Metalle.

§ 209. Reduktion von Ferrisalzen durch Eisen, Kupfer oder Zink.

Eisenchlorid, Ammoniak, Salzsäure, Eisendraht in Stücken oder Eisenpulver, Kupferpulver, Zinkspäne oder Zinkpulver, mehrere Kolben von 200—500 ccm Inhalt.

a) Reduktion von Eisenchlorid. 100 ccm Eisenchloridlösung werden in einem Kolben mit etwas Wasser verdünnt und mit dem gleichen Volum Salzsäure versetzt. Hierauf schüttet man Eisendrahtstücke oder Eisenpulver (welches energischer wirkt) hinein und erwärmt das Gefäß gelinde. Die Reduktion geht unter Wasserstoffentbindung von statten. Nach Beendigung der Gasentwicklung verschließt man den Kolben mit einem Stöpsel und läßt die Flüssigkeit erkalten. Die intensiv rotgelbe Farbe des Eisenchlorids ist in die blafsgrüne des Eisenchlorürs übergegangen. Das zugesetzte Eisen hat sich also zum Teil auf Kosten der freien Säure (Wasserstoffentwicklung), zum anderen Teil auf Kosten des Eisenchlorids, dem ein Teil seines Chlors entzogen worden ist, zu Eisenchlorür gelöst. Die Reduktion ist, wenn eine hinreichende Menge Eisen vorhanden war, eine vollständige.

In einen zweiten Kolben bringt man abermals 100 ccm Eisenchloridlösung, vermischt dieselbe mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und setzt Zinkspäne oder Zinkstaub zu. Der Prozeß verläuft in ähnlicher Weise, und das Resultat ist auch hier eine Lösung von Eisenchlorür, welche selbstverständlich zugleich Zinkchlorid enthält.

Das Eisenchlorid wird auch durch pulverförmiges Kupfer reduziert, welches man durch galvanische Reduktion eines Kupferoxydsalzes (§ 174, S. 604) erhält. Versetzt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Eisenchlorid mit Salzsäure und schüttet kleine Mengen Kupferpulver ein, so löst sich letzteres rasch auf und verschwindet, solange überschüssiges Eisenchlorid vorhanden ist, wobei die dunkelgelbe Farbe des letzteren mehr und mehr in Grün übergeht. Die Flüssigkeit enthält dann Eisenchlorür und Kupferchlorid.

b) Reduktion von Ferrisulfat. Um dieses zu bereiten fällt man in einem Kolben 100 ccm Eisenchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak, läßt absetzen, dekantiert durch Auswaschen, wobei man den Kolben schräg stellt (S. 161, Fig. 211), und löst den braunen Niederschlag durch Zusatz von überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure. Eine gleiche Menge von Eisenchlorid behandelt man in einem zweiten Kolben in ganz gleicher Weise. Die eine Lösung wird hierauf mit Eisendrahtstücken oder Eisen-

pulver, die andere mit Zinkspänen oder Zinkpulver versetzt. Auch hier findet in beiden Fällen vollständige Reduktion zu Ferrosulfat statt, dessen Lösung nach dem Klären der Flüssigkeit blafsblaugrün erscheint.

§ 210. Farbenreaktionen der Ferro- und Ferrisalze.

Eisenchlorid, Ferrosulfat, gelbes Blutlaugensalz, Rhodankalium, übermangansaures Kalium.

Die durch die letztgenannten drei Salze bewirkten Farbenreaktionen werden zur Unterscheidung von Ferro- und Ferrisalzen benutzt. Ferrosalze geben mit gelbem Blutlaugensalz einen weissen Niederschlag, erleiden mit Rhodankalium keine Färbung und verändern die rote Farbe des Kaliumpermanganats nicht.

Ferrisalze dagegen geben mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, mit Rhodankalium eine rote Färbung und bringen die violettrote Farbe des Permanganats zum Verschwinden.

a) Ferrosalze. Einige Krystalle von reinem Ferrosulfat werden in destilliertem Wasser gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt und die Lösung in drei Probiertgläschen verteilt. Die erste Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Blutlaugensalz. War sie frei von jeder Spur Ferrosalz, so ist ihr Niederschlag rein weiss, verändert aber beim Stehen (durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft) rasch seine Farbe durch hellblau in dunkelblau. In der Regel aber wird der Niederschlag gleich blafsblau gefärbt erscheinen, weil die Eisenvitriollösung selbst Sauerstoff aus der Luft anzieht, wodurch sich gleich von vornherein eine gewisse Menge von Ferrisulfat bildet. Will man diese Störung vermeiden, so muß man den Versuch in ähnlicher Weise ausführen, wie die Fällung der Eisenoxydulsalze durch Kali (siehe § 157, S. 563), nur wird man hier statt der Kalilösung, wie sich von selbst versteht, Wasser anzuwenden haben, welches mit einigen Tropfen gelben Blutlaugensalzes versetzt ist.

In das zweite Glas bringt man einige Tropfen Rhodankalium und beobachtet auch hier, wenn die Lösung frei von jeder Spur Ferrisalz war, keine Farbenänderung. Es sind also hier dieselben Vorsichtsmafsregeln zu beachten, wie beim Blutlaugensalz.

Die Lösung im dritten Probiertglas wird mit einigen Tropfen Permanganat versetzt, dessen Farbe sofort verschwindet infolge der Reduktion zu Manganosalz. Die Entfärbung dauert, wenn man neue Mengen des Reagens zusetzt, so lange fort, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd umgewandelt ist, dann erst hört die Reduktion des Permanganats auf, und die Farbe desselben bleibt bestehen.

b) Ferrisalze. Eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid oder Ferrisulfat (aus Eisenchlorid in der unter § 209 b) beschriebenen Weise

dargestellt) wird mit Salzsäure, bezw. Schwefelsäure versetzt und wiederum in drei Teile geteilt. Die erste Lösung bekommt einen Zusatz von gelbem Blutlaugensalz und giebt einen tiefblauen Niederschlag. Die zweite wird mit einigen Tropfen Rhodankalium versetzt und färbt sich dunkelrot. Die dritte endlich verändert die Farbe des Kaliumpermanganats nicht, wird also gleich durch den ersten Tropfen blafsrotviolett gefärbt.

§ 211. Reduktion von Chromchlorid durch Zink.

Krystallisiertes grünes Chromchlorid; granuliertes Zink.

Krystallisiertes Chromchlorid ($\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$), welches keine freie Säure enthält, wird in der drei- bis fünffachen Menge Wasser gelöst* und die Lösung in eine Flasche gebracht, welche fast ganz mit granuliertem Zink gefüllt ist. Die Flasche muß von der Lösung ganz angefüllt sein. Man verschließt sie dann mit einem Korke, durch welchen eine gebogene Glasröhre geführt ist, die man unter eine in Wasser umgekehrte Glasröhre bringt. Es tritt eine Wasserstoffentwicklung ein, die nach einigen Stunden nachläßt. Die undurchsichtige grüne Lösung wird bläulichgrün und zuletzt hellblau und durchsichtig; sie enthält jetzt Chromchlorür, welches sich an der Luft rasch oxydiert (LÖWEL**). Der Versuch ist umständlich und giebt nach meinen Erfahrungen ein sehr zweifelhaftes Resultat.

§ 212. Reduktion von Cuprisalzen durch Kupfer.

Kupferspäne, Schwefelsäure, Ammoniakflüssigkeit, ein flacher Napf, ein Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, eine Krystallisationsschale.

Kupfer absorbiert in Berührung mit Luft und Ammoniakflüssigkeit rasch Sauerstoff und verwandelt sich in eine Lösung von Kupferoxydammoniak (siehe § 53, S. 395). Man bereitet dieselbe, indem man in einem flachen Napf Kupferspäne mit Ammoniakflüssigkeit übergießt und einige Zeit an der Luft stehen läßt (Fig. 811). Man kann aber auch eine Kupfervitriollösung mit so viel Ammoniak versetzen, daß sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder löst (§ 157, S. 566). Die tiefblaue Lösung wird in einen Kolben gebracht, den man zuvor ganz mit Kupferspänen vollgestopft hat. Wird dieser davon nicht völlig gefüllt,

* Das pfirsichblütrote, sublimierte, wasserfreie Chromchlorid ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird aber leicht löslich, wenn es eine Spur Chromchlorür enthält. Man rühre das Chlorid mit Wasser an, erwärme bis nahe zum Sieden und setze eine kleine Messerspitze Zinkstaub zu, worauf sich in einem Moment die ganze Salzmenge unter Grünfärbung der Flüssigkeit löst.

** *Annales de Chimie et de Physique* [3], Bd. 40, S. 42. — *Chem. Centr.-Blatt* 1854, S. 263.

so gießt man bis an den Rand destilliertes Wasser nach, verstößelt, schüttelt um und stellt ihn verkehrt in eine Krystallisationsschale mit Wasser, damit jeder etwaige Luftzutritt durch den Stöpsel verhütet wird (Fig. 812). So vorbereitet, bleibt der Apparat einige Stunden stehen, bis sich die blaue Flüssigkeit ganz entfärbt hat. Sie ist jetzt eine Auflösung von Kupferoxydul in Ammoniak. Das metallische Kupfer hat sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit auf Kosten des Kupferoxyds oxydiert, welches seinerseits zu Kupferoxydul reduziert worden ist. Wird die Lösung mit der Luft in Berührung gebracht, so nimmt sie rasch Sauerstoff auf und färbt sich wieder blau, was man dadurch zeigt, daß man sie aus einiger Höhe in eine flache Schale gießt.

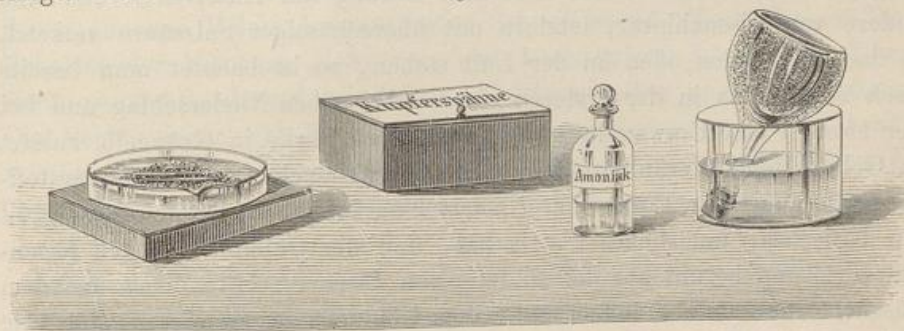


Fig. 811. Darstellung von Kupferoxydammoniak.

Fig. 812. Reduktion von Kupferlösung durch Kupfer.

§ 213. Reduktion von Uranchlorid durch Kupfer oder Zinn.

Uranoxyd, Kupferdrehspäne, Zinnfolie, Salzsäure.

Gelbes Uranoxyd wird mit überschüssiger Salzsäure übergossen, worin es sich bald zu einer schön gelben Flüssigkeit (Uranchlorid) löst. Man teilt dieselbe in zwei Teile, bringt in den einen Kupferdrehspäne und in den anderen Zinnfolie (setzt auch zur Beschleunigung der Reaktion einige Tropfen Platinchlorid zu). Schon nach kurzer Zeit wird die gelbe Lösung grünlich und nimmt zuletzt eine sattgrüne Färbung an. Sie enthält jetzt Uranchlorür und daneben Zinnchlorür, bzw. Kupferchlorür, welche alle drei gelöst sind. Das Kupferchlorür oder wenigstens der größere Teil desselben läßt sich abscheiden, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Die weißlichen Krystalle sind in Wasser und Salzsäure schwer löslich; trennt man sie durch Dekantieren und übergießt sie mit konzentrierter Salzsäure, so lösen sie sich wieder auf.

II. Partielle Reduktion durch niedere Oxyde und Chloride.

§ 214. Ferrosalze und Eisenchlorür als Reduktionsmittel.

Ferrosulfat, übermangansaures Kalium, Salpetersäure, salpetersaures Kalium.

Die Eisenoxydulsalze, sowie das Eisenchlorür können wegen der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der sie Sauerstoff aufnehmen, um sich in Ferrisalze, bezw. Eisenchlorid zu verwandeln, als Reduktionsmittel für verschiedene höhere Oxyde dienen, welche dadurch in niedere Oxyde umgewandelt werden. Läßt man eine Lösung von Eisenvitriol und eine andere von Eisenchlorür, letztere mit überschüssiger Salzsäure versetzt, in flachen Schalen offen an der Luft stehen, so beobachtet man bereits nach 24 Stunden in der ersteren einen ockergelben Niederschlag und bei der zweiten eine Umwandlung der grasgrünen Farbe in Grüngelb, zuletzt in Gelb. Beide Veränderungen haben ihre Ursachen in der Sauerstoffabsorption aus der Luft. Der Niederschlag in der Eisenvitriollösung ist ein basisches, unlösliches Ferrisulfat, und die Gelbfärbung der Eisenchlorürlösung beruht auf der Bildung von Eisenchlorid, welches aus dem Eisenchlorür entsteht, indem unter dem Einflusse des Sauerstoffs die freie Salzsäure das Chlor liefert und Wasser gebildet wird.

a) Reduktion von Kaliumpermanganat. Man löse einige Kristalle des Salzes in etwa 100 ccm destilliertem Wasser, füge etwas Salz- oder Schwefelsäure hinzu und tröpfle unter Umrühren zu der mehr oder weniger stark violett gefärbten Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von Eisenvitriol. Die Farbe wird allmählich blasser und verschwindet zuletzt ganz, indem die freie Übermangansäure zu Manganoxydul reduziert wird, welches mit der überschüssigen Salz- oder Schwefelsäure ein kaum gefärbtes Mangansalz giebt.

Der Versuch kann auch in umgekehrter Weise ausgeführt werden, indem man die Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure ansäuert und die Permanganatlösung in einem dünnen Strahle zufließen läßt. Letztere wird so lange entfärbt, bis das Ferrosalz vollständig in Ferrisalz umgewandelt ist. Zu beiden Reaktionen läßt sich mit gleichem Erfolge statt des Eisenvitriols Eisenchlorür anwenden. (In dieser Weise wird die Chamäleonlösung zur Malsanalyse benutzt.)

b) Reduktion von Salpetersäure. Man bringe in einen Literkolben 100—200 ccm einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol, säure dieselbe stark mit Schwefelsäure an, erwärme auf einem Schutzblech über der Lampe bis nahe zum Sieden und setze allmählich konzentrierte Salpetersäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkel, und

nachdem sie eine gewisse Menge Säure aufgenommen hat, schwarz; auf weiteren Zusatz folgt dann unter starkem Aufschäumen eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung roter Dämpfe, während die schwarze Lösung die gelbe Farbe des Ferrisulfats annimmt. Während der ersten Phase der Reaktion ist die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert worden, welches, wie bekannt (§ 192), von der Eisensulfatlösung unter Schwarzfärbung derselben absorbiert wird und nach dem Entweichen mit dem Sauerstoff der Luft sofort Untersalpetersäure bildet.

Auf diesem Verhalten beruht eine Methode zur Auffindung der Salpetersäure. Man löse in einem Probierröhrchen einige Krystalle von salpetersaurem Kalium in wenig Wasser und versetze die Lösung mit ihrem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem völligen Erkalten der Mischung gieße man eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol vorsichtig darauf, so daß beide Flüssigkeiten ungemischt bleiben. Die Berührungsschicht färbt sich zuerst purpurfarben und dann braun; mischt man durch Umschütteln, so erscheint die ganze Flüssigkeit gefärbt, und zwar um so dunkler braun, je mehr Salpetersäure vorhanden ist.

§ 215. Kupferchlorür und Zinnchlorür als Reduktionsmittel.

Kupferchlorür, Zinnchlorür, reine Salzsäure, Kaliumpermanganat, Salpetersäure.

Eine Lösung von Kupferchlorür in überschüssiger Salzsäure verhält sich zu Übermangansäure und Salpetersäure ebenso wie eine Eisenvitriollösung, nur mit dem Unterschied, daß die Salpetersäure sogleich unter Entwicklung roter Dämpfe reduziert wird und nicht erst eine Schwarzfärbung der Flüssigkeit verursacht. Man verwendet zu diesen Reduktionen das krystallinische Kupferchlorür, welches bei der Reduktion von Uranchlorid durch metallisches Kupfer als Nebenprodukt erhalten wurde (§ 213).

Einige Gramm desselben werden mit so viel konzentrierter Salzsäure übergossen, daß sie sich eben darin lösen, die Lösung in zwei Probierröhrchen verteilt und in dem einen mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, in dem anderen mit Kaliumpermanganatlösung versetzt.

Dieselben Versuche lassen sich mit demselben Erfolge unter Anwendung von Zinnchlorür, welches man in Wasser löst und mit Salzsäure versetzt, ausführen.

§ 216. Chromchlorür als Reduktionsmittel.

Eine nach § 211 bereitete Chromchlorürlösung wirkt, wie LÖWEL angiebt, energisch reduzierend; sie giebt mit einer Lösung von Queck-

silberchlorid einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, scheidet aus Kupfervitriollösung Kupferoxydul, aus einer grünen verdünnten Lösung von Kupferchlorid weisses krystallinisches Kupferchlorür und aus Zinnlösungen metallisches Zinn ab (LÖWEL*).

§ 217. Uranchlorür als Reduktionsmittel.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid in Wasser oder von Eisenoxyd in verdünnter Salzsäure tropfenweise mit einer grünen Lösung von Uranchlorür (nach § 213 bereitet), so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem die Ferrosalze zu Ferrisalzen reduziert und das Uranchlorür in gelbes Uranchlorid verwandelt wird. Hat man die Eisenlösung zuvor durch Zusatz von einigen Tropfen Rhodankalium rot gefärbt, so bleibt die Färbung so lange bestehen, bis alles Ferrisalz reduziert ist, dann verschwindet sie plötzlich und macht einer Gelbfärbung Platz.

§ 218. Schweflige Säure als Reduktionsmittel.

Schwefligsaures Natrium, Eisenchlorid, reine Schwefelsäure, übermangansaures Kalium.

Die Wechselwirkung zwischen Kaliumpermanganat und schwefliger Säure ist bereits oben (S. 668) beschrieben. Man kann diesen Versuch auch in der Weise ausführen, daß man wie bei der Reduktion der Ferrisalze (ebendas.) das schwefligsaure Natrium in Wasser löst, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und nun unter Umrühren einen dünnen Strahl von Permanganatlösung zufließen läßt, dessen Farbe so lange verschwindet, bis die Oxydation zu Schwefelsäure vollendet ist.

Daß auch Ferrilösungen durch die schweflige Säure reduziert werden, wird erkannt, wenn man etwas Eisenchlorid in einem Kölbchen in so viel Wasser löst, daß die Flüssigkeit nur blafs gelb gefärbt erscheint, und einige Tropfen Rhodankalium zusetzt, wodurch Rotfärbung eintritt. Erwärmt man nun die Flüssigkeit und setzt eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte, ziemlich konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natrium in genügender Menge hinzu, so verschwindet die rote Farbe, ein Zeichen, daß das Ferrisalz vollständig zu Ferrosalz reduziert ist.

§ 219. Hydroschweflige Säure als Reduktionsmittel.

Ein Apparat zur Darstellung schwefliger Säure, Zinkspäne, Indigo-lösung und andere Pflanzenfarbstoffe.

Die hydroschweflige Säure (SCHÜTZENBERGER) bildet sich, wenn wässrige schweflige Säure mit Zink oder Eisen in Berührung kommt.

* *Chem. Centr.-Blatt* 1854, S. 263.

Man bereite eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure, indem man diese nach § 179 durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer entwickelt und in Wasser leitet. Diese Lösung bringt man in einen Kolben mit granuliertem Zink zusammen, wodurch die schweflige Säure in eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels umgewandelt wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich mit Zink und färbt sich gelb, und das Zink löst sich zum Teil auf. In der abgegossenen Lösung ist freie hydroschweflige Säure enthalten, welche indes schon nach kurzer Zeit unter Absetzung von Schwefel Zersetzung erleidet. Man muß sie daher in frisch bereitetem Zustande verwenden. Ihre energisch reduzierende Kraft ergibt sich aus ihrem Verhalten zu Kupfersalzlösungen, aus denen sie ein Gemenge von metallischem Kupfer und Kupferwasserstoff fällt; desgleichen wird aus Quecksilber- und Silbersalzen Metall abgeschieden. Sie besitzt ferner ein bedeutend größeres Bleichungsvermögen als die schweflige Säure, indem Indigolösung, Lackmus und andere Pflanzenstoffe fast momentan entfärbt werden.

§ 220. Oxalsäure als Reduktionsmittel.

Krystallisierte Oxalsäure, Schwefelsäure, übermangansaures Kalium, Braunstein.

a) Reduktion von Übermangansäure durch Oxalsäure. Die Oxalsäure entzieht gewissen höheren Oxyden unter geeigneten Umständen einen Teil ihres Sauerstoffs und oxydiert sich dabei zu Kohlensäure. Sie entfärbt das Kaliumpermanganat. Man löse eine geringe Menge Oxalsäure in Wasser, setze überschüssige Salzsäure hinzu und erwärme gelinde. Dann gieße man eine kleine Menge Kaliumpermanganatlösung hinzu und rühre gut um. Die Farbe der letzteren verschwindet im Anfange nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit. Auf neuen Zusatz wiederholt sich dieselbe Erscheinung, doch erfolgt jetzt die Entfärbung schon etwas rascher und so fort, bis zuletzt, wenn alle Oxalsäure reduziert ist, die rote Farbe nicht mehr verschwindet.

b) Reduktion von Braunstein durch Oxalsäure. Daß die Oxalsäure bei derartigen Reduktionen höherer Oxyde zu Kohlensäure oxydiert wird, ergibt sich aus ihrem Verhalten zu Braunstein. Man bringe in einen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, der mit Kork und Gasableitungsrohr verschließbar ist, etwas gepulverten Braunstein und etwa die gleiche Menge krystallisierte Oxalsäure, übergieße die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure, verschließe den Kolben und senke das Gasableitungsrohr in ein Kelchglas, das mit Kalkwasser oder besser einer Mischung von Chlorbariumlösung und Ammoniak gefüllt ist. Schon in der Kälte beginnt die Kohlensäureentwicklung und wird schließlich

durch Erwärmen vollendet. Der Braunstein wird hierbei zu Manganoxydul reduziert, welches sich in der Schwefelsäure löst. Der Sauerstoff aber entwickelt sich nicht wie bei dem im § 204 a) beschriebenen Versuche frei, sondern wird sogleich zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht. Hierauf gründet sich eine Methode zur Wertbestimmung des Braunsteins, welcher nie aus reinem Mangansuperoxyd besteht. Man führt zu diesem Zwecke den Versuch in einem wägbaren Kölbchen aus, welches mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, durch das die sich entwickelnde Kohlensäure entweicht, indem sie darin ihr Wasser zurückläßt. Der Gewichtsverlust, den der Kolben nach vollendeter Reaktion erlitten hat, entspricht dem Gewicht der entwickelten Kohlensäure, und hieraus berechnet sich der Gehalt des Braunsteins an reinem Mangansuperoxyd.

c) Reduktion von Goldchlorid durch Oxalsäure. Kocht man in einem Probiergläschen eine verdünnte Lösung von Goldchlorid mit Oxalsäure, so scheidet sich das Gold in metallischem Zustande als feines Pulver aus.

d) Reduktion von Quecksilberchlorid durch Oxalsäure. Eine Lösung von Quecksilberchlorid, mit Oxalsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, scheidet weißes unlösliches Quecksilberchlorür ab; doch entsteht, wenn man das Kochen nicht sehr lange fortsetzt, nur eine unbedeutende Trübung. Stellt man aber die gemischte Lösung in das direkte Sonnenlicht, so geht die Reduktion sehr rasch von statten; schon nach einigen Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von Quecksilberchlorür, und zwar in Form von perlmutterglänzenden Blättchen, die durch den lebhaften Reflex der Sonnenstrahlen, denen sie ihr Dasein verdanken, einen schönen Anblick gewähren (SCHORAS).

e) Reduktion von Uranoxydsalzen durch Oxalsäure. Eine Lösung von oxalsaurem Uranoxydammoniak entwickelt schon im zerstreuten Tageslicht bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure, und zwar mit um so größerer Intensität, je heller die Beleuchtung ist. Dieses Verhalten hat VON MONCKHOVEN* zur Konstruktion eines Photometers benutzt, welches für Photographen zur Bestimmung der Intensität des Tageslichts dienen soll. Man löse 50 g trockenes kohlen-saures Uranoxydammoniak in 30 g Oxalsäure und 200 ccm Wasser und bringe die Lösung in eine Flasche, welche davon ganz gefüllt wird. Man verschließe sie mittels eines durchbohrten Korks mit langem, aufgesetzten Kapillarrohr, welches man einige Millimeter durch den Kork hindurchschiebt. Die Kohlensäure, deren Entwicklung im Tageslicht sogleich beginnt, sammelt sich unter dem Kork an und drückt die Flüssigkeit in der Röhre hinauf.

* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 129. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 689.

Aus der Höhe, welche die Flüssigkeitssäule in der Röhre innerhalb einer bestimmten Zeit erreicht, schließt man auf die Intensität des Lichts. Man kann über die Glasröhre einen Papierstreifen schieben und darauf eine empirische Skala anbringen. Wenn das Licht stark und das Rohr eng ist, so steigt die Flüssigkeit in der Minute um mehrere Centimeter. Bedeckt man das Instrument mit einer Pappkapsel, so hört die Kohlensäureentwicklung auf. Da die Farbe der Flüssigkeit blaß ist, thut man gut, dieselbe mit etwas Anilinviolett zu färben, um sie besser in der Röhre sehen zu können. — H. W. VOGEL* erhebt verschiedene Einwendungen gegen die Genauigkeit dieses Instruments. Seine Versuche haben ergeben, daß die Kohlensäureentwicklung nicht früher beginnt, als bis die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist; auch ohne Belichtung kann ein Steigen stattfinden, wenn die Temperatur steigt, wobei ein Teil der absorbierten Kohlensäure frei wird; endlich hört das Steigen nicht sofort auf, wenn das Licht abgeschlossen wird, sondern setzt sich freiwillig noch eine Zeitlang fort.

§ 221. Arsenige Säure als Reduktionsmittel.

Arsenige Säure, übermangansaures Kalium, Salpetersäure.

Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure entfärbt Chamäleon und oxydiert sich dabei zu Arsensäure. Salpetersäure wird durch sie zu salpetriger Säure (Untersalpetersäure) reduziert. Man bringe in einen geräumigen Kolben einige 100 ccm konzentrierter Salpetersäure, schütte eine angemessene Menge gepulverte arsenige Säure hinein und erhitze den Kolben auf einem Schutzblech, worauf sich bald die Entwicklung roter Dämpfe zeigt.

DRITTES KAPITEL.

Halogene, Ozon und Wasserstoffsperoxyd als Oxydationsmittel.

I. Oxydation durch Halogene.

Halogene können vermöge ihrer Eigenschaft, aus gewissen Oxyden unter geeigneten Umständen Sauerstoff zu deplacieren, indirekt als Oxydationsmittel dienen, da der naszierende Sauerstoff bekanntlich eine

* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 163. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 769.

größere Aktivität besitzt als der freie. Geht die Reaktion innerhalb wässriger Lösungen von statten, so wird hierbei in der Regel das Wasser unter Bildung einer Hydrosäure zersetzt.

§ 222. **Austreibung von freiem Sauerstoff durch Chlor.**

a) Zwei Literkolben, der eine zur Chlorentwicklung eingerichtet (oder ein Kipp'scher Chlorapparat), der andere mit Kork verschließbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und ein kurzes Gasableitungsrohr geht, ein Fufscylinder mit pneumatischer Wanne. — Ätznatron, salpetersaures Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür.

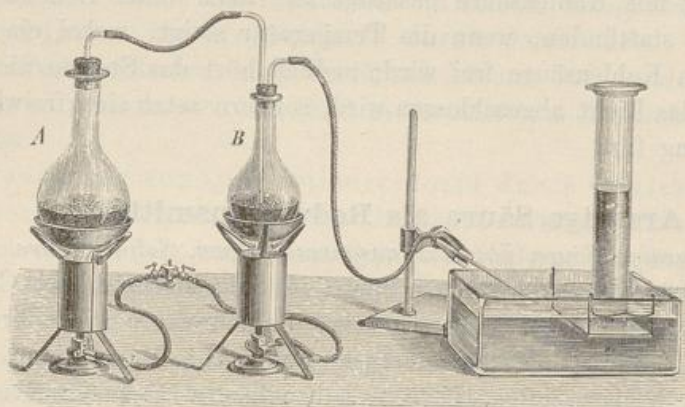


Fig. 813. Austreibung von Sauerstoff durch Chlor aus Natronlauge.

b) Eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalium oder Natrium, Chlorkalk, Kobaltchlorür.

a) Einwirkung von Chlor auf Alkalien bei Gegenwart von Kobaltoxyd. In einen mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen Literkolben *B* (Fig. 813) bringt man 50—100 g Ätznatron, gießt einige 100 ccm destilliertes Wasser auf und setzt einige Tropfen salpetersaures Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür hinzu, wodurch ein hellblauer Niederschlag entsteht; dann verbindet man das Gaseinleitungsrohr durch einen Kautschukschlauch mit dem Chlorentwicklungsapparat und erhitzt zuerst den das Natron enthaltenden Kolben bis nahe zum Sieden der Lösung (Fig. 813), worauf man die Chlorentwicklung in Gang setzt. Durch das eintretende Chlor wird das blaue Kobaltoxydul rasch in schwarzes Kobaltoxyd umgewandelt, und unter dessen Einfluss überträgt sich das Chlor an das in der Flüssigkeit gelöste Natron, indem es dieses in Chlornatrium verwandelt und den Sauerstoff frei macht, der aus dem

Gasableitungsrohr entweicht. Sobald die Luft aus dem Kolben vertrieben ist, fängt man das sich entwickelnde Gas in der pneumatischen Wanne auf. Selbst bei ziemlich lebhafter Chlorentwicklung wird alles Chlor im zweiten Kolben gebunden, und der gasförmige Inhalt desselben erscheint vollkommen farblos, während der des Chlorentwicklungsapparats fortwährend stark grün gefärbt ist. Dies dauert so lange fort, bis alles Natriumhydrat in Chlornatrium verwandelt ist; erst dann geht, wenn die Chlorentwicklung länger fortgesetzt wird, das Chlor frei durch die Flüssigkeit; zuletzt resultiert eine Lösung von Chlornatrium, in welcher



Fig. 814. Entwicklung von Sauerstoff aus Chlorkalk.

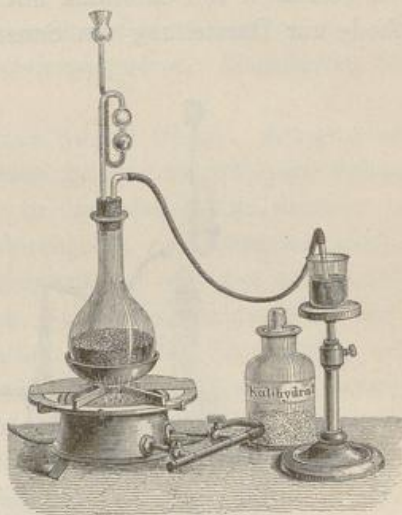


Fig. 815. Einwirkung von Chlor auf Kali.

die geringe Menge von Kobaltoxyd suspendiert ist. Wenn man erwägt, daß verdünnte Natronlösung durch freies, nicht überschüssiges Chlor in unterchlorigsaures Natrium und Chlornatrium umgewandelt wird (§ 199), so kann die Rolle des Kobaltoxyds nur darin bestehen, daß es dem jedenfalls auch hier zuerst gebildeten unterchlorigsauren Natrium (NaOCl) seinen Sauerstoff sofort entzieht, um sich dadurch höher (zu Kobaltsäure CoO_3 [?]) zu oxydieren, daß diese aber unter den Versuchsbedingungen dieses Plus von Sauerstoff nicht zu halten vermag, sondern gleich wieder in Kobaltoxyd und freien Sauerstoff zerfällt. Durch eine solche Annahme wird es erklärlich, daß ganz geringe Mengen Kobaltoxyd ausreichend sind, um die Umwandlung beliebig großer Mengen von Natriumhydrat in Chlornatrium zu bewirken. Daß in der That die Bildung des unterchlorigsauren Salzes die erste Phase des Prozesses ist, gewinnt durch folgenden Versuch an Wahrscheinlichkeit.

b) Entwicklung von Sauerstoff aus unterchlorigsauen Salzen durch Kobaltoxyd. Eine Lösung von unterchlorigsauem Natrium oder Kalium (nach § 199 bereitet) oder eine völlig klare Lösung von Chlorkalk (§ 200) wird in einem Literkolben mit einigen Tropfen Kobaltchlorür versetzt, derselbe mit einem Gasableitungsrohr verschlossen und erhitzt. Unter ruhiger Sauerstoffentwicklung (Fig. 814) verwandeln sich die unterchlorigsauen Salze in Chloride. Man braucht bei Anwendung von Chlorkalk die Lösung nicht notwendig zu klären, sondern kann auch gleich die verdünnte milchige Flüssigkeit anwenden, welche man durch Verreiben von Chlorkalk mit Wasser erhält. Dies ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Sauerstoff.

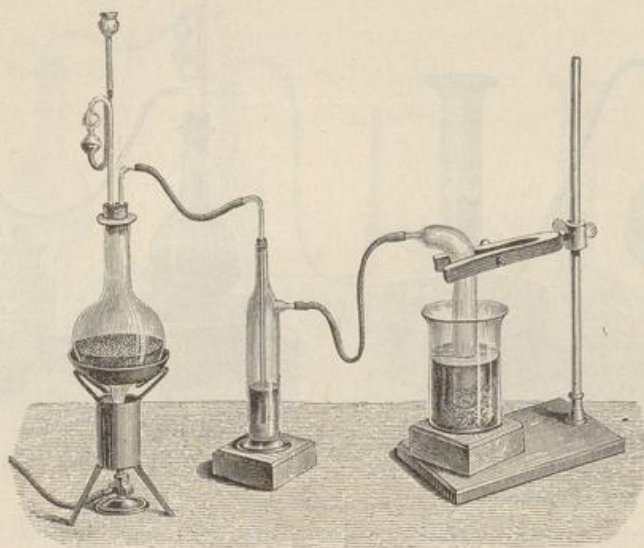


Fig. 816. Darstellung von chlorsaurem Kalium.

§ 223. Übertragung von Sauerstoff durch Chlor; Darstellung chlorsaurer Salze.

Kalilauge, ein Chlorentwicklungsapparat, ein Becherglas. — Brom.

Man leite in verdünnte Kalilauge bis zur völligen Sättigung Chlor ein (Fig. 815). Sobald kein Chlor mehr absorbiert wird, unterbreche man den Versuch, beseitige den Chlorapparat und dünste die Lösung ein, bis sich eine reichliche Krystallisation daraus abgeschieden hat. Die Krystalle werden durch Filtrieren der Mutterlauge und Abpressen zwischen Fließpapier getrennt und bei mäßiger Wärme getrocknet. Sie zeigen alle Eigenschaften des chlorsauren Kaliums. — Wendet man konzentrierte Kalilauge an, so scheiden sich schon während des Einleitens von Chlor

Krystalle von chlorsaurem Kalium ab, da diese von der geringen Wassermenge nicht in Lösung erhalten werden können. Man muß in diesem Falle ein möglichst weites Gaseinleitungsrohr anwenden, damit die Krystalle dasselbe nicht verstopfen (Fig. 816).

Bei diesem Versuche erscheint das Chlor als ein Mittel zur indirekten Übertragung von Sauerstoff, wodurch die Bildung eines sehr sauerstoffreichen Moleküls (KHO_3) veranlaßt wird.

§ 224. Umwandlung niederer Oxyde in höhere durch Chlor.

Ferrosulfat, Manganosulfat, essigsaures Blei; Schwefelsäure, kohlen-saures Natrium; ein Chlorentwickelungsapparat. Eisenchlorid; Chlor-kalk; Arsenrioxyd.

a) Oxydation eines Ferrosalzes durch Chlor. Einige Gramm Eisenvitriol werden in destilliertem Wasser gelöst und mit freier Schwefelsäure versetzt. Dann leite man Chlor in die Lösung, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird, sondern frei durchgeht, und erwärme nach der Beseitigung des Chlorapparats die Flüssigkeit, um das von ihr absorbierte Chlor zu verjagen. Sie erscheint dann rötlichgelb, während sie vor der Einwirkung des Chlors die blaßblaugrüne Farbe des Eisenvitriols zeigte. Wenn die Oxydation eine vollständige war, so muß ein Tropfen Chamäleonlösung eine bleibend rote Färbung hervorbringen, was als ein Zeichen gilt, daß kein Eisenoxydul in der Flüssigkeit mehr vorhanden ist.

b) Oxydation von Manganoxydul durch Chlor. Daß das Manganoxydul durch Chlor in saurer Lösung nicht (wie das Eisenoxydul) höher oxydiert wird, ergibt sich aus der Einwirkung von Salzsäure (oder Kochsalz und Schwefelsäure) auf Braunstein, welcher dadurch zu Manganoxydul reduziert wird, obgleich sich innerhalb der Mischung freies Chlor entwickelt. In alkalischer Lösung aber bilden sich die höheren Oxydationsstufen des Mangans. Man versetze eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul oder Manganchlorür mit überschüssigem kohlen-sauren Natrium, wodurch ein Niederschlag von weißem kohlen-sauren Manganoxydul entsteht. Leitet man in dieses Gemenge Chlorgas ein, so wird dasselbe vollständig absorbiert, und die Farbe des Niederschlags ändert sich allmählich aus weiß in hellbraun und dunkelbraun (Manganoxyd- und Mangansuperoxydhydrat) und wird zuletzt karminrot. Zugleich verschwindet der Niederschlag allmählich unter Entwicklung von Kohlensäure, und zuletzt resultiert eine klare Lösung von übermangansaurem Natrium.

c) Oxydation von Bleioxyd zu Bleisuperoxyd durch Chlor. Eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetze man mit überschüssigem kohlen-sauren Natrium und leite in das Gemenge Chlorgas ein, welches

davon vollständig absorbiert wird. Der weiße Niederschlag färbt sich unter Entwicklung von Kohlensäure dunkler und wird zuletzt schwarzbraun.

d) Bildung von Eisensäure (Calciumferrat). Chlorkalk wird mit Eisenchloridlösung übergossen und mit etwas Wasser erhitzt. Man erhält eine schöne rote Lösung von Calciumferrat, welche mit Bariumchlorid einen purpurroten Niederschlag (Bariumferrat) giebt. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Manganosulfat.

e) Oxydation von Arsenrichlorid zu Arsenpentachlorid. Wenn man gepulvertes Arsenoxyd durch Kochen mit Wasser auflöst und Chlorgas einleitet, oder auch eine kleine Menge der Lösung mit starkem Chlorwasser übergießt, so läßt sich in jener nach dem Erkalten durch Silbernitrat die Gegenwart von Eisensäure nachweisen (rotbrauner Niederschlag).

§ 225. Bleichen durch freies Chlor.

Ein Chlorentwicklungsapparat, eine Schwefelsäuretrockenflasche, ein Absorptionsturm mit Chlorcalcium, ein hoher, weiter Fußcylinder, mit doppelt durchbohrtem Kork verschließbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und zwei kurze Gasableitungsrohre geführt sind. Ein Kolben zur Entwicklung von Wasserdampf.

Dafs die bleichenden Wirkungen des freien Chlors auf eine durch dasselbe bewirkte indirekte Oxydation zurückzuführen sind, geht daraus hervor, dafs die Gegenwart von Wasser hierzu notwendig ist. Diese wird in Berührung mit der organischen (oxydierbaren) Substanz durch das Chlor zersetzt, welches mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet, während der naszierende Sauerstoff die Farbstoffe oxydiert.

Man benutzt, um dies zu zeigen, den in Figur 817 abgebildeten Apparat. Der zweite Fußcylinder stellt die Bleichkammer vor. Er muß vor dem Gebrauche völlig ausgetrocknet sein, und die in ihm aufzuhängenden, zu bleichenden Gegenstände müssen vorher längere Zeit in einem Luftbade bei 100—110° gut ausgetrocknet werden. Man hängt sie noch warm in den Cylinder und verschließt diesen sofort. Das in seinem Kork steckende kurze umgebogene Gasableitungsrohr wird mittels eines Kautschukschlauchs mit einem Kolben verbunden, in welchem Wasser zum Sieden gebracht werden kann. Über das Kautschukrohr ist ein Schraubenquetschhahn geschoben und ebenso über ein zweites Kautschukrohr, welches auf einer zur Abführung des Wasserdampfs aus dem Kolben bestimmten Glasröhre steckt. Der Kork des weiten Fußcylinders hat endlich noch ein zweites Gasableitungsrohr, welches zur Abführung des überschüssigen Chlors dient. Man beschickt nun den Chlorentwicklungs-

apparat mit einem trockenen Gemenge von Kochsalz und Braunstein, stellt den ganzen Apparat so zusammen, wie es die Figur zeigt, und gießt durch das Sicherheitsrohr eine noch warme Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, worauf die Chlorentwicklung alsbald beginnt. (Bequemer ist die Benutzung eines KIPP'schen Chlorapparats.) Währenddessen muß der mittlere Quetschhahn verschlossen, der am Ende befindliche aber offen sein. Jetzt setzt man auch unter den Wasserkolben

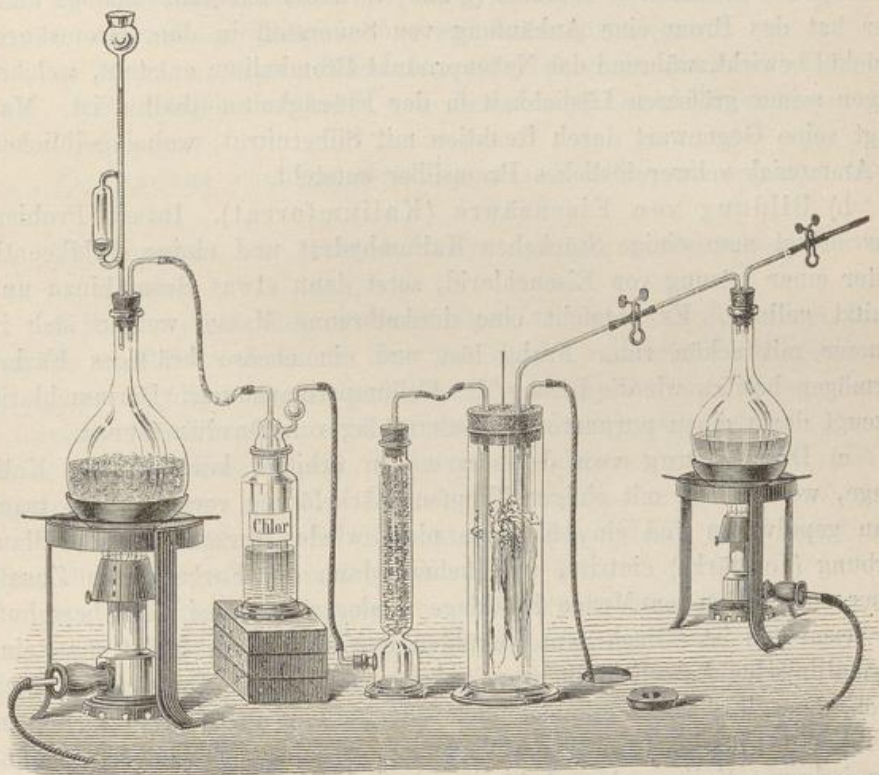


Fig. 817. Bleichen durch Chlor.

eine Lampe und erhitzt das Wasser zum Sieden, so daß die Dämpfe aus dem Kautschukrohr ins Freie entweichen, aber nicht in den Bleichcylinder gelangen können. Dieser füllt sich bald ganz mit Chlor, ohne daß die Farben eine Änderung erleiden. Sobald man aber den mittleren Quetschhahn öffnet und den anderen verschließt, treten Wasserdämpfe in den Cylinder, und die Entfärbung tritt ein (HEUMANN).

§ 226. Übertragung von Sauerstoff durch Brom und Jod.

Brom, Jod, starke Kalilauge, Eisenchlorid; einige kleine Kölbchen von 100—200 ccm.

a) Darstellung von Bromsäure. In ein kleines Kölbchen bringe man etwas konzentrierte Kalilauge und setze unter Umschütteln so lange Brom zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt erscheint. Dann erhitze man zum Sieden und stelle das Kölbchen in kaltes Wasser; nach dem Abkühlen findet man einen Absatz von krystallinischem bromsauren Kalium, während das gleichzeitig gebildete leicht lösliche Bromkalium in der Flüssigkeit enthalten ist. Dieser Vorgang ist dem bei der Darstellung des chlorsauren Kaliums (§ 223) verlaufenden ganz analog; auch hier hat das Brom eine Anhäufung von Sauerstoff in dem Bromsäuremolekül bewirkt, während das Nebenprodukt Bromkalium entsteht, welches wegen seiner größeren Löslichkeit in der Flüssigkeit enthalten ist. Man zeigt seine Gegenwart durch Reaktion mit Silbernitrat, wobei gelbliches, in Ammoniak schwer lösliches Bromsilber entsteht.

b) Bildung von Eisensäure (Kaliumferrat). In ein Probierglas bringt man einige Stückchen Kaliumhydrat und einige Kubikcentimeter einer Lösung von Eisenchlorid, setzt dann etwas Brom hinzu und erhitzt gelinde. Es entsteht eine dunkelbraune Masse, welche sich in Wasser mit schön roter Farbe löst und ein ebenso kräftiges Färbvermögen besitzt, wie die Lösung des Kaliumpermanganats. Bariumchlorid erzeugt darin einen purpurroten Niederschlag von Bariumferrat.

c) Darstellung von Jodsäure. In erhitzte konzentrierte Kalilauge, welche man mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt hat, trage man gepulvertes Jod ein, bis eine nicht wieder verschwindende Blaufärbung (Jodstärke) eintritt, und nehme dann die Farbe durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kalilauge wieder weg, wobei ein Überschufs zu vermeiden ist. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit findet man eine krystallinische Ausscheidung von jodsaurem Kalium. Da weder dieses, noch das gleichzeitig mitentstandene Jodkalium auf Stärke wirkt, so bleibt die Flüssigkeit farblos. Versetzt man aber das Gemenge, ohne das jodsaure Kalium abzuschneiden, mit einer hinreichenden Menge von Salz- oder Schwefelsäure, so tritt die Blaufärbung wieder ein, da jetzt die gleichzeitig abgeschiedene Jodwasserstoff- und Jodsäure durch Wechselerzersetzung Wasser und freies Jod bilden, welches sich sofort mit der Stärke verbindet. Durch erneuten Zusatz von Kali verschwindet die Farbe und wird durch Säure abermals hervorgerufen etc.

II. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

§ 227. Darstellung und Eigenschaften des Ozons.

- a) Jodkaliumstärkepapier, Indigopapier, Bleipapier, Schwefelbleipapier.
- b) Zweischenkliger Wasserzersetzungsgapparat nach Krebs.
- c) Ballon zur langsamen Verbrennung von Phosphor. Luftpumpe, Eis.
- d) Ozonisationsröhre mit dünnen eingeschmolzenen Drähten; oder: Ozonisationsröhre mit Stanniolbelegen.
- e) Apparat zur Demonstration der Kontraktion bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff nach Shenstone und Cundall.
- f) Apparat zur Ozonbildung aus Kaliumpermanganat nach Krebs.
- g) Apparat zur Ozonbildung aus Bariumsuperoxyd nach Krebs.

a) Reaktionen des Ozons. Ozon scheidet aus Jodkalium freies Jod ab und färbt demnach eine mit Stärke versetzte Jodkaliumlösung blau; es oxydiert frisch gefälltes Bleioxydhydrat zu Bleisuperoxyd, Schwefelblei zu Bleisulfat, entfärbt die Indigolösung und überzieht blankes Silber (unter Wasser) mit einer grauschwarzen Schicht von Silbersuperoxyd.

Reagenspapiere zur Erkennung des Ozons stellt man mit Hilfe dieser Materialien in folgender Weise her.

α) Jodkaliumstärkepapier. Man rühre etwa 1 g Stärke mit kaltem Wasser an, bringe in eine Porzellanschale 100 ccm Wasser zum Sieden, gieße die angerührte Stärke unter Umrühren hinein und löse darin außerdem 0,5 g reines (jodsäurefreies) Jodkalium auf. Mit dieser Lösung werden Papierstreifen getränkt und getrocknet.

β) Indigopapier. 1 g fein gepulverter Indigo wird in 5 g konzentrierter Schwefelsäure, welche in einem Kolben von 200 ccm enthalten ist, eingetragen und unter Umschütteln aufgelöst, wobei man, wenn eine zu starke Erwärmung eintritt, durch Eintauchen in Wasser abkühlen muß. Man lasse die Lösung einige Stunden stehen, verdünne sie dann mit 100 ccm Wasser, filtriere und hebe sie zum Gebrauche auf. Das Reagenspapier wird, wenn es zur Benutzung kommen soll, jedesmal frisch bereitet, indem man Fließpapier in die Indigolösung taucht.

γ) Bleipapier. Auch dieses wird unmittelbar vor dem Gebrauche bereitet und in feuchtem Zustande angewendet, indem man eine Lösung von essigsäurem Blei mit etwas Kali versetzt. Die Anwendung eines Überschusses von letzterem ist zu vermeiden. Man läßt das Bleihydroxyd

absetzen, wäscht durch einmaliges Dekantieren aus und benutzt den milchigen Bodensatz zum Eintauchen des Papiers.

d) Schwefelbleipapier. Ein Streifen Filtrierpapier wird unmittelbar vor dem Gebrauche in eine Lösung von Bleiessig getaucht und dann in den Luftraum eines Becherglases gehalten, in welchem man einige Stücke Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen hat.

b) Ozonbildung bei der Elektrolyse des Wassers. Der hierbei am positiven Pole auftretende Sauerstoff ist ozonhaltig. Wenn man einen zweiseitenkligen Wasserzersetzungsglaskörper (Fig. 818) mit Wasser, welches mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert und mit etwas Jodkaliumstärke-

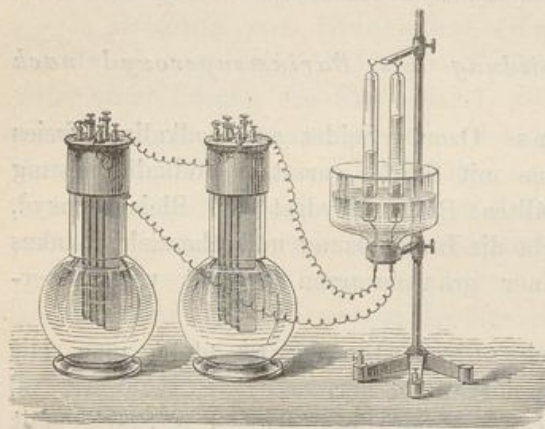


Fig. 818. Bildung von Ozon bei der Elektrolyse.

lösung versetzt ist, füllt, so färbt sich, sobald die Zersetzung begonnen hat, die Flüssigkeit in dem Schenkel, in welchem sich der Sauerstoff abscheidet, blau. Läßt man die Zersetzung von reinem, nur mit Schwefelsäure angesäuertem und nicht mit Jodkaliumstärke versetzten Wasser längere Zeit andauern, bis das Rohr ganz mit Sauerstoff gefüllt ist, und hebt es dann, nachdem man es mit einer Glasplatte bedeckt hat, aus dem Wasser, so läßt sich der Ozongehalt sowohl aus dem Geruch als auch durch Eintauchen eines der genannten Reagenspapiere erkennen. Endlich kann man die Ozonbildung bei der Elektrolyse auch durch den in Figur 632, S. 478, dargestellten Apparat nachweisen, wenn man das Gas aus dem Zersetzungsgläschen mittels einer Glasröhre in Jodkaliumstärkelösung leitet. Der Stöpsel des Gläschens darf nicht aus Kautschuk sein; auch darf man kein Kautschukrohr zur Ableitung des Gases verwenden, da diese Substanz das Ozon sehr lebhaft absorbiert.

Bequemer ist der in Figur 819 abgebildete, von KRÄBS* beschriebene Apparat, dessen Einrichtung sich aus der Abbildung ergibt. Es sind hierbei alle Kautschuk- und Korkverbindungen vermieden. Die Platinelektrode *b* wird mit dem positiven, und *a* mit dem negativen Pol verbunden. Das nach unten umgebogene Rohr *c* dient zur Ableitung des

* Wiedemann's *Annalen*, Bd. 22, S. 139. — *Chem. Centr.-Blatt* 1884, S. 662.

ozonisierten Sauerstoffs. Die verdünnte Schwefelsäure wird durch *a* eingegossen, so daß sie die beiden Platinbleche eben bedeckt. Die Öffnung von *c* läßt man in ein untergestelltes Reagensglas tauchen und gießt, nachdem die Zersetzung einige Minuten gedauert hat, eine verdünnte Jodkaliumstärkelösung hinein; diese muß blau werden, nicht braun; geschieht letzteres, so fehlt es an Stärke.

c) Ozonbildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. In einen sogenannten Schwefelsäureballon bringt man einige Stangen Phosphor, übergießt dieselben mit etwas Wasser, so daß sie davon nicht vollständig bedeckt werden, verschließt den Kolben lose und läßt ihn etwa 12 Stunden lang stehen (Fig. 820). Die Bildung reichlicher Mengen von Ozon erkennt man nicht nur an dem starken Geruch,

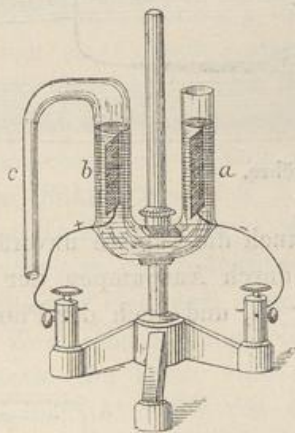


Fig. 819.
Ozonapparat nach KREBS.



Fig. 820. Darstellung von Ozon
durch Phosphor.

sondern auch durch Einsenken langer Streifen der genannten Reagenspapiere.

Die Ozonbildung durch Phosphor wird durch mäßige Wärme begünstigt, hört aber bei hoher Temperatur auf. In der Nähe eines warmen Ofens braucht der Ballon nicht 12 Stunden lang zu stehen, vielmehr läßt sich schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde Ozon durch Jodkaliumstärkepapiere nachweisen, wenn man einen kleineren (etwa 3—4 l fassenden) Ballon anwendet, wie vorher beschrieben mit Phosphor und Wasser beschickt und den Ballon so aufstellt, daß seine Außenwand durch die strahlende Wärme des Ofens lauwarm wird.

In der Nähe des Gefrierpunkts findet keine Ozonbildung statt, und der Phosphor leuchtet auch nicht, doch nur bei gewöhnlichem Luftdruck; bei vermindertem Luftdruck dagegen treten beide Er-

scheinungen wieder auf. Dieses kann man nach ENGEL* in folgender Weise zeigen.

In eine Flasche bringt man ein Stück feuchten Phosphor, verschließt dieselbe mit einem Glasstöpsel und setzt sie in eine mit zerstoßenem Eis gefüllte Schale. Ist das Glasgefäß genügend abgekühlt, so setzt man es auf den Teller einer Luftpumpe, bedeckt es mit einer Glocke, in deren Innern zuvor ozonometrische Papiere angebracht worden sind, und

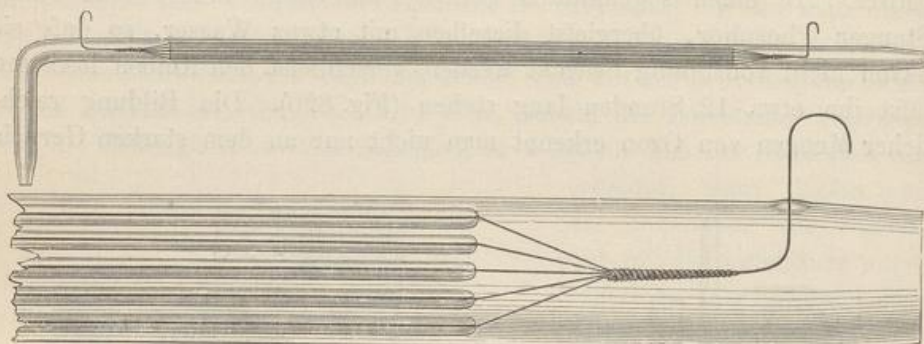


Fig. 821. Ozonisationsröhre.

zeigt, daß der Phosphor nicht leuchtet und auch die Papiere unverändert bleiben. Vermindert man aber den Druck durch Auspumpen der Luft, so zeigen sofort die Papiere die Ozonbildung an, und auch der Phosphor beginnt zu leuchten.

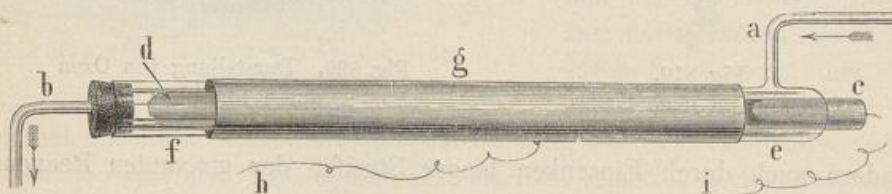


Fig. 822. Ozonisationsröhre.

d) Ozonbildung durch dunkle elektrische Entladung. Verbindet man die Pole eines Induktionsapparats mit langen Drähten oder Metallflächen, welche durch eine isolierende Glas- und Sauerstoffschicht voneinander getrennt sind, so geht die Elektrizität durch letztere ohne Funkenbildung hindurch (dunkle oder stille Entladung, elektrisches Effluvium), wobei Ozon gebildet wird. Wir bilden mehrere hierzu geeignete Apparate ab.

* *Bulletin de la Société de Chimie de Paris*, Bd. 44, S. 426. — *Chem. Centr.-Blatt* 1886, S. 33.

In eine 1—1,5 cm weite Röhre (Fig. 821) ist eine Anzahl enger Glasröhren eingeschoben, in welche dünne Kupferdrähte eingeschmolzen sind, so daß letztere an der einen Seite frei herausragen, während an der anderen Seite die Röhren einfach zugeschmolzen sind. Die eine Hälfte der Röhren ist nach der einen, die andere Hälfte nach der anderen Seite gelagert, die freien Enden der Kupferdrähte werden an beiden Seiten zusammengedreht und mit starken Platindrähten verbunden, welche durch die Glaswände der weiteren Röhre durchgeschmolzen sind. Verbindet man nun die Platindrähte mit den Polen eines kräftigen Induktionsapparats und leitet Sauerstoff in das nicht gekrümmte Ende der Röhre ein, während das gekrümmte direkt (ohne Kautschukschlauch) in eine Lösung von Jodkaliumstärke taucht, so tritt Blaufärbung ein.

Eine etwa 1,5 cm weite Glasröhre *ef* (Fig. 822) ist von außen mit einem Stanniolüberzug *g* bekleidet, eine andere 1 cm weite *cd* in jene an dem einen Ende *e* eingeschmolzen und innen ebenfalls mit Stanniol ausgekleidet. Die beiden Belegungen können mit den Poldrähren *i* und *h* eines Induktionsapparats verbunden werden. Durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr *a* kann man in den Raum zwischen der weiten und engen Röhre Sauerstoff einleiten, welcher durch die Röhre *b*, die in einem Korkstöpsel steckt, wieder austritt. Wenn während der Sauerstoffentwicklung der Induktionsapparat in Thätigkeit gesetzt wird, so ist das austretende Gas stark ozonisiert.

Zwei sehr wirkungsvolle und leicht in Thätigkeit zu setzende Ozonapparate von TECLU sind in Figur 823 und 824 abgebildet. Sie geben mit einem Induktor von etwa 4 cm Funkenlänge momentan reichliche Mengen durch Jodkaliumstärke nachweisbares Ozon. Ihr Gebrauch erhellt ohne weiteres aus den Figuren.

e) Die bei der Ozonbildung stattfindende Kontraktion des Sauerstoffs (Übergang von 3 Molekül O_2 in 2 Molekül O_3) läßt sich nach SHENSTONE und CUNDALL* folgendermaßen zur Anschauung bringen. In Figur 825 ist *A* ein weites Glasrohr, in welches ein zweites *B* bei *C* eingeschmolzen ist. Der Raum zwischen beiden beträgt 1 mm. Das Rohr *A* ist zwischen *h* und *h* mit Stanniol umgeben, im übrigen ist die Konstruktion aus der Figur ersichtlich. Die durch das punktierte Viereck *FFFF* eingeschlossenen Teile des Apparats können in einen Cylinder mit Wasser getaucht werden, nachdem durch die Öffnung *E* ein sehr dünnwandiges, mit Terpentinöl gefülltes, zugeschmolzenes Glas-kügelchen eingeschoben und die Öffnung mit einem gut schließenden

* *Journal of the Chemical Society*, Bd. 51, S. 625. — *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 1131.

Kork dicht verschlossen ist. *B* wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und durch *G* trockener Sauerstoff geleitet, welcher durch das gebogene Rohr *h* nach *O* strömt und durch *H* austritt. Um den Strom besser beobachten zu können, bringt man in die untere Biegung des Rohrs *PL* einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Nachdem alle Luft verdrängt ist, schließt man den Hahn *K* und gießt durch *H* so viel konzentrierte, durch Indigo blau gefärbte Schwefelsäure, daß ihr oberer Spiegel bei *L* steht; diese dient als Indikator für die Volumveränderungen in *A*. Nachdem alles soweit vorbereitet ist, verbindet man die verdünnte Schwefelsäure in *B* einerseits und den Stanniol um *A* andererseits mit den Polen



Fig. 823.

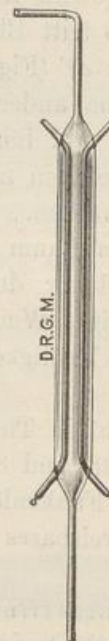


Fig. 824.

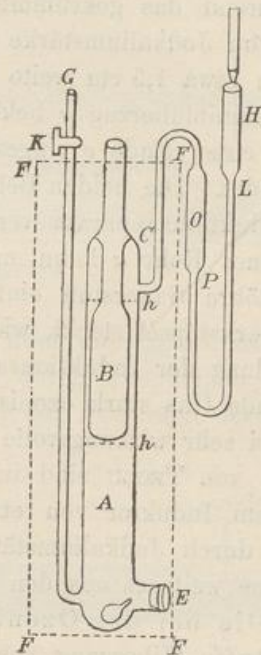


Fig. 825.

Kontraktion bei der Ozonbildung.

eines kräftigen Induktionsapparats, worauf anfänglich eine kleine Ausdehnung, bald aber eine Zusammenziehung des Gases beobachtet werden kann. Man nimmt hierauf den Apparat aus dem Wasser, zerbricht durch Schütteln das Glaskölbchen, senkt den Apparat wieder in das Wasser ein und beobachtet die abermalige Zusammenziehung, welche durch die von dem Terpentinöl bewirkte Absorption des Ozons veranlaßt wird. Die Menge der gefärbten Schwefelsäure darf nur so viel betragen, daß sie vor dem Zerbrechen des Kölbchens nicht höher als *P* steht und nach der Absorption des Ozons in der Erweiterung *O* Platz hat, damit sie nicht nach *A* dringt.

f) Ozonbildung durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mittels Schwefelsäure. Ein hierzu geeigneter Apparat rührt von KREBS* her. Figur 826 zeigt einen dünnwandigen, 8 cm hohen und 4 cm weiten Glaszylinder mit gleich dickem Boden mit gut eingeschliffener Kappe, welche in ein nach unten gebogenes Rohr verlängert ist. Man gießt zuerst etwas konzentrierte Schwefelsäure in den Cylinder, so daß dieselbe etwa 1—2 cm hoch darin steht und schüttet dann höchstens 2 Gewichtsteile getrocknetes und zerriebenes Kaliumpermanganat auf 3 Gewichtsteile Schwefelsäure hinein. Mehr von diesem Salze anzuwenden, ist wegen Explosionsgefahr nicht zu empfehlen; auch darf man nicht umgekehrt die Schwefelsäure auf das Salz gießen.



Fig. 826. Ozonbildung durch Zersetzung
von Kaliumpermanganat.



Fig. 827.
von Bariumsuperoxyd.

Um die stark oxydierende Wirkung des hierbei entwickelten Ozons zu zeigen, spritzt man nach CLEMENS WINKLER* etwa 50 ccm Äther auf den Fußboden und bringt den Glasstab, den man in das Permanganatgemisch eingetaucht hat, in den Ätherdampf. Sofort entzündet sich dieser und eine mächtige, ohne Gefahr schnell verschwindende Flamme breitet sich auf dem Fußboden aus.

g) Ozonbildung durch Zersetzung von Bariumsuperoxyd mittels Schwefelsäure. Hierzu dient der in Figur 827 abgebildete Apparat nach KREBS. Man wendet das Bariumsuperoxyd als getrocknetes Hydrat, wie es aus dem käuflichen Präparat nach der auf Seite 663 beschriebenen Weise erhalten wird, an und schüttet davon etwa 2 cm hoch

* A. a. O.

** *Zeitschrift für anorganische Chemie*, Bd. 1, S. 82. — *Chem. Centr.-Blatt* 1892, I, S. 584.

in den Cylinder, welchen man mit der eingeschliffenen Glaskappe bedeckt. Der auf dieser angeschmolzene Hahntrichter wird mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, welche man durch Öffnung des Hahns langsam herabtropfen läßt. Größerer Vorsicht halber kann man den Apparat in Kühlwasser stellen.

In beiden Fällen geschieht der Nachweis des Ozons in der oben beschriebenen Weise durch Jodkaliumstärkelösung.

§ 228. Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu niederen und höheren Oxyden.

Wasserstoffsuperoxyd, Eisenvitriol, ein Apparat zur Entwicklung schwefliger Säure, übermangansaures Kalium, gepulverter Braunstein.

a) Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel. Dafs das Wasserstoffsuperoxyd leicht einen Teil seines Sauerstoffs abgibt und dadurch zur Bildung höherer Oxyde aus niederem Anlaß giebt, ist bereits früher (S. 664) durch seine Einwirkung auf Barytwasser gezeigt, wobei bekanntlich Bariumsuperoxyd entsteht. Es verwandelt ferner die schweflige Säure in Schwefelsäure und Ferrosalze leicht in Ferrisalze.

Eine frisch bereitete schwefelsäurefreie Lösung von schwefliger Säure in Wasser wird mit etwas reiner Salzsäure und Chlorbarium versetzt, wobei sie klar bleiben muß (Abwesenheit von Schwefelsäure), dann fügt man eine nach § 202, S. 663, bereitete Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzu (welche ebenfalls frei von Schwefelsäure sein muß) und beobachtet die sofortige Bildung eines Niederschlags von Bariumsulfat.

Versetzt man eine Lösung von Eisenvitriol (möglichst frei von Oxydsalz) mit etwas Schwefelsäure und dann mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht die blafsgrünliche Färbung in Gelb über, und durch Ammoniak wird braunes Eisenoxyd gefällt.

b) Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel. Gegen gewisse Oxyde verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd wie ein Reduktionsmittel, indem es jene zur Abgabe von Sauerstoff veranlaßt, dabei aber auch zugleich sein zweites Atom Sauerstoff hergiebt. Wird fein gepulverter Braunstein mit stark verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt er auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter Aufbrausen Sauerstoff und wird dabei zu Manganoxydul reduziert, dessen Gegenwart sich in der Lösung nachweisen läßt. (Methode zur Darstellung des Sauerstoffs nach BAUMANN S. 342.) Ebenso wird eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden zu Metall reduziert.

VIERTES KAPITEL.

Anwendung der partiellen Reduktionen und Oxydationen zur
Mafsanalyse.

Wenn beim experimentellen Unterrichte die Prinzipien der Mafsanalyse erörtert werden sollen, so kann es sich nur darum handeln, durch Vorführung einiger Probeversuche den Verlauf und die Ausführung der Operation zu zeigen. Es ist deshalb nicht nötig, mit genau abgewogenen Mengen zu arbeiten, obgleich es immerhin ratsam ist, Lösungen zu verwenden, welche annähernd dem Konzentrationsgrade entsprechen, den man bei der praktischen Ausführung der Analyse einzuhalten pflegt. In diesem Sinne sind die weiter unten zu machenden Angaben über die Gewichtsverhältnisse zu verstehen.

§ 229. Chamäleon gegen Oxalsäure und Eisenoxydul.

Eine Chamäleonbürette, weicher Eisendraht, Ammoniumeisensulfat, Oxalsäure, übermangansaures Kalium. Kupferchlorür, Kupfervitriol, Manganchlorür, Zinnchlorür, salpetersaures Kalium.

a) Titerstellung des Chamäleons. Man löse 0,5 g krystallisierte Oxalsäure in etwa 100 ccm destilliertem Wasser und füge einige Kubikcentimeter reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu, dann bereite man eine ziemlich verdünnte, doch noch stark gefärbte Lösung von übermangansaurem Kalium und fülle damit die Chamäleonbürette bis zum Nullpunkt an. Nun erwärme man die Oxalsäurelösung auf etwa 40° und setze aus der Bürette Chamäleonlösung hinzu. Im Anfang bleibt die rote Farbe eine Zeitlang bestehen und verschwindet erst nach einiger Zeit. Ist die Flüssigkeit konzentrierter und möglichst stark mit Schwefelsäure angesäuert, so geht die Entfärbung rascher von statten. Hierbei verwandelt sich zuerst die rote Farbe in Braunrot, dann in Hellbraun, Gelb, und geht zuletzt ins Farblose über. Bei erneuertem Zusatz von Chamäleon erfolgt, wie bereits oben § 220, S. 681, erwähnt, die Entfärbung immer rascher. Zuletzt setze man das Reagens nur tropfenweise zu, bis eine rosenrote Färbung stehen bleibt. Ist dies geschehen, so lese man an der Bürette die verbrauchten Kubikcentimeter des Chamäleons ab und stelle dadurch das Oxydationsvermögen (den Gehalt an disponiblen Sauerstoff) der Chamäleonlösung fest. Da 1 Mol. krystallisierte Oxalsäure ($C_2H_4O_2 + 2H_2O = 126$) 1 Atom Sauerstoff ($O = 16$) braucht, so findet man leicht den titrimetrischen Wert von 1 ccm Chamäleonlösung.

Die Titerstellung kann auch durch Eisen oder Eisenoxydulsalz bewirkt werden. Man wäge ein 0,28 g schweres Stück weichen Eisendraht (wie er zum Verbinden von Flaschen benutzt wird) ab und löse denselben in verdünnter Schwefelsäure auf, indem man ihn in einem kleinen Kochflächchen mit aufgesetztem, engem, offenem Glasrohre mit der Säure erhitzt, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Nach dem Abkühlen titriert man in dem Fläschchen selbst, indem man aus der Bürette so lange unter Umschütteln Chamäleon zufließen läßt, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Die Berechnung des Titers erfolgt hier auf Grund der Thatsache, daß zwei Atome Fe, welche durch die Schwefelsäure bereits zu 2FeO oxydiert waren, noch ein Atom O zur höheren Oxydation brauchen, also $112\text{Fe}:16\text{O}$. Hieraus berechnet sich der Gehalt von 1 ccm Chamäleonlösung an disponiblem Sauerstoff.

Endlich läßt sich auch Ammoniumferrosulfat (welches in verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahrt werden kann) zur Titerstellung benutzen. Das Salz hat die Formel $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 392$ und braucht zur Oxydation $\frac{1}{2}$ Atom O = 8. Der Titer des Chamäleons berechnet sich also nach dem Verhältnis 392:8.

Waren die zur Titerstellung angewendeten Substanzen rein, so muß man bei allen drei Versuchen das gleiche Resultat erhalten.

b) Titrierung mittels Chamäleon. Nachdem in der unter a) angegebenen Weise der Titer der Chamäleonlösung genau bestimmt ist, kann man zur Titrierung eines Salzes oder überhaupt einer Substanz schreiten, welche in saurer Lösung durch übermangansaures Kalium oxydierbar ist. Hierher gehören unter anderem: die Oxydulsalze und Chlorüre des Eisens, Kupfers, Mangans und Zinns, sowie die schweflige Säure in ihren Salzen. Man löse eine abgewogene Menge der betreffenden Substanzen in Wasser, säure mit verdünnter Schwefelsäure an und titriere in der unter a) beschriebenen Weise, wonach sich dann aus dem bekannten Gehalte der Chamäleonlösung an disponiblem Sauerstoff und aus der Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter leicht die Menge der untersuchten Substanz berechnen läßt.

Aber auch höhere Oxyde oder Chloride der genannten Metalle können mit Chamäleon titriert werden, wenn man sie zuvor durch ein geeignetes Reduktionsmittel in die niederen Oxyde umwandelt. Man setze z. B. eine Lösung Eisenchlorid mit etwas Salzsäure und granuliertem Zink in einem Gefäß, welches in geeigneter Weise zu verschließen ist, damit der atmosphärische Sauerstoff nicht störend einwirke. Nach vollendeter Reduktion titriere man in gewöhnlicher Weise. Bei Kupferoxydsalzen kann man in folgender Weise verfahren. Das Salz wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Traubenzuckerlösung und Kali-

lauge versetzt und erhitzt, bis alles Oxyd zu pulverförmigem roten Oxydul reduziert ist (S. 672, § 207). Man dekantiere, wasche aus, setze Eisenchlorid und Salzsäure zu, wodurch eine entsprechende Menge des Chlorids zu Chlorür reduziert wird, und titriere nunmehr das Eisen mit Chamäleon. Die verbrauchten Kubikcentimeter von letzterem werden auf Kupfersalz umgerechnet.

Diese indirekte Methode läßt sich auch noch in anderer Weise zur Bestimmung niederer Oxyde oder Chloride benutzen, welche für sich weniger gut mit Chamäleon titriert werden können, z. B. Zinnchlorür. Man löst zu diesem Zwecke eine bekannte Menge, z. B. 0,5 g reinen Eisendraht in Salzsäure unter Zusatz von genügenden Mengen Salpetersäure, um alles Eisen in Chlorid zu verwandeln, dampft im Wasserbade zur Entfernung der freien Salpetersäure ein, verdünnt unter abermaligem Zusatz von Salzsäure mit Wasser und setzt eine abgewogene Menge des zu titrierenden Zinnchlorürs hinzu, welches unter Reduktion einer entsprechenden Menge Eisenchlorid in Zinnchlorid übergeht. (Die Menge des ersteren muß selbstverständlich im Vergleiche mit der des Zinnchlorürs eine überschüssige sein.) Nun kann man mit Chamäleon das reduzierte Eisen titrieren und daraus leicht das Zinn berechnen.

Auf ähnliche Weise läßt sich auch die Salpetersäure mit Chamäleonlösung titrieren, wenn man sie zuvor durch Eisenvitriol reduziert. Eine bekannte Menge von reinem Eisenvitriol oder Ammoniumeisensulfat wird in einem Kölbchen unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln, um den oxydierenden Einfluß der Luft abzuhalten, zuerst mit Schwefelsäure und dann mit der Substanz, in welcher die Salpetersäure bestimmt werden soll, z. B. Kaliumnitrat, versetzt und gekocht. Das Eisensalz muß ausreichend sein, um alle Salpetersäure vollständig zu reduzieren. Man läßt dann Chamäleon bis zur bleibenden Rotfärbung zufließen und subtrahiert die verbrauchten Kubikcentimeter von derjenigen Menge, welche nötig gewesen wäre, um das Eisensalz ohne Zusatz des Nitrats zu oxydieren. Die Differenz entspricht der Menge des letzteren.

Endlich sei durch ein Beispiel gezeigt, in welcher Weise auch Oxyde, die sich gegen Chamäleon ganz indifferent verhalten, damit titriert werden können, wenn sie nur mit einer der titrimetrischen Substanzen, z. B. mit Oxalsäure, bestimmte Verbindungen eingehen, in welchem Falle man dann letztere titriert. Hat man in einer Lösung, welche Kalk und außerdem kein anderes durch Oxalsäure fällbares Oxyd enthält, den ersteren zu bestimmen, so neutralisiert man sie, falls sie freie Salzsäure oder Salpetersäure enthält, mit Ammoniak, säuert durch etwas Essigsäure an und fällt den Kalk durch überschüssige Oxalsäure, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht ihn mit Wasser gehörig aus und

spritzt ihn dann in noch feuchtem Zustande durch das durchgestoßene Filter in das Becherglas, während man ersteres mit verdünnter Salzsäure nachwäscht, wodurch zugleich der Niederschlag wieder gelöst wird. Die auf ein angemessenes Volum gebrachte, freie Oxalsäure enthaltende Lösung wird nun mit Chamäleon titriert und aus der verbrauchten Flüssigkeitsmenge der Kalk berechnet. In derselben Weise läßt sich das Bleioxyd bestimmen.

§ 230. Jod gegen unterschwefligsaures Natrium.

Jod, Jodkalium, Stärkelösung, unterschwefligsaures Natrium, Braunerstein, Salzsäure. Eine kleine tubulierte Retorte (2) mit Vorlage.

Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium absorbiert freies Jod, indem die Säure dadurch zu Tetrathionsäure oxydiert wird. Da das Jod mit Stärkelösung eine intensiv blaue Färbung giebt und diese sofort verschwindet, sobald alles freie Jod verbraucht ist, so eignet sich die Reaktion vortrefflich zu gewissen massanalytischen Bestimmungen.

a) Titerstellung der Lösungen. Das Jod wendet man am besten in seiner Lösung in Jodkalium an. Etwa 6 g Jod bringe man in eine Flasche von 500 ccm Inhalt, welche 10 g reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst enthält. Nachdem durch öfteres Umschütteln die Lösung des Jods bewirkt ist, fülle man die Flasche mit destilliertem Wasser voll. Berührung mit Kautschuk oder Kork ist zu vermeiden. Dann stelle man eine andere Lösung von unterschwefligsaurem Natrium her, indem man 12 g des Salzes ebenfalls in 500 ccm Wasser löst; beide Flüssigkeiten müssen aufeinander eingestellt werden. Zu diesem Zwecke bringe man mittels einer Pipette 10 ccm der letzteren in ein Becherglas und setze etwas Stärkelösung (1 Teil Stärke in 100 Teilen heißem Wasser gelöst) hinzu. Nun lasse man aus einer Fußbürette (ohne Kautschuk) unter Umrühren Jodlösung einfließen, deren Farbe vollständig verschwindet, bis durch den letzten Tropfen bleibende Blaufärbung bewirkt wird. Hieraus ergibt sich die Menge freies Jod, welche für eine gewisse Menge unterschwefligsaures Natrium verbraucht wird. Die Titerstellung kann auch in umgekehrter Weise erfolgen, indem man 10 ccm Jodlösung durch Stärke blau färbt und dann mit unterschwefligsaurem Natrium bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Im letzteren Falle bedient man sich einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette.

b) Bestimmung von freiem Chlor und von höheren Oxyden, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln. Das Verhalten des unterschwefligsauren Natriums zu Jod gewinnt besonders dadurch ein Interesse, daß es auch zur Bestimmung des freien Chlors dienen kann, da letzteres

in einer Lösung von Jodkalium freies Jod abscheidet, welches nun mit unterschwefligsaurem Natrium gemessen werden kann. Um die Ausführung einer solchen Prüfung zu zeigen, bringe man in eine kleine Retorte etwas Braunstein, übergieße denselben mit verdünnter Salzsäure und tauche den Hals der Retorte in eine Vorlage, welche eine Lösung von reinem Jodkalium enthält. Die Menge des Salzes muß groß genug sein, um alles freie Chlor, welches sie aufzunehmen bestimmt ist, zu absorbieren und alles dadurch abgeschiedene Jod in Lösung zu erhalten. Man erwärme nun die Retorte durch Unterstellen einer kleinen Lampe, bis die Chlorentwicklung beendigt ist. Dann gieße man die Flüssigkeit aus der Vorlage in ein Becherglas, spüle mit etwas destilliertem Wasser nach, färbe mit Stärkelösung blau und titriere mit unterschwefligsaurem Natrium.

§ 231. Jod gegen arsenige Säure.

Arsenige Säure, reines kohlensaures Natrium, eine Jodlösung in Jodkalium, Eau de Javelle, Chlorkalk, Jodkaliumstärkepapier.

a) Titerstellung. Wenn arsenige Säure in überschüssigem kohlensauren Natrium aufgelöst wird, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Jodstärke entfärbt, indem sich Jodnatrium und arsensaures Natrium bilden. Beide Lösungen lassen sich also titrimetrisch aufeinander stellen. Die Jodlösung bereite man nach der im § 230 angegebenen Weise. Zur Herstellung der anderen Lösung bringe man 1,5 g arsenige Säure in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, füge 6 g krystallisiertes reines kohlensaures Natrium und 100 ccm Wasser hinzu und erhitze die Flüssigkeit bis zum Sieden. Nachdem ein Teil der Säure unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst worden ist, setze man nochmals 6 g krystallisiertes kohlensaures Natrium hinzu und koche bis zur vollständigen Lösung, wobei man das verdampfende Wasser wieder ersetzt. Hierauf fülle man den Kolben mit kaltem, destilliertem Wasser voll und filtriere. Beide Lösungen werden aufeinander eingestellt, indem man 10 ccm der Arsenlösung in ein Becherglas giebt, mit etwas Stärkelösung versetzt und so lange aus der Bürette Jodlösung in dünnem Strahl einfließen läßt, bis die Blaufärbung der Stärke nicht mehr verschwindet.

b) Chlorimetrie. Die Bedeutung dieser Reaktion muß namentlich in ihrer Benutzung zur Bestimmung des disponiblen Chlors in Bleichsalzen erblickt werden. Die arsenige Säure wird nämlich auch durch unterchlorige Säure vollständig in Arsensäure umgewandelt, wobei das disponible Chlor bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium in Chlornatrium übergeht. Wird demnach ein Bleichsalz (unterchlorigsaures Natrium oder Chlorkalk) mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natrium versetzt, so wird ein entsprechender Anteil der arsenigen

Säure oxydiert, und wenn man die Arsenlösung zuvor abgemessen hatte und nachher den verbleibenden Rest der arsenigen Säure mit Jodlösung titriert, so ergibt sich aus der Differenz die Menge der durch das Chlor oxydierten Substanz und hieraus der Gehalt des Bleichsalzes an disponiblen Chlor.

Man bringe in ein Becherglas etwas Eau de Javelle und lasse aus der Bürette so viel Arsenlösung zuffießen, daß die unterchlorige Säure dadurch vollständig zerstört ist. Da beide Flüssigkeiten farblos sind, und auch die Reaktion nicht direkt wahrgenommen werden kann, so überzeugt man sich von dem Vorhandensein überschüssiger Arsenlösung dadurch, daß man einen Streifen Jodkaliumstärkepapier [nach § 227 a, α) bereitet] von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe, den man in die Flüssigkeit getaucht hat, betupft. Solange noch unzersetzte Unterchlorigsäure vorhanden ist, wird das Papier durch das Betupfen blau gefärbt, indem die unterchlorige Säure aus dem Jodkalium Jod frei macht. Man muß also mit dem Zusatz so lange fortfahren, bis keine Blaufärbung mehr erfolgt. Dann läßt man noch einige Kubikcentimeter der Lösung nachfließen und merkt den Stand in der Bürette. Hierauf setzt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit Jodlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Blaufärbung. Da man weiß, wieviel Jodlösung zur Oxydation der Arsenlösung notwendig gewesen wäre, so erhält man durch Subtraktion der wirklich verbrauchten Menge von jener die dem Bleichsalz entsprechende Quantität.

Soll Chlorkalk in dieser Weise geprüft werden, so verreibt man eine abgewogene Menge desselben in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem homogenen Brei und stellt dann unter allmählichem Zusatz neuer Wassermengen eine dünne milchige Flüssigkeit her, welche man, nachdem man sie vorsichtig in ein Becherglas gebracht hat, in derselben Weise behandelt.

Fünfter Abschnitt.

Wasserstoffverbindungen (Hydrüre).

ERSTES KAPITEL.

Hydrüre der Halogengruppe.

§ 232. Volumetrische Zusammensetzung des Salzsäuregases.

Eine zweischenklige Röhre aus starkem Glase mit Hähnen und Stativ (Fig. 829). Natrium, Quecksilber, ein Apparat zur Entwicklung von trockenem Salzsäuregas.

A. W. HOFMANN hat die Einwirkung von Natriumamalgam auf trockenes Salzsäuregas (§ 109) benutzt, um die volumetrische Zusammensetzung, sowie die Kondensationsverhältnisse des Gases zur Anschauung zu bringen. (Einleitung in die moderne Chemie.) Man bedient sich hierzu eines starkwandigen U-Rohrs, welches, wie Figur 828 zeigt, mit zwei Glashähnen versehen ist; der eine schließt den einen Schenkel oben ab, der andere befindet sich nahe an der unteren Biegung. Der zweite Schenkel ist offen. Zur Aufstellung des Rohrs dient ein starkes eisernes Stativ. In dieser Röhre wird die Zersetzung des Salzsäuregases in folgender Weise vorgenommen. Man öffnet den oberen Hahn, während der untere geschlossen ist, und gießt Quecksilber in den offenen Schenkel, so daß sich der andere vollständig damit füllt. Hierauf schließt man den oberen Hahn und öffnet den unteren, bis das Quecksilber aus dem offenen Schenkel in ein untergestelltes Gefäß ausgelaufen ist. Inzwischen hat man einen Salzsäureentwicklungsapparat, welcher mit Chlorcalcium-trockenrohr versehen ist, in Thätigkeit gesetzt. Wenn alle Luft aus dem Entwicklungsgefäß und dem Trockenrohr entfernt ist (was man daran erkennt, daß das Gas vollständig von Wasser absorbiert wird), so senkt

man eine lange, unten umgebogene Glasröhre in den offenen Schenkel, so daß die Blasen des sich entwickelnden Chlorwasserstoffgases in dem geschlossenen Schenkel aufsteigen, bis dieser zum größten Teil damit gefüllt ist. Das Quecksilber, welches hierbei in den anderen Schenkel übertritt, wird durch zeitweiliges Öffnen des unteren Hahns wieder herausgelassen (Fig. 829). Man zieht dann das Gaseinleitungsrohr heraus, beseitigt den Gasentwicklungsapparat, stellt das Niveau durch Öffnen

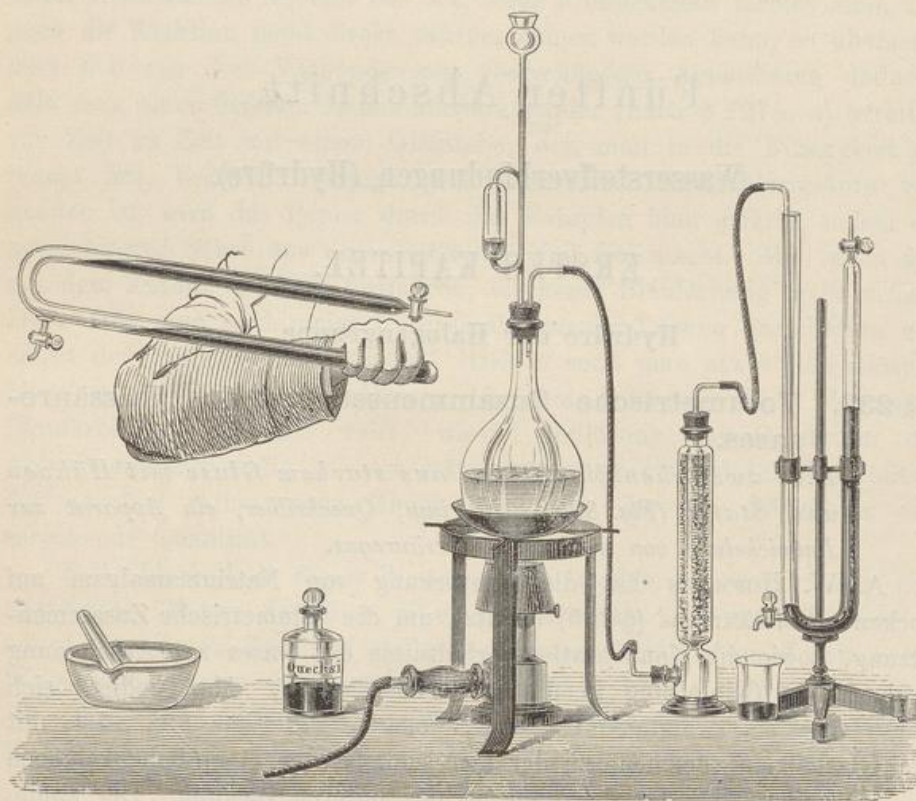


Fig. 828.

Zersetzung von Salzsäure durch Natrium.

Fig. 829.

Füllung des Apparats.

des unteren Hahns, bezw. Nachgießen von Quecksilber in beiden Schenkeln des U-Rohrs gleich und teilt den mit Gas gefüllten Raum durch Überschieben eines Kautschukrings in zwei gleiche Teile. Der offene Schenkel wird nun ganz mit Natriumamalgam, welches man durch Zusammenreiben von 1 Teil Natrium mit 250 Teilen Quecksilber hergestellt hat, angefüllt, worauf man das Rohr aus dem Stativ nimmt, den offenen Schenkel mit dem Daumen fest verschließt und durch Neigen des Rohrs das Amalgamgemenge aus dem einen Schenkel wiederholt in den anderen

übertreten läßt. Hierzu bedient man sich des in Figur 828 und 831 dargestellten Handgriffs. Man muß die Röhre mit festem Griff fassen und darf den Verschluss, solange man schüttelt, nicht lüften. Hierzu gehört eine gewisse Sicherheit, die man sich nur durch längere Übung erwerben kann, namentlich hüte man sich, das Quecksilber zu rasch aus dem einen Schenkel in den anderen überströmen zu lassen. Das Schütteln muß längere Zeit fortgesetzt werden, wenn man sicher sein will, daß die Zersetzung des Gases eine vollständige ist. Zuletzt treibe man alles Gas in den geschlossenen Schenkel zurück und ziehe dann erst den Finger von der Öffnung. Nach dem Wiederaufstellen des Rohrs auf dem Stativ

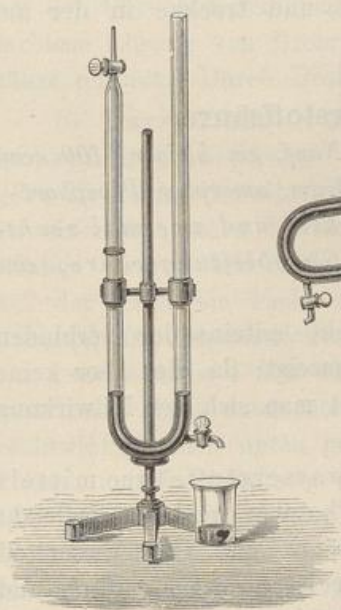


Fig. 830.

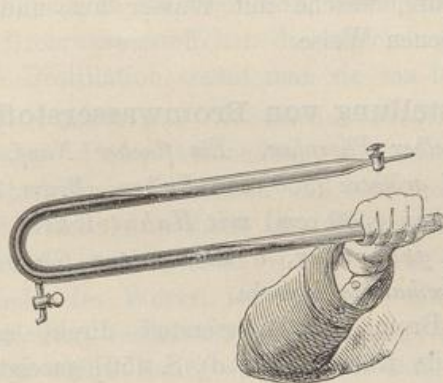


Fig. 831.

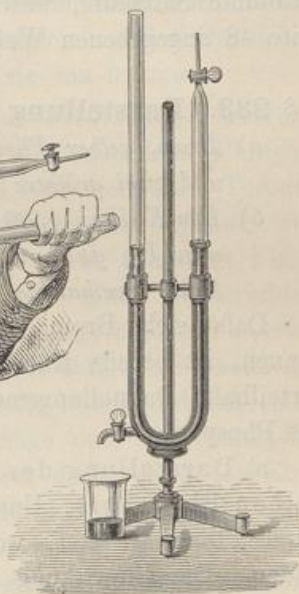


Fig. 832.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Salzsäure.

stellt man durch Nachgießen von Quecksilber und, wenn nötig, durch Öffnen des Hahns das Niveau in beiden Schenkeln wieder her und kann nun beobachten, daß das Volum des rückständigen Gases (Wasserstoff) die Hälfte des ursprünglichen beträgt.

A. W. HOFMANN hat selbst auf eine Fehlerquelle hingewiesen, welche bei diesem Versuche leicht die Veranlassung sein kann, daß das Resultat nicht ganz genau ausfällt. Wenn man nämlich nach dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases das Glasrohr, durch welches dieses eingeführt wurde, herauszieht, so füllt sich auch der offene Schenkel mit Chlorwasserstoff, welcher rasch Feuchtigkeit anzieht und an der inneren Glaswand haften bleibt. Hierdurch erhält man etwas zu viel Wasserstoff. Diese Fehler-

quelle läßt sich leicht vermeiden, wenn man die Füllung des Rohrs in der Weise vornimmt, daß man den Kautschukschlauch des Gasentwicklungsapparats direkt über das Rohr des oberen Hahns schiebt und letzteren dann sogleich öffnet. Man muß sich vorher überzeugt haben, daß der Kautschukschlauch dicht schließt, damit nicht beim Sinken des Quecksilbers Luft mit eingezogen wird. Das beim Füllen in den offenen Schenkel eintretende Quecksilber wird auch hier wieder durch Öffnen des Hahns abgelassen.

Nach Beendigung des Versuchs gieße man das mit dem Natriumamalgam vermischte Quecksilber in eine Porzellanschale, zersetze es durch verdünnte Salzsäure, wasche mit Wasser aus und trockne in der auf Seite 48 angegebenen Weise.

§ 233. Darstellung von Bromwasserstoffsäure.

- a) Brom, gelber Phosphor. Ein flacher Napf, ein kleiner (100 ccm) und zwei größere (300 ccm) Kolben. Brom, amorpher Phosphor.
- b) Ein Kolben (500 ccm) mit Hahntrichter und zweimal rechtwinklig gebogener, 6 mm weiter Gasableitungsröhre, eine kleine zweihalsige Flasche.

Daß sich Brom und Wasserstoff direkt miteinander verbinden können, ist bereits früher [§ 84, d), S. 450] gezeigt; da dies aber keine vorteilhafte Darstellungsmethode ist, so bedient man sich der Mitwirkung des Phosphors.

a) Darstellung der wässerigen Bromwasserstoffsäure mittels gelben Phosphors. Unter Mitwirkung von Phosphor wird Wasser leicht durch Brom zersetzt, wobei sich Phosphorsäure und Bromwasserstoff bilden. Die Einwirkung auf gelben Phosphor ist höchst energisch und kann nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln zur Ausführung gebracht werden. Dahin gehört vor allem, daß man eine direkte Berührung des Phosphors mit flüssigem, unverdünntem Brom vermeidet oder eine solche nur mit sehr kleinen Quantitäten bewirkt. Man gieße zu diesem Zwecke in einen flachen Napf mit ebenem Boden etwas Wasser und einige Kubikcentimeter Brom, welches sich zum Teil darin löst. Dann granuliere man in einem kleinen Kochfläschchen etwas Phosphor, indem man denselben unter Wasser schmilzt und, nachdem er geschmolzen, mit dem Wasser bis zum Erkalten schüttelt. Hiervon bringe man nach und nach kleine Portionen in den Napf (Teller) und bewirke durch Neigen, daß die Phosphorkörner immer nur mit einer ganz dünnen Schicht der Flüssigkeit in Berührung kommen; dies setzt man so lange fort, bis alles Brom verschwunden ist, was man an der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit erkennt. Man hat jetzt eine verdünnte Lösung von Brom-

wasserstoffsäure, welche man in einen größeren Kolben gießt, doch mit der Vorsicht, daß nicht Stücke unverbrauchten Phosphors mit hinein kommen. Hierauf setze man einige Kubikcentimeter Brom hinzu und schüttele. Die Bromwasserstoffsäure hat die Eigenschaft, Brom in größeren Mengen aufzulösen, und damit eine rotbraune Flüssigkeit zu bilden. Man lasse das ungelöste Brom absetzen und dekantiere in eine andere Flasche mit der Vorsicht, kein ungelöstes Brom mit hinüber zu bringen, und füge der gefärbten Flüssigkeit ein Stück Phosphor hinzu. Man schüttele, bis Entfärbung eingetreten ist, gieße die klare Flüssigkeit zurück in die erste Flasche, löse neue Mengen darin auf, dekantiere in die zweite Flasche auf den Phosphor, was man so oft wiederholt, bis man eine konzentrierte farblose Lösung von Bromwasserstoff hat, die zugleich gelöste Phosphorsäure enthält. Durch Destillation trennt man sie von letzterer.

b) Darstellung wässriger Bromwasserstoffsäure mittels amorphen Phosphors. Unter Anwendung von amorphem Phosphor geht die Reaktion weit ruhiger von statten und läßt sich, nach *Torsøe**, zu einer bequemen Darstellungsmethode der Bromwasserstoffsäure verwenden. Durch den Kork eines Kolbens von 500 ccm Inhalt (s. Fig. 9 auf der Tafel am Ende des Werks) ist das Rohr eines Hahntrichters (Hahnpipette, Scheidetrichter) von etwa 50 ccm Inhalt geführt und daneben ein zweites etwa 4 mm weites Rohr, welches erst einige Centimeter gerade nach oben, dann rechtwinklig nach der Seite und hierauf abermals rechtwinklig nach unten gebogen ist. Man bringe nun 10 g amorphen Phosphor in den Kolben, gieße 100 ccm Wasser dazu, setze den Kork auf, fülle die Kugel der Hahnpipette (bei geschlossenem Hahn) mit 35 ccm Brom**, setze den Kolben (mit Sandbad) auf einen Dreifuß und tauche das untere offene Ende der Gasableitungsröhre in den Hals einer kleinen dreihalsigen Flasche, welche mit etwa 50 ccm Wasser gefüllt ist, so daß das Röhrenende die Oberfläche des Wassers eben berührt. Nun öffne man den Hahn der Pipette vorsichtig, so daß das Brom in einzelnen Tropfen ausfließt. Jeder Tropfen bringt, indem er in dem Wasser unter-sinkt und mit dem amorphen Phosphor in Berührung kommt, eine kleine von einer Lichterscheinung begleitete Verpuffung hervor; deshalb lasse man das Brom anfangs nur ganz langsam eintröpfeln. Später, wenn sich

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 400. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 324.

** Um Brom zu pipettieren, verbindet man das obere Rohr der Pipette mittels eines kurzen, mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauchs mit einem weiteren Glasrohre, welches mit Stücken festen Ätzkalis gefüllt ist, saugt an dessen Öffnung und schließt, nachdem die Pipette gefüllt ist, den Quetschhahn.

eine entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure gebildet und in dem Wasser gelöst hat, nimmt diese das eintröpfelnde Brom auf, und von nun ab verläuft die Reaktion ganz ruhig. Von Zeit zu Zeit kann man den Kolben leise umschütteln. Die Mischung erwärmt sich im Laufe des Prozesses von selbst, und erst, nachdem alles Brom hinzugefügt ist, muß man die Einwirkung des Phosphors durch Erwärmen und Umschütteln vervollständigen. Hierbei ereignet es sich mitunter, daß, wenn man das Brom aus der Hahnpipette gegen das Ende zu rasch hat einfließen lassen, der Phosphor plötzlich auf die ganze Masse des noch vorhandenen Broms einwirkt, und die Flüssigkeit in wenig Sekunden entfärbt wird. Es entwickeln sich dann große Massen gasförmiger Bromwasserstoffsäure, welche indes in dem Wasser der Vorlage vollständig absorbiert wird. Um diesen gefahrlosen, doch immerhin unangenehmen Zufall zu vermeiden, muß man, während das Brom aus der Pipette noch zufließt und ehe man die Lampe unter dem Sandbade anzündet, den Kolben öfter umschütteln. Ist die Reaktion vollendet, so lasse man den Apparat erkalten. Hierbei wird die in dem Kolben enthaltene gasförmige Bromwasserstoffsäure von dem Wasser absorbiert und durch Luft ersetzt, welche durch den geöffneten Hahntrichter oder, falls dieser geschlossen ist, durch das Gasableitungsrohr eintritt, wenn letzteres nicht etwa zu tief in das Wasser der Vorlage eintaucht, was zu vermeiden ist. Nach dem völligen Erkalten gieße man die Flüssigkeit aus dem Kolben und der Vorlage zusammen in eine tubulierte Retorte mit eingesetztem Thermometer und destilliere, wodurch man die wässrige Säure als eine farblose Flüssigkeit erhält, deren spezifisches Gewicht und Prozentgehalt fortwährend steigt, bis man den Siedepunkt $125-126^{\circ}$ erreicht hat. Unter Einhaltung der oben angegebenen quantitativen Verhältnisse von Brom, Phosphor und Wasser läßt sich eine Säure von 1,49 spez. Gew. erhalten, welche 48,17 p. c. HBr enthält. Setzt man die Destillation noch länger fort, so geht wiederum eine verdünntere Säure über.

Die konzentrierte Säure raucht an der Luft stark und läßt sich längere Zeit unverändert aufbewahren.

Diese Methode eignet sich, wie gesagt, auch zur Darstellung größerer Mengen Bromwasserstoffsäure, in welchem Falle man dieselben Verhältnisse einzuhalten hat, aber größere Gefäße nehmen muß.

c) Darstellung gasförmiger Bromwasserstoffsäure. Diese läßt sich in einem ebenso eingerichteten Apparate ausführen wie unter b, jedoch mit der Abänderung, daß man die Gasableitungsrohre zunächst mit einem U-Rohre verbindet, in dessen Biegung man etwas feuchten (nicht nassen) amorphen Phosphor (zur Absorption etwa mitgerissener Bromdämpfe) bringt und aus letzterem das Gas in eine Quecksilberwanne

leitet, in welche man einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder zur Auf- fangung des Gases verkehrt aufgestellt hat. Die Wassermenge, welche mit dem Brom und dem Phosphor zusammengebracht wird, muß bedeutend vermindert werden. Man wende auf 1 Teil amorphen Phosphor nur 2 Teile Wasser und 10 Teile Brom an. Die Reaktion ist lebhafter und muß mit noch größerer Vorsicht geleitet werden; auch kann man mit viel kleineren Mengen arbeiten, da es nur darauf ankommt, die Eigen- schaften des Gases zu zeigen (1 g Phosphor und 3 ccm Brom sind völlig ausreichend); der Apparat erhält dann selbstverständlich entsprechend kleinere Dimensionen. Anstatt das Gas über Quecksilber aufzufangen, kann man es auch, wie bei der Darstellung der gasförmigen Salzsäure (§ 81) beschrieben ist, in einen Fußcylinder leiten und dann von Wasser absorbieren lassen.

§ 234. Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

a) *Jod, amorpher Phosphor. Ein Gasentwicklungskolben von 500 ccm Inhalt, ein Kühlapparat.*

b) *Eine tubulierte Retorte (300 ccm) mit Hahnpipette, ein Fuß- cylinder mit engem Halse.*

c) *Apparat zur Darstellung von Jodwasserstoff nach Etard.*

a) Darstellung der wässerigen Säure. Einige Gramm amorpher Phosphor werden in einen Gasentwicklungskolben mit der 50fachen Menge Wasser übergossen und dann allmählich 10 Teile fein zerriebenes Jod hinzugefügt, wobei man den Kolben durch Einsenken in Wasser ab- kühlt. Man verschließt letzteren, verbindet sein Gasableitungsrohr mit einem vorher zurecht gestellten Kühlapparate und destilliert die wässerige Säure unter gelindem Erwärmen des Kolbens in eine Vorlage.

b) Darstellung der gasförmigen Säure. In eine tubulierte Retorte bringe man 1 Teil amorphen Phosphor und verschließe dieselbe mit einem Korke, in welchem das Rohr einer Hahnpipette steckt; in diese bringe man eine Auflösung von 10 Teilen Jod in wässriger Jod- wasserstoffsäure und verbinde den Hals der Retorte mit einem Gas- ableitungsrohre, welches man bis auf den Boden eines Fußcylinders mit engem Hals einsenkt. Durch Öffnen des Hahns läßt man die Jod- lösung langsam eintröpfeln, worauf die Entwicklung anfangs ohne äußere Wärmezufuhr beginnt. Zuletzt unterstützt man die Reaktion durch ge- lindes Erwärmen.* Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich als farbloses

* Fängt man zu zeitig an zu erwärmen, so bildet sich Jodphosphonium, welches im Halse der Retorte sublimiert und das Rohr verstopfen kann (s. w. unten IV. Kapitel Phosphorwasserstoff).

Gas in dem Fufscylinder und kann darin durch Wasser absorbiert werden (BANNOW*). Auf diese Weise läßt sich auch eine konzentrierte wässrige Säure darstellen, indem man das Gas bis zur völligen Sättigung in eine gut abgekühlte Vorlage mit Wasser leitet.

c) Wenn Jodwasserstoffsäure in größeren Mengen dargestellt werden soll, kann man sich mit Vorteil eines von ETARD** empfohlenen Apparats bedienen, welcher in Figur 833 abgebildet ist. Der Kolben *B* (1 l) wird mit einer genügenden Menge roten Phosphors beschickt und etwas Wasser darauf gegossen. Ein zweiter kleinerer Kolben *A* mit umgebogenem Hals wird so mit *B* verbunden, wie die Figur zeigt. Er enthält gepulvertes trockenes Jod. Durch Drehung dieses Kolbens aus der Stellung *A* in die andere *A'* kann man Jod nachschütten, sobald es erforderlich ist, ohne den Prozeß zu unterbrechen. Beim Beginne des Versuchs wird die zuerst entwickelte Jodwasserstoffsäure vom Wasser

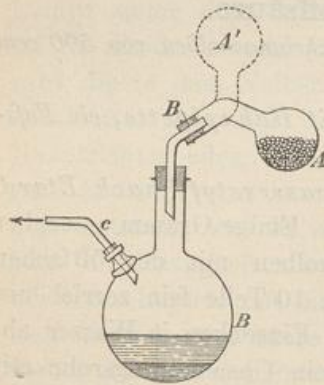


Fig. 833. Darstellung von Jodwasserstoff nach ETARD.

absorbiert; sobald dieses gesättigt ist, bewirken die geringsten Mengen nachgeschütteten Jods ein Entweichen von gasförmigem Jodwasserstoff durch das Ableitungsrohr *c*. Wenn sich Jodphosphonium bildet, leitet man das Gas durch ein Gemenge von Asbest oder Bimsstein mit Jod oder man kann auch zur Vermeidung dessen den Versuch umgekehrt einrichten, indem man nach LOTHAR MEYER*** überschüssiges Jod verwendet. Zu diesem Zwecke bringt man letzteres mit Wasser in den Ballon *B* und schüttet aus *A* den amorphen Phosphor nach.

§ 235. Reaktionen der Hydrosäuren.

Wässrige Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, Kalium- und Natriumhydrat, kohlen-saures Natrium und Barium, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd. Eisenpulver, Zinkpulver. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Silbernitrat in Lösung. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Um die große Analogie der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit der

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 7, S. 1498. — *Chem. Centr.-Blatt* 1875, S. 2.

** *Bulletin de la Société de Chimie de Paris*, Bd. 49, S. 742. — *Chem. Centr.-Blatt* 1888, S. 820.

*** *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 20, S. 3381. — *Chem. Centr.-Blatt* 1888, S. 216.

Salzsäure zu zeigen, läßt man beide auf Oxyde, Metallsalze und Metalle einwirken, und vergleicht ihr Verhalten mit dem für die Salzsäure an den betreffenden Orten früher beobachteten.

Starke Basen (Kali und Natron) werden vollkommen neutralisiert (§ 136), Carbonate unter Kohlensäureentwicklung zersetzt (§ 163) und Metalloxyde in Bromide, bezw. Jodide verwandelt (§ 138, S. 536). Die letzteren Versuche lassen sich passend in Probiergläsern ausführen. Wendet man konzentrierte Säuren an und bewirkt die Lösung durch Erwärmen, so scheiden sich meist die entstandenen Haloidsalze nach dem Abkühlen in Krystalle aus. Ferner werden verschiedene Metalle (Zink, Eisen etc.) von beiden unter Wasserstoffentwicklung gelöst (§ 148 und 149) und Quecksilber- und Silberlösungen dadurch gefällt. Bromwasserstoff bringt in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls einen weißen, dem Kalomel ähnlichen Niederschlag hervor. Jodwasserstoff erzeugt damit gleichfalls eine weiße Fällung.

Eine Lösung von Silbernitrat giebt mit Bromwasserstoff einen weißen, dem Chlorsilber ähnlichen, und mit Jodwasserstoff einen gelblichen Niederschlag. Durch ihr Verhalten zu Ammoniak unterscheiden sich diese Niederschläge vom Chlorsilber. Während sich letzteres in überschüssigem Ammoniak sehr leicht löst, geschieht dies beim Bromsilber weit schwieriger, und man muß einen viel größeren Überschuss von Ammoniak anwenden, um den Niederschlag wieder zu lösen. Jodsilber endlich ist in Ammoniak fast ganz unlöslich. In unterschwefligsaurem Natron aber sind alle drei Niederschläge leicht löslich. (Anwendung des letzteren Salzes in der Photographie zum Fixieren des Bildes.)

§ 236. Darstellung von Cyangas.

Quecksilbercyanid, eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase (3) mit Kugelvorange und Gasableitungsrohr; eine Quecksilberwanne.

Der Apparat zur Darstellung des Cyangases ist ähnlich zusammengesetzt, wie der zur Bereitung von Sauerstoff aus Quecksilberoxyd (Fig. 479, S. 335), nur daß man statt der Wasserwanne eine Quecksilberwanne anwendet. Einige Gramm Quecksilbercyanid werden in der Retorte stark erhitzt. Das Quecksilber verdichtet sich im Halse und in der Vorlage, und im Cylinder sammelt sich ein farbloses Gas, vor dessen Einatmung man sich zu hüten hat. Es brennt mit purpuresäuerter Flamme.

ZWEITES KAPITEL.

Hydrüre der Sauerstoffgruppe.

I. Wasser.

§ 237. Volumetrische Zusammensetzung und Kondensationsverhältnisse des Wasserdampfs.

Ein Eudiometerrohr für Wassergas nach A. W. Hofmann (Fig. 834), ein Dampfkessel, ein Induktionsapparat.

Die Kondensation der Gase, welche sich in ungleichen Volumverhältnissen verbinden, auf zwei Volume im Moment ihrer Verbindung — eine Thatsache, welcher in der modernen Chemie eine grundlegende Bedeutung beigemessen wird — läßt sich am anschaulichsten bei der Bildung des Wassers aus seinen Bestandteilen darthun, wenn man sich dazu des in Figur 834 dargestellten, von A. W. HOFMANN konstruierten Apparats bedient. Ein starkwandiges Eudiometerrohr von 1 m Länge und 10—12 mm Durchmesser mit am oberen Ende eingeschmolzenen Platindrähten ist in seiner oberen Hälfte durch übergeschobene Gummiringe in drei gleiche Teile geteilt und von einem weiteren Glasrohre, welches als Mantel dient, umgeben. Es wird ganz mit Quecksilber gefüllt und verkehrt in einem Quecksilber enthaltenden Cylinder aufgestellt, in welcher Lage man es durch zwei an einem Stativ verschiebbare Klemmen befestigt. Bei der angegebenen Länge des Rohrs bildet sich im oberen Teile ein Vakuum. Nachdem das Quecksilber in der Röhre nach einigen Schwankungen zur Ruhe gekommen ist, leitet man in den ringförmigen Raum zwischen Röhre und Mantel Wasserdampf, was während der ganzen Dauer des Versuchs fortgesetzt wird. Die Ösen der Platindrähte sind schon vorher mit dem Pole eines Induktionsapparats verbunden. Sobald man annehmen zu können glaubt, daß die Röhre von dem Wasserdampfe gehörig durchheizt und die Temperatur eine konstante geworden ist, lasse man mittels eines umgebogenen Glasrohrs aus einem Wasserstoffentwicklungsapparate so viel trockenen Wasserstoff in die Röhre treten, daß das Quecksilber bis zum zweiten Ringe sinkt, und fülle hierauf den Zwischenraum zwischen diesem und dem untersten Ringe mit reinem und trockenem Sauerstoffe. Damit das Gas sich gleich richtig erwärmt und nicht etwa durch nachträgliche Erwärmung sein Volum noch ändert, lasse man die Gase nur langsam in die Röhre eintreten. Anstatt beide Gase isoliert einzuführen, kann man mit Vorteil auch elektrolytisches Knallgas

einleiten, welches man mittels des in Figur 632, S. 478 abgebildeten Apparats entwickelt. Man stellt nun die obere Metallklemme durch Verschieben auf dem Metallstabe des Stativs so, daß der Ring mit dem Stande des Quecksilbers in der Röhre genau gleiche Höhe hat, und schraubt fest. Jetzt läßt man durch Schließung des Induktionsapparats zwischen den Platindrähten elektrische Funken überspringen, wodurch die Verbindung beider Gase erfolgt. Die Explosion vollzieht sich trotz des

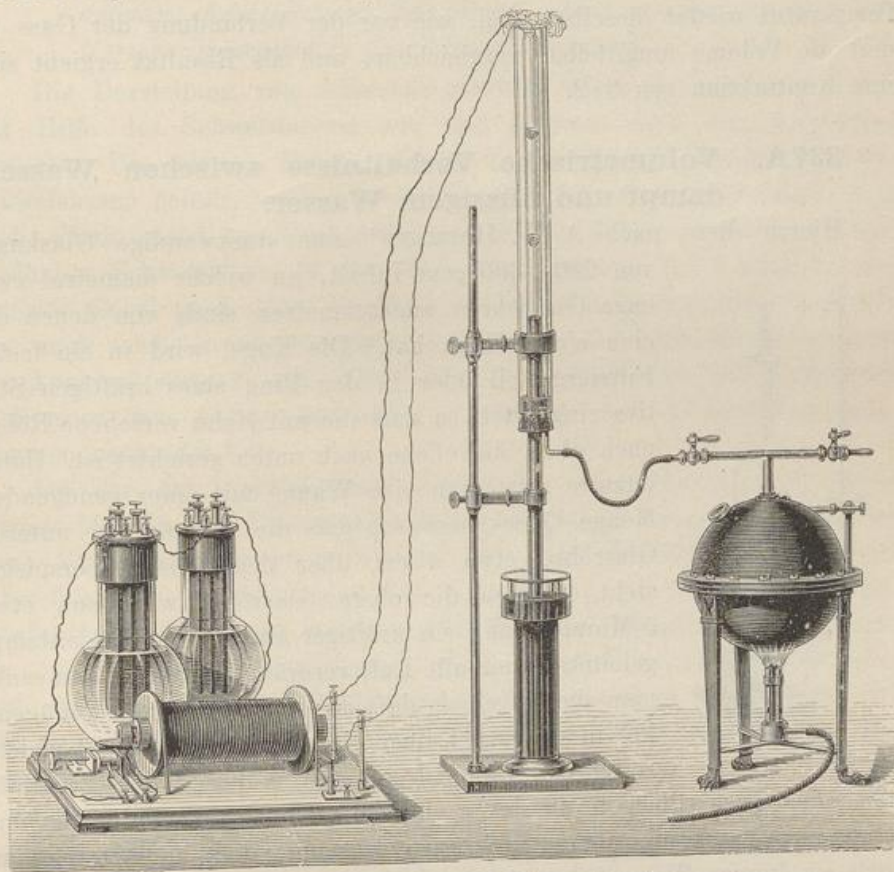


Fig. 834. Synthese des Wasserdampfs.

beträchtlichen Gasvolums ohne Gefahr, weil die Gase durch Erwärmung und verminderten Druck sehr ausgedehnt sind, weshalb sowohl bei der Entzündung keine allzustarke Volumvermehrung, als auch bei der nachfolgenden Kontraktion keine zu große Volumverminderung eintritt. In Bezug auf letzteren Punkt wolle man beachten, daß die Röhre tief genug in das Quecksilber eintauchen muß, damit ihre untere Öffnung beim Aufsteigen der Quecksilbersäule nicht etwa frei wird. Der Induktionsapparat bleibt nur einen Moment geschlossen. Nachdem das Quecksilber in der

Röhre zur Ruhe gekommen ist, muß das Niveau desselben wieder auf die ursprüngliche Höhe gebracht werden, welche es vor dem Durchschlagen des elektrischen Funkens besaß. Man schraubt deshalb die untere Klemme am Stativ auf und senkt die Röhre so tief in das Quecksilber der Cylinderwanne ein, bis der obere Rand des Ringes der oberen Klemme (welche zu diesem Zwecke nicht fest geschlossen sein darf) wieder mit dem Quecksilber gleichsteht. Da jetzt der Druck und die Temperatur wieder dieselben sind, wie vor der Verbindung der Gase, so sind die Volume unmittelbar vergleichbar, und als Resultat ergibt sich eine Kontraktion von 3:2.

§ 237 A. Volumetrische Verhältnisse zwischen Wasserdampf und flüssigem Wasser.

Hierzu dient nach A. W. HOFMANN* eine starkwandige Glaskugel von 200—300 ccm Inhalt, an welche diametral zwei enge Glasröhren angeschmolzen sind, von denen die eine einen Hahn hat. Die Kugel wird in ein festes Filtriergestell oder in den Ring eines kräftigen Stativs eingesetzt, so daß die mit Hahn versehene Röhre nach oben, die offene nach unten gerichtet ist. Unter letztere setzt man eine Wanne mit einer genügenden Menge Quecksilber so, daß die Öffnung der unteren Glasröhre etwa 1 cm über dem Quecksilberspiegel steht. Durch die obere Glasröhre wird nun etwa 5 Minuten lang ein kräftiger Strom von Wasserdampf geleitet, damit alle Luft verdrängt werde. Dann senkt man die Kugel, so daß das untere Glasrohr genügend tief in das Quecksilber eintaucht, und schließt gleichzeitig den Dampfstrom ab. Während des Erkaltens

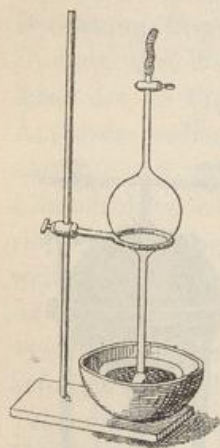


Fig. 835.

steigt das Quecksilber in die Höhe, füllt die Kugel vollständig aus und steigt auch noch im oberen Rohre so weit auf, daß in letzterem nur noch ein kurzer Wasserfaden sichtbar ist.

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 15, S. 2656. — *Chem. Centr.-Blatt* 1883, S. 361.

II. Schwefelwasserstoff.

§ 238. Darstellung von Schwefelwasserstoff.

Schwefeleisen in erbsengroßen Stücken, staubfrei; gepulvertes Schwefelantimon, Schwefelsäure, Salzsäure. Ein Kipp'scher Apparat, ein Gasentwicklungskolben für Schwefelwasserstoff.

Die Darstellung von Schwefelwasserstoff führt man am bequemsten mit Hilfe des Schwefeleisens aus und benutzt dazu den KIPP'schen Apparat. Die mittlere Kugel wird zu $\frac{1}{3}$ mit erbsengroßen Stücken von Schwefeleisen gefüllt, welche durch Absieben vom feineren Pulver befreit sind. Dann gießt man bei geöffnetem Hahne durch die oberste Kugel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 Vol.) oder Salzsäure (1 : 2 Vol.), bis die unterste Kugel ganz damit angefüllt ist, verschließt den Hahn und füllt nun auch noch die obere Kugel zu etwa $\frac{1}{3}$ voll. Über die Behandlung des Apparats vergl. S. 182—184. Alle Versuche mit Schwefelwasserstoff sind unter dem Abzuge auszuführen, nachdem man beide Ventilationsflammen entzündet hat.

Da der aus Schwefeleisen entwickelte Schwefelwasserstoff immer gewisse Mengen von Wasserstoff enthält, so benutzt man in Fällen, wo diese Verunreinigung nachteilig ist, zu seiner Darstellung natürliches Schwefelantimon, welches man fein pulvert, in einer gewöhnlichen Gasentwicklungsflasche mit konzentrierter Salzsäure übergießt und erhitzt. Um die hierbei mit übergelenden Salzsäuredämpfe zurückzuhalten, leitet man das Gas durch eine Waschflasche mit Wasser und, wenn es trocken sein muß, noch durch ein Chlorealciumrohr oder eine Waschflasche mit Schwefelsäure.

§ 239. Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser.

Man verbindet mehrere WOLFF'sche Flaschen (wie in Figur 583, S. 425) miteinander und mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate und leitet das aus der letzten Flasche austretende Gas mittels eines Kautschukschlauchs direkt in den Ventilationskanal oder in Kalilauge. Die Flaschen dürfen nur zur Hälfte mit Wasser gefüllt sein und werden zeitweilig tüchtig geschüttelt. Man reguliere den Strom so, daß in der Sekunde höchstens vier Blasen hindurch gehen, und erhalte ihn 20 bis 30 Minuten lang im Gange. Das fertige Schwefelwasserstoffwasser wird dann in eine wohl zu verschließende Flasche gefüllt und diese im Dunkeln aufbewahrt.

§ 240. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle.

Kalium, Kupferspäne. Ein Kugelrohr; ein böhmisches Rohr mit Gas-einleitungs- und Gasableitungsrohr. Ein Schwefelwasserstoffapparat.

a) Verbrennung von Kalium in Schwefelwasserstoff. Man bringe ein kleines Stück Kalium in ein Kugelrohr, verbinde dasselbe mit dem Schwefelwasserstoffapparat und erhitze die Kugel, nachdem alle Luft ausgetrieben ist, durch eine kleine Flamme. Das Kalium schmilzt, entzündet sich und verbrennt zu Schwefelkalium, welches man durch Ein-senken der Röhre in Wasser löst.

b) Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Kupfer. Ein böhmisches Rohr wird mit Kupferspänen gefüllt, auf zwei Röhrenträger gelegt und nach Einschaltung eines Chlorcalciumrohrs mit einem Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat verbunden. Nachdem die Gasentwicklung in Gang gesetzt und alle Luft aus dem Rohr vertrieben ist (wovon man sich in der bekannten Weise überzeugt), entzündet man das austretende Gas. Die Farbe zeigt die charakteristisch umsäumte Flamme des Schwefelwasserstoffs und scheidet auf einem hineingehaltenen kalten Porzellan-scherben Schwefel ab. Nun erhitze man durch eine Röhrenheizlampe das Rohr von außen (der Apparat und die Ausführung des Versuchs entsprechen ganz dem in § 21, Fig. 470 durch Wort und Bild erläuterten Erhitzen von Kupfer im Wasserstoffstrom). Sobald das Kupfer in der Röhre heiß genug geworden ist, wirkt es zersetzend auf den Schwefelwasserstoff, verbindet sich mit dem Schwefel zu Kupfersulfür, und die Flamme scheidet nun keinen Schwefel mehr an kalten Flächen aus.

§ 241. Volumetrische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases.

Ein knieförmig umgebogenes, an der einen Seite geschlossenes Gasrohr, eine Quecksilberwanne. Ein Kolben (500 ccm) zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon, eine Waschflasche mit Schwefelsäure.

Die volumetrische Zusammensetzung und die Kondensationsverhältnisse des Schwefelwasserstoffgases lassen sich nicht unmittelbar zur Anschauung bringen, sondern nur auf indirektem Wege darthun. Man benutzt dazu seine Einwirkung auf Metalle und vergleicht das rückständige Gasvolum mit dem ursprünglichen. Zu diesem Zwecke füllt man eine knieförmig gebogene, an der einen Seite geschlossene Glasröhre mit Quecksilber, taucht sie in der Quecksilberwanne unter und füllt sie mit aus Schwefelantimon (§ 238) entwickeltem und wohlgetrocknetem Schwefelwasserstoff bis zu einer gewissen, durch einen übergeschobenen Kaut-

schukring zu markierenden Höhe (Fig. 836), schiebt dann mittels eines Drahts ein Stück Zinn in den Gasraum und erhitzt die Stelle, wo dasselbe liegt, mittels einer untergesetzten Lampe (Fig. 837) bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelwasserstoffs. Das Quecksilber sinkt dabei infolge der Erwärmung des Gases (man tauche das Rohr tief genug in Quecksilber, um ein Austreten des Gases zu verhüten), nimmt aber nach dem Abkühlen sein voriges Volumen wieder ein. Durch Rechnung unter Zuhilfenahme des spez. Gewichts des Schwefelwasserstoffs und des Schwefeldampfs lässt sich die volumetrische Zusammensetzung ableiten, und daraus, dass der Wasserstoff nach der Zersetzung dasselbe Volum einnimmt, wie der Schwefelwasserstoff selbst, ergibt sich eine Kontraktion von 3 : 2.

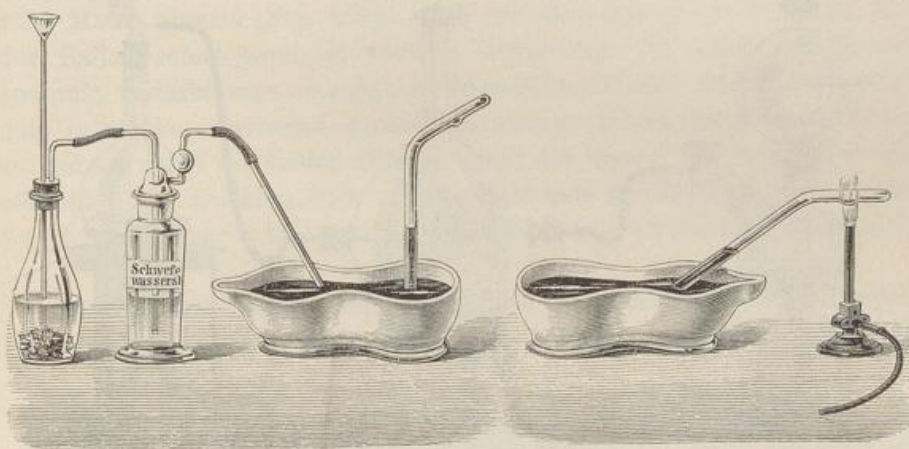


Fig. 836.

Fig. 837.

Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Zinn.

§ 242. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Sauerstoff und höheren Oxyden.

Schwefelwasserstoffwasser, rote rauchende Salpetersäure; ein kleiner Fußcylinder (300 ccm). Bleisuperoxyd. Ein Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat.

Wenn Schwefelwasserstoffwasser längere Zeit in nur zur Hälfte gefüllten Flaschen mit der Luft in Berührung bleibt und zeitweilig aufgeschüttelt wird, so scheidet sich Schwefel ab, was auf eine partielle Reduktion des Wasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft zurückzuführen ist.

Mit roter, rauchender Salpetersäure in Berührung gebracht, entzündet

sich Schwefelwasserstoffgas (A. W. HOFMANN*). Der Versuch kann in folgender Weise ausgeführt werden. Man fülle einen kleinen Fußcylinder (300 ccm), der durch eine aufgeschliffene Glasplatte zu bedecken ist, über warmem Wasser ganz mit reinem Schwefelwasserstoffgas (aus natürlichem Schwefelantimon bereitet [§ 238]) und trage dabei Sorge, daß kein Wasser im Cylinder bleibt. Dann stelle man ihn aufrecht unter den Abzug, erwärme in einem Porzellanlöffel einige Kubikcentimeter roter, rauchender Salpetersäure gelinde, ziehe die Glasplatte von dem Cylinder ab und gieße in demselben Moment die Salpetersäure ein. Das Gas in dem

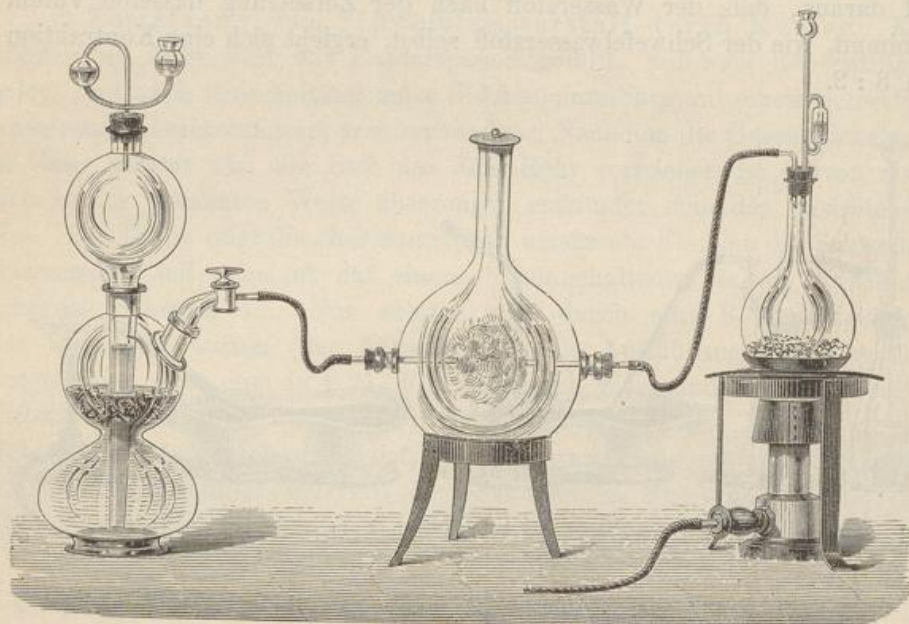


Fig. 838. Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff.

Cylinder entzündet sich, wobei starke rot gefärbte Dämpfe entweichen, während sich die Innenwand mit ausgeschiedenem Schwefel bedeckt. Man stelle sich bei der Ausführung des Versuchs hinter das Seitenfenster des Abzugs (vgl. Fig. 544, S. 390) oder suche sich auf andere Weise gegen das Verspritzen von Salpetersäure zu decken.

Man bringe etwas wohlgetrocknetes Bleisuperoxyd in eine kleine Porzellanschale und leite durch eine Glasröhre Schwefelwasserstoffgas, welches ein Chlorcalciumrohr passiert hat, unmittelbar darauf. Beide Substanzen wirken unter starker Erwärmung aufeinander ein, wodurch sich das ausströmende Gas entzündet.

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 658. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 513.

§ 243. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu schwefliger Säure.

Ein grosser, an zwei Seiten mit Tubulaturen versehener Ballon nebst Untersatz, ein Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat, eine Gasentwicklungsflasche zur Darstellung schwefliger Säure.

Der Ballon wird mit den Gasentwicklungsapparaten in der Weise verbunden, dass man durch weite Glasröhren beide Gase in sein Inneres leiten kann. Man setze zuerst die Entwicklung der schwefligen Säure in Gang und moderiere dieselbe durch sorgfältige Regulierung der Flamme. Dann drehe man den Hahn des Schwefelwasserstoffapparats auf. Sobald beide Gase zusammentreffen, erfüllt sich der Ballon mit dicken Wolken feinpulverigen Schwefels, welcher sich an den Wandungen als eine feuchte, zähe Masse absetzt (Fig. 838). Nach der Beendigung des Versuchs muss der Ballon sofort gereinigt werden, indem man ihn zuerst mit Wasser ausspült, wodurch man eine gelb gefärbte Schwefelmilch erhält; dann stopft man in Stücke zerrissenes, grobes Löschpapier hinein, setzt etwas Wasser zu und schwenkt den Ballon allseitig damit aus, worauf man mit Wasser gut nachspült und trocknen lässt. Verabsäumt man die Reinigung, so trocknet der Schwefel sehr fest an und ist dann äusserst schwierig zu beseitigen.

§ 244. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Halogene.

- a) *Derselbe Ballon wie zum vorigen Versuche, ein Schwefelwasserstoff- und ein Chlorentwicklungsapparat.*
 b) *Zwei Fufscylinder, Schwefelwasserstoffwasser, Chlorwasser.*
 c) *Jod, Brom, Schwefelkohlenstoff.*

a) Einwirkung auf Chlor. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, wie Figur 838 zeigt, setzt man den Chlorentwicklungsapparat in Gang und öffnet, sobald sich der Inhalt des Ballons grün gefärbt zeigt, den Hahn des Schwefelwasserstoffapparats. Es treten wiederum gelbe Wolken von ausgeschiedenem Schwefel auf, indem sich der Schwefelwasserstoff mit dem Chlor unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Wenn man den Versuch so leitet, dass immer überschüssiges Chlor vorhanden ist, so bildet sich durch direkte Vereinigung Chlorschwefel, welcher sich am Boden des Ballons als ein rotgelbes Öl ansammelt. Auch hier verabsäume man die sofortige Reinigung nicht.

Die Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff geht auch in wässriger Lösung von statten, nur dass sich hierbei kein Chlorschwefel bilden kann, weil dieser sofort durch das Wasser zersetzt werden würde. Man kann dies auf zweierlei Weise zeigen: entweder durch Einleiten von Chlorgas in Schwefelwasserstoffwasser (Fig. 839) oder durch Einleiten von

Schwefelwasserstoffgas in Chlorwasser (Fig. 840). In beiden Fällen trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchig.

b) Einwirkung auf Brom. Löst man Brom in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so verschwindet die rote Färbung der Lösung rasch unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Bromwasserstoffsäure, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Reaktion verläuft ganz

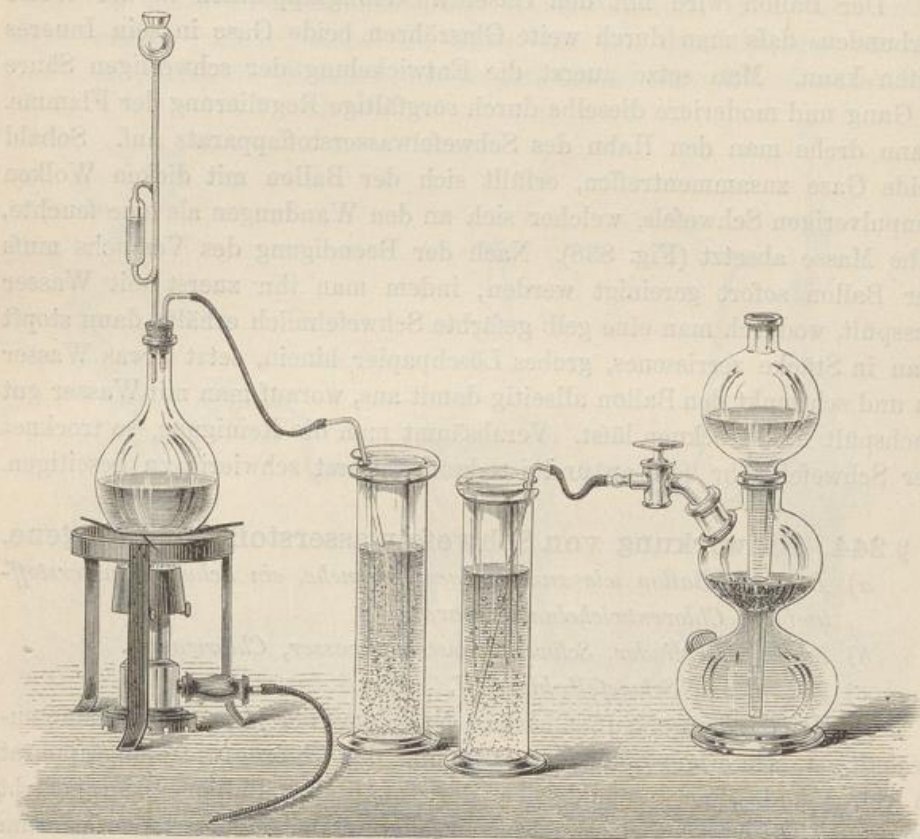


Fig. 839. Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelwasserstoffwasser.

Fig. 840. Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Chlorwasser.

glatt und kann als eine Methode zur bequemen Darstellung von Bromwasserstoffsäure dienen, welche man durch Zusatz von neuen Mengen Brom unter fortdauernder Wasserstoffentwicklung in immer konzentrierterem Zustand erhält. Der Schwefel ballt sich hierbei nach einiger Zeit zu einer weichen, zähen Masse zusammen. Nach Beendigung der Einwirkung gießt man die Lösung in einen Kolben, verbindet denselben mit einem Kühlapparat und destilliert die wässrige Säure über, welche man als farblose Flüssigkeit erhält (vgl. S. 710).

c) Einwirkung auf Jod. Diese verläuft ganz in derselben Weise wie die auf Brom. Die Entfärbung der dunkelbraunen Flüssigkeit geht, sobald überschüssiger Schwefelwasserstoff vorhanden ist, mit großer Präcision von statten und ist auch in der Ferne deutlich wahrnehmbar, noch schärfer, wenn man etwas Stärkelösung zusetzt. Nach einem Vorschlag von C. WINKLER* soll man das Jod in Schwefelkohlenstoff lösen und Wasser darauf gießen. Die Reaktion geht dann innerhalb der Schwefelkohlenstofflösung von statten, und der ausgeschiedene Schwefel bleibt ebenfalls gelöst, während die Jodwasserstoffsäure von dem Wasser aufgenommen wird. Die Menge des Schwefelkohlenstoffs muß ausreichend sein, um allen Schwefel gelöst zu halten. Die Menge des Wassers wird man größer oder kleiner zu nehmen haben, je nachdem man eine schwächere oder stärkere Säure zu erzielen wünscht. Das Gefäß, in welchem sich die Reaktion vollzieht, kühlt man durch Einsetzen in kaltes Wasser ab. Wenn die violette Farbe der Schwefelkohlenstofflösung in eine rein gelbe übergegangen ist, so unterbricht man den Gasstrom, trennt beide Flüssigkeiten durch einen Scheidetrichter, erhitzt die wässrige Lösung zuerst in einer Porzellanschale zum Sieden, um den aufgenommenen Schwefelkohlenstoff zu verjagen, und destilliert die Säure dann aus einem Kolben.

§ 245. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallsalzlösungen.

Lösungen von Alaun, Chromchlorid, Kaliumdichromat, Eisenchlorid, Ferrosulfat, Mangansulfat, Kaliumpermanganat, Nickel- und Kobaltnitrat, Zinksulfat, essigsaurem Manganoxydul, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat, Kupfersulfat, Kadmiumsulfat, arseniger Säure und Brechweinstein. Ein Schwefelwasserstoffapparat, mehrere Kelchgläser. — Flaschenapparat (Fig. 841).

Das äußerst charakteristische Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallsalzlösungen läßt sich am passendsten beim Unterrichte gleich in der Weise demonstrieren, wie es in der analytischen Chemie zur Trennung der verschiedenen Metallgruppen benutzt wird.

a) Schwermetalle, welche aus saurer Lösung nicht, wohl aber aus alkalischer oder neutraler Lösung gefällt werden (Metalle der Eisengruppe). Die Oxydulsalze des Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels, sowie die Salze des Aluminiums, Chromoxyds und Uranoxyds, und ebenso die entsprechenden Haloidverbindungen erleiden, wenn sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert sind, durch Schwefel-

* Chem. Centr.-Blatt 1868, S. 816.

wasserstoff keine Veränderung: sie bleiben gelöst, und der Schwefelwasserstoff geht unverändert durch. Man stelle eine Reihe Kelchgläser nebeneinander, fülle sie mit stark verdünnten Lösungen von Alaun, Chromchlorid* oder Chromsulfat, Zinksulfat, Kobalt- und Nickelsulfat, Urannitrat, füge zu jeder einige Kubikcentimeter reiner Salzsäure hinzu und leite der Reihe nach Schwefelwasserstoff ein, indem man das Gasableitungsrohr des KIPP'schen Apparats einsenkt. Das Gas geht unverändert durch, und auch die Metallsalzlösungen zeigen keinerlei Veränderung.

Dagegen werden einige höhere Oxyde dieser Gruppe reduziert: Eisenoxyd (-chlorid), Chromsäure und Übermangansäure. Man gieße einige Kubikcentimeter dieser Lösungen in drei nebeneinander stehende Kelchgläser, verdünne sie mit Wasser, setze Salzsäure hinzu und leite Schwefelwasserstoff ein. Die gelbe Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung

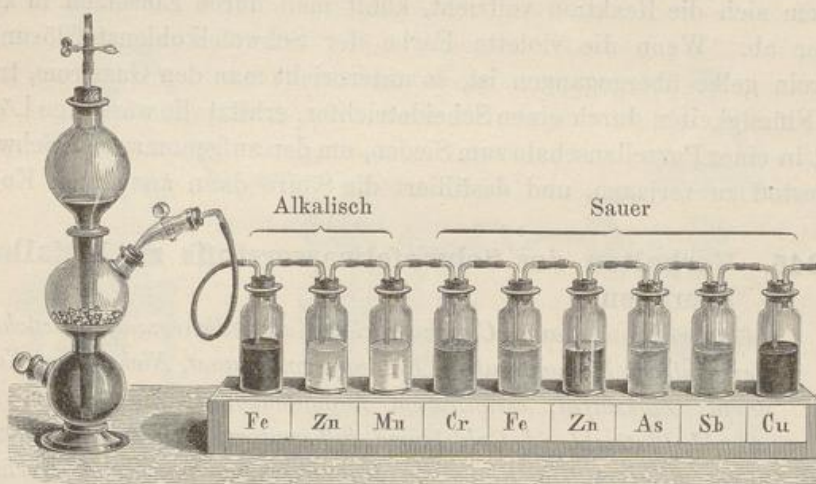


Fig. 841. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salzlösungen.

wird blafsgrünlich (Eisenchlorür), die rote der Chromsäure grasgrün (Chromchlorid) und die dunkelrotviolette der Übermangansäure farblos (Manganchlorür). In allen drei Fällen scheidet sich Schwefel ab, welcher die Flüssigkeit trübt.

Versetzt man die sämtlichen Lösungen, während sie noch mit Schwefelwasserstoff gesättigt sind, mit Ammoniak, so entsteht in allen ein Niederschlag, und zwar besteht derselbe in der Alaun- und Chromchloridlösung

* Das pfirsichblütrote krystallisierte Chromchlorid wird in Wasser verteilt und gelinde erwärmt. Es löst sich nicht. Dann setzt man eine Messerspitze voll Zinkstaub hinzu, worauf unter Grünfärbung der Flüssigkeit rasch Lösung eintritt. Chromchlorid wird nämlich löslich, wenn in dem Wasser eine ganz geringe Menge Chromchlorür enthalten ist (s. oben S. 676).

aus den Oxyden, in den übrigen aus den Sulfiden der betreffenden Metalle. Auf die Farbenunterschiede ist hierbei aufmerksam zu machen. Soll der Zinkniederschlag rein weiß, und der Manganniederschlag rein fleischrot sein, so müssen beide Salze frei von jeder Spur Eisen sein.

b) Schwermetalle (und Metalloide), welche aus saurer Lösung als Sulfide gefällt werden. Man bereitet in einer Reihe nebeneinander stehender Kelchgläser verdünnte Lösungen von Bleinitrat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Kupfersulfat, Kadmiumsulfat, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, arseniger Säure (durch Kochen mit Salzsäure) und Brechweinstein, versetzt eine jede der Lösungen mit einigen Kubikcentimetern reiner Salzsäure, leitet der Reihe nach Schwefelwasserstoff ein und beobachtet die Färbung der Niederschläge. Um die Farben der hellgefärbten Niederschläge (Zinnchlorid, arsenige Säure und Brechweinstein) nicht zu verunreinigen, wende man für die entsprechenden Lösungen besondere Glasröhren an, die man in das Kautschukrohr des Entwicklungsapparats einschiebt.

Sämtliche unter a) und b) beschriebenen Versuche lassen sich, wenn die Lösungen vorher präpariert sind, sehr bequem im Laufe einer Unterrichtsstunde ausführen. Um von dem Geruch des Gases nicht belästigt zu werden wärmt man schon einige Zeit vorher beide Ventilationsröhren des Abzugs gehörig an. Einige der charakteristischsten dieser Reaktionen lassen sich nun sehr anschaulich noch einmal nebeneinander in folgender Weise durch das Experiment vorführen. Neun kleine weithalsige Fläschchen (sogenannte Opodeldokgläser) werden durch Gaseinleitungs- und Gasableitungsröhren in der Weise miteinander verbunden, wie es die Figur 841 zeigt, nachdem man zuvor in jedes einige Kubikcentimeter der folgenden Lösungen hineingegossen hat: 1. eine stark mit Eisenoxydhydrat versetzte Lösung von Eisenchlorid; 2. eine mit überschüssigem Chlor oder Ammoniak versetzte Lösung von reinem Zinkvitriol; 3. eine neutrale mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte Lösung von reinem Manganchlorür oder schwefelsaurem Manganoxydul; 4. eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat; 5. eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von Eisenchlorid; 6. eine mit überschüssiger Schwefel- oder Salzsäure versetzte Lösung von Zinkvitriol; 7. eine saure Lösung von arseniger Säure; 8. eine saure Lösung von Brechweinstein; 9. eine saure Lösung von Kupfervitriol. Nachdem alle Stöpsel dicht verschlossen sind, setzt man den Schwefelwasserstoffapparat in Thätigkeit. Um den Flüssigkeitsdruck zu überwinden, wird es in der Regel nötig sein, die obere Öffnung des Schwefelwasserstoffapparats zu verschließen, nachdem die Säure in der mittleren Kugel fast ganz hinausgedrückt ist; besser aber dürfte es sein, ein Sicherheitsrohr aufzusetzen und etwas

Quecksilber hineinzugießen. Die Füllung beginnt in der ersten Flasche und schreitet dann von Flasche zu Flasche weiter fort; dabei entsteht in jeder (mit Ausnahme der 6.) ein anders gefärbter Niederschlag, und zwar ist derselbe in 1. schwarz, 2. weiß, 3. fleischrot, 4. hellgelb (Schwefel), 5. hellgelb (Schwefel), 7. gelb, 8. orange, 9. schwarz.

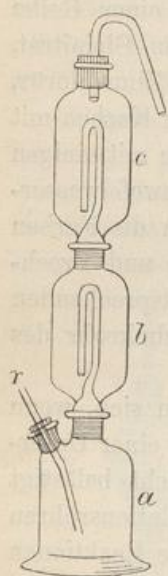


Fig. 842.

Statt dieses Flaschenapparats kann man sich auch eines von FRUMI* angegebenen Apparats bedienen, um die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die verschiedenen Metallsalze zu zeigen. Dieser Apparat ist in Figur 842 abgebildet. Er ist circa 30 cm hoch und besteht aus sechs Gefäßen, von denen in der Figur nur drei *a*, *b*, *c* gezeichnet sind. Das obere Ableitungsrohr wird mit dem unteren Zuleitungsrohr eines zweiten analogen Apparats verbunden. Die Röhre *r* führt zum Schwefelwasserstoff-erzeuger. In die einzelnen Flaschen sollen die verschiedenen Metallsalzlösungen kommen und werden, wie oben beschrieben, gefällt.

c) Leichtmetalle. Die Salze der Leichtmetalle (Kalium-, Calcium- und Magnesiumgruppe) geben weder in saurer, noch in alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, sie bleiben überhaupt (mit Ausnahme der alkalischen Carbonate) vollkommen unverändert. Die freien Alkalien dagegen absorbieren den Schwefelwasserstoff lebhaft unter Bildung von Sulfiden.

Leitet man in konzentrierte Kali- oder Natronlauge Schwefelwasserstoffgas ein, so wird dasselbe vollständig verschluckt, keine Blase gelangt bis zur Oberfläche, und erst, nachdem die Lösung vollständig gesättigt ist, geht das Gas unverändert durch. Die Flüssigkeit ist nun eine Lösung von Kalium- bzw. Natriumhydrosulfid. Vermischt man sie mit dem gleichen Volum Kali-, bzw. Natronlauge, so erhält man Lösungen von Kalium-, bzw. Natriumsulfid. (Einfachschwefelkalium, Einfachschwefelnatrium.) Alle riechen stark nach Schwefelwasserstoff und zersetzen sich an der Luft unter Absorption von Kohlensäure und Sauerstoff.

Auch Ammoniakflüssigkeit absorbiert den Schwefelwasserstoff und bildet damit eine klare, sehr stark und übelriechende Flüssigkeit, welche, wenn sie mit Schwefelwasserstoff ganz gesättigt ist, Ammoniumhydrosulfid enthält. Setzt man ihr ein gleiches Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu, so ist sie eine Lösung von Einfachschwefelammonium.

Die Lösungen der alkalischen Sulfide werden durch Säuren, selbst durch schwache, leicht zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasser-

* *Chemiker-Zeitung*, Bd. 22, S. 376. — *Chem. Centr.-Blatt* 1898, II, S. 2.

stoff. Sie erleiden mit den neutralen Metallsalzlösungen der Eisengruppe eine Wechselersetzung unter Abscheidung von Schwermetallsulfiden; deshalb finden sie, besonders das Schwefelammonium, in der analytischen Chemie Verwendung. Versetzt man in einem Probierringläschen eine neutrale Lösung von Eisensulfat, Mangansulfat oder Zinksulfat mit einigen Tropfen Schwefelammonium, so entsteht sogleich ein Niederschlag, im ersten Falle ein schwarzer, im zweiten ein fleischroter, im dritten ein weißer. Ferner bilden die alkalischen Sulfide mit gewissen Metallsulfiden (Zinn, Gold, Platin), sowie mit Schwefelarsen und Schwefelantimon lösliche Doppelverbindungen und lassen sich aus diesem Grunde zur Trennung der in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschläge benutzen. Erzeugt man in einem Probierringläschen durch Versetzen einer etwas angesäuerten Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoffwasser einen Niederschlag, setzt dann überschüssiges Schwefelammonium hinzu und schüttelt, so löst sich der Niederschlag darin wieder auf. Ebenso verhalten sich die anderen oben genannten Sulfide. Wird dagegen eine Metallsalzlösung der Bleigruppe (Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer, Cadmium) ebenso behandelt, so bleibt der Niederschlag ungelöst.

DRITTES KAPITEL.

Hydrüre der Stickstoffgruppe.

I. Ammoniak und Ammonium.

Die Darstellung des Ammoniaks aus Ammoniaksalzen durch Einwirkung stärkerer Basen ist bereits früher (§ 160, S. 569) besprochen und durch Versuche erläutert. An diesem Orte wird es sich darum handeln, seine Bildung, seine Zersetzung und seine volumetrische Zusammensetzung, sowie seine Natur zu demonstrieren.

§ 246. Bildungsweisen des Ammoniaks.

- a) *Ein Wasserstoffentwicklungsapparat, ein Gasentwicklungskolben zur Darstellung von Stickoxyd, eine kleine dreihalsige Flasche, ein Kugelrohr.*
- b) *Kalilauge und festes Kaliumhydrat, Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Ammoniumnitrat, Zink- und Eisenstaub. Fein geschnittene Horn- oder Lederspüne.*

Von den mancherlei Entstehungsweisen des Ammoniaks können hier nur die aus den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und aus organischen, stickstoffhaltigen Körpern in Betracht kommen.

a) Aus Stickoxyd und freiem Wassertoff. Beide Gase wirken nicht direkt aufeinander ein, wohl aber, wenn sie mit gewissen (sogen. Kontakt-) Substanzen in Berührung kommen. Es bildet sich dann Ammoniak und Wasser. Diese Vereinigung bewirken: Platinschwamm, Eisenoxyd, gepulverter Bimsstein, und schwächer auch Zinkoxyd, Zinn-

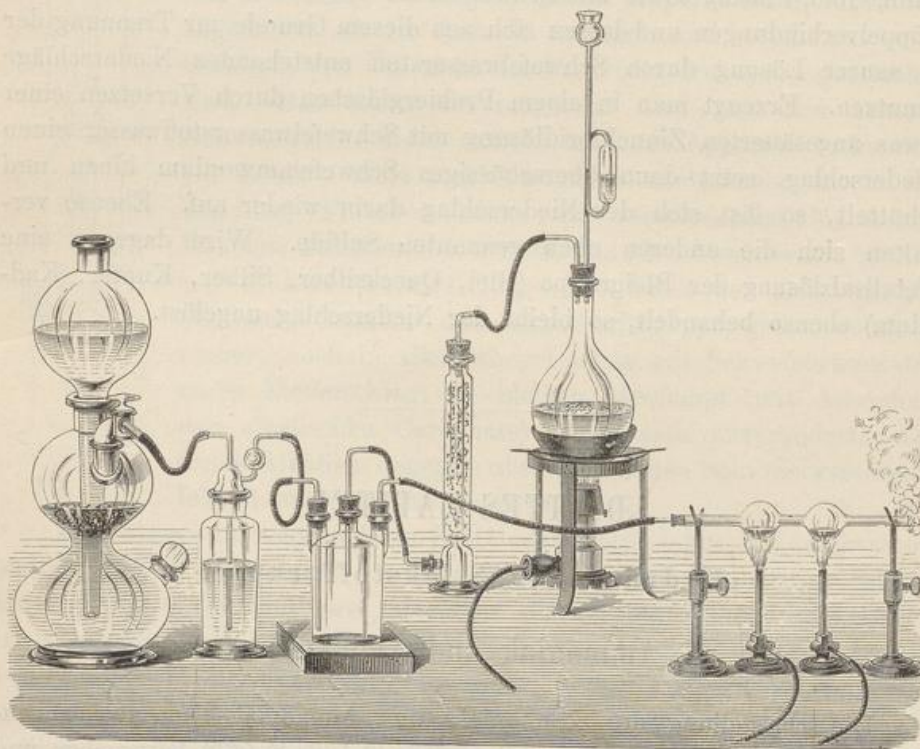


Fig. 843. Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff.

oxyd und Kupferoxyd. Die Reaktion läßt sich durch den in Figur 843 abgebildeten Apparat bewirken. Die Mischung der Gase erfolgt in einer kleinen dreihalsigen Flasche, in welche man durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr Wasserstoff und durch ein zweites, weniger tief endigendes Rohr Stickoxydgas einleitet, während ein in der dritten Öffnung steckendes Glasrohr das Gasmengemasse einem Kugelrohr zuführt, dessen Kugeln man zur Hälfte mit gepulvertem Eisenoxyd gefüllt hat. Man treibt zuerst durch Öffnen des Hahns im Wasserstoffentwicklungsapparate alle Luft aus der Flasche und dem Rohr, schließt dann den Hahn und setzt durch

Eingießen von Salpetersäure in die Gasentwicklungsflasche die Stickoxydentwicklung in Gang. Während dies geschieht, schiebe man über das freie Ende der Kugelhöhre einen Kautschukschlauch und leite das zuerst rotgefärbte Gasgemenge in den Ventilationskanal. Sobald alle Färbung in der Gasentwicklungs-, sowie in der Mischflasche verschwunden ist, lasse man durch Öffnen des Hahns von neuem Wasserstoff zutreten, ziehe den Kautschukschlauch von der Kugelhöhre ab und erhitze die Kugelmäßig. Das Eisenoxyd gerät bald ins Glühen, und aus dem offenen Ende der Röhre sieht man reichliche Mengen Dämpfe austreten, welche ein Gemenge von Wasserdampf und Ammoniak sind. Die Anwesenheit des letzteren erkennt man durch Bläuung vorgehaltener Streifen rotes Lackmuspapiers. Da bei dieser Reaktion 5 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. Stickoxyd einwirken, so muß der Strom des Wasserstoffs beträchtlich stärker als der des Stickoxyds sein, was man durch Beobachtung der die Waschflasche passierenden Gase beurteilt und danach reguliert.

b) Aus Salpeter-, bezw. salpetriger Säure und nascierendem Wasserstoff. Trifft Wasserstoff im Entstehungszustande in saurer Lösung mit Salpetersäure oder salpetriger Säure zusammen, so bildet sich unter mancherlei Umständen Ammoniak, z. B. bei der Zersetzung verdünnter Salpetersäure durch Zinn, Zink, Kadmium und Eisen; es bleibt dann in der Flüssigkeit gebunden, und seine Entstehung kann nicht direkt beobachtet werden. Aus alkalischer (und neutraler) Lösung dagegen entwickelt es sich unter gleichen Bedingungen frei und entweicht als Gas. Setzt man zu mäßig konzentrierter Kalilauge in einem Becherglase etwas Zinkstaub und erwärmt gelinde, so tritt Wasserstoffentwicklung ein (§ 151). Fügt man jetzt eine Lösung von salpetersaurem Kalium oder auch freie Salpetersäure hinzu (in welchem Falle die Flüssigkeit aber immer noch stark alkalisch bleiben muß), so tritt an Stelle des Wasserstoffs Ammoniak auf, was man durch Überhalten einer mit Salzsäure ausgeschwenkten Glocke, an deren Innenwand einige Streifen rotes Lackmuspapier geklebt sind, erkennt, indem sich die Glocke mit dickem Salmiakrauch erfüllt und die Lackmusstreifen sich bläuen. Die Reaktion läßt sich beträchtlich beschleunigen, wenn man außer dem Zinkstaub noch Eisenstaub hinzusetzt, welche beide mit der Kalilauge zusammen ein galvanisches Element bilden, bei dem der Strom von Zink, als von dem angegriffenen Teil durch das Kali zum Eisen geht und sich so innerhalb der Flüssigkeit ausgleicht. — Die Ammoniakentwicklung tritt auch ein, wenn man unter gleichen Bedingungen statt des Kaliumnitrats Kaliumnitrit der Lösung zusetzt.

Eine Lösung von Ammoniumnitrat wird durch Zinkstaub direkt unter starker Ammoniakentwicklung zersetzt. Dieses Salz bringt bekanntlich

(§ 146), wenn es in Wasser gelöst wird, eine beträchtliche Abkühlung hervor (von $+15^{\circ}$ bis -5 oder 6°). Versetzt man nun die Lösung, sobald dieser Kältegrad eingetreten ist, mit einer dem angewandten Salz gleichen Quantität Zinkstaub, so kommt das Ganze in wenig Augenblicken ins heftigste Sieden, wobei, sobald man den Versuch in einem Glaskolben oder Becherglase anstellen wollte, diese Gefäße wegen der so plötzlich eintretenden Temperaturveränderung unfehlbar zertrümmert werden würden, weshalb es ratsam erscheint, diesen interessanten Versuch in einem metallenen Gefäße anzustellen (R. BÖTTGER*).

Wendet man das Ammoniumnitrat in festem Zustande an, so kann die Temperaturerhöhung noch weiter gesteigert werden. Man breite auf einer Metallplatte eine 1 mm dicke Schicht eines Gemisches aus 8 Teilen Ammoniumnitrat und 1 Teil Salmiak und darüber eine gleich dicke Schicht von Zinkstaub aus. Bringt man jetzt einen einzigen Tropfen Wasser darauf, so wird die Reaktion zwischen den Substanzen eingeleitet und die dabei entstehende Wärme ist so groß, daß sich das Zink entzündet (BÖTTGER**).

Auch auf trockenem Wege wird die Salpetersäure durch nascierenden Wasserstoff in Ammoniak verwandelt. Schmilzt man festes Kaliumhydrat in einem Probierröhrchen mit Eisenstaub, so entwickelt sich Wasserstoff. Wendet man aber ein Gemenge von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Kaliumhydrat mit der 20fachen Menge Eisenstaub an und bringt dasselbe zum Schmelzen, so entwickeln sich neben Wasserstoff auch reichliche Quantitäten von Ammoniak, am Geruche und durch Lackmus zu erkennen.

c) Aus stickstoffhaltigen Substanzen. Man nimm eine kleine Quantität fein zerschnittener Horn- oder Lederschnitzel mit einer überschüssigen Menge trockenem Natronkalk und erhitze das Gemenge in einem Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase stark. Das Auftreten von Ammoniak läßt sich dann durch Überhalten eines mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstabs nachweisen. (Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak nach VARRENTAPP und WILL.)

Auf das Auftreten von Ammoniak unter den Fäulnisprodukten stickstoffhaltiger Körper dürfte hier hinzuweisen sein.

* *Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1876—1877*, S. 21. — *Chem. Centr.-Blatt* 1878, S. 560.

** *Tagebl. d. 51. Naturforscher-Vers. zu Cassel 1878*, S. 46. — *Chem. Centr.-Blatt* 1878, S. 786.

§ 247. Zersetzung und volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

- a) Ein Glaskolben zur Entwicklung von Ammoniakgas aus Ammoniakflüssigkeit, ein mit trockenem Kalk und Kalistücken gefülltes Trockenrohr, ein Kugelrohr. Kalium.
- b) Ein Apparat zur Elektrolyse der Ammoniakflüssigkeit.
- c) Ein U-Rohr mit Stativ (wie Fig. 845) mit dicht unter dem Hahne eingeschmolzenen Platindrähten.
- d) Ein langes Glasrohr mit Hahnpipette zur Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor (Fig. 846).

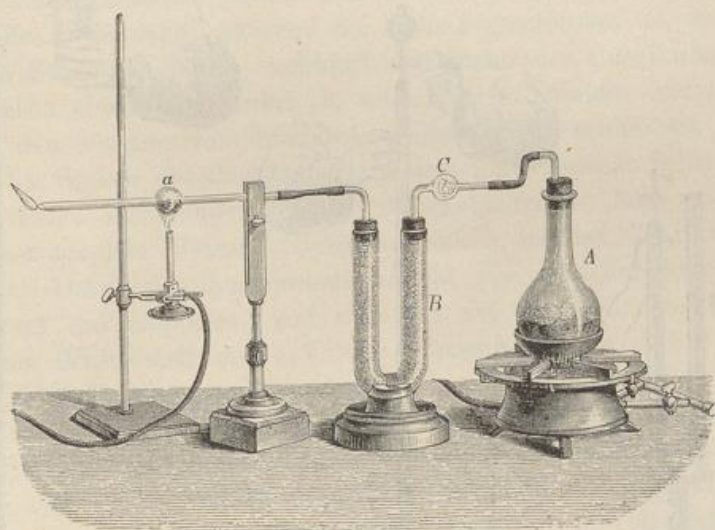


Fig. 844. Zersetzung von Ammoniak durch Kalium.

a) Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium. Man bringe ein kleines Stückchen Kalium in ein Kugelrohr, verbinde dasselbe mit einem mit Kalk und Kali gefüllten Trockenrohr und dieses mit einer zur Entwicklung von Ammoniakgas aus wässerigem Ammoniak hergerichteten Flasche (Fig. 844), setze durch Erwärmen der Flüssigkeit die Ammoniakentwicklung in Gang, so daß das Gas in mäligem Strome die Röhre passiert, und bringe dann das Kalium im Kugelrohr zum Schmelzen. Dasselbe überzieht sich bald mit einer braungrünen Kruste, und anstatt des Ammoniakgases tritt freier Wasserstoff aus, den man entzünden kann. Die im Rohre verbleibende stickstoffhaltige Verbindung des Kaliums zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter heftiger Reaktion (A. W. HOFMANN).

b) Zersetzung der Ammoniakflüssigkeit durch Elektrolyse. Füllt man den zwischenkligen Zersetzungsapparat, der zur Zersetzung der Salzsäure benutzt worden ist (Fig. 636, S. 479), mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz, welche man mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums stärkster Ammoniakflüssigkeit vermischt hat, und leitet nun den Strom einer kräftigen galvanischen Batterie hindurch, so zersetzt sich das Ammoniak in seine beiden Bestandteile: am negativen Pole entwickelt sich Wasserstoff, am positiven Stickstoff, und zwar im Verhältnisse von 1 Vol. N : 3 Vol. H.

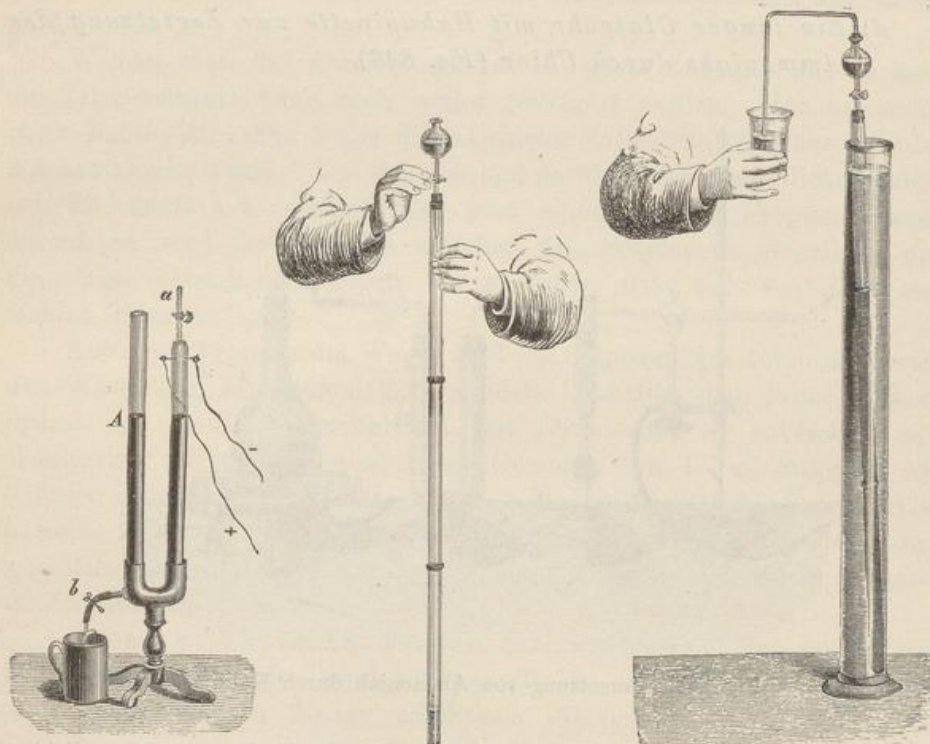


Fig. 845.

Fig. 846.

Fig. 847.

Volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

Wegen der ungleichen Löslichkeit der beiden Gase in Wasser ist es auch hier nötig (wie bei der Salzsäure a. a. O. ausgeführt wurde), den Strom zuerst bei geöffneten Hähnen etwa eine halbe Stunde lang durchgehen zu lassen und dann erst zu schliessen (A. W. HOFMANN).

c) Zersetzung des Ammoniakgases durch den elektrischen Funken. Lässt man eine längere Zeit starke elektrische Funken durch trockenes Ammoniakgas schlagen, so zerfällt es in Wasserstoff und Stickstoff unter Verdoppelung des Volums. Man benutzt zur Ausführung dieses Versuchs den in Figur 845 abgebildeten Apparat. Derselbe ist dem zur

Zersetzung des Salzsäuregases durch Natriumamalgam ähnlich, ist aber dicht unter dem Röhrendende des in einen Hahn endigenden Schenkels von zwei einander gegenüberstehenden eingeschmolzenen Platindrähten durchbohrt, welche mit den Poldrähnen eines kräftigen Funkeninduktors verbunden werden können. Man fülle bei geöffnetem Hahne Quecksilber ein, bis dieses den Hahn erreicht hat, schliesse letzteren und lasse das Quecksilber aus dem offenen Schenkel auslaufen. Nun verbinde man das Rohr *a* des Hahns mittels eines Kautschukschlauchs mit dem Trockenrohr *B* des in Figur 844 dargestellten Ammoniakentwicklungsapparats, während man den Hahn *b* geöffnet läßt. Sobald das Rohr etwa zu $\frac{1}{3}$ mit Ammoniakgas gefüllt ist, verschließst man beide Hähne, beseitigt den Ammoniakentwicklungsapparat, stellt durch Nachgießen von Quecksilber in den offenen Schenkel, während der Hahn *b* geschlossen ist, das Niveau in beiden Schenkeln gleich, markiert den Stand des Quecksilbers durch Überschieben eines Kautschukrings, schließst den Induktor und läßt eine Zeitlang den Funkenstrom hindurch gehen. Man beobachtet nun ein allmähliches Sinken des Quecksilbers in dem geschlossenen Schenkel und, nachdem keine Volumänderung mehr wahrnehmbar ist, läßt man so viel Quecksilber aus dem offenen Schenkel ausfließen, bis das Niveau wiederum gleich ist. Durch den Augenschein ergibt sich eine Vergrößerung des Volums auf das Doppelte, und das Gas ist jetzt ein Gemenge von 3 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Stickstoff, welche vorher im Ammoniak auf 2 Volume kondensiert waren.

d) Demonstration der volumetrischen Zusammensetzung des Ammoniaks durch Zersetzung mittels Chlor. Chlor und Ammoniak zersetzen sich unter Bildung von freiem Stickstoff und Chlorammonium nach der Formel $4\text{H}_3\text{N} + 3\text{Cl} = 3\text{H}_4\text{NCl} + \text{N}$. 3 Vol. Chlor geben demnach 1 Vol. Stickstoff.

Diese Reaktion hat A. W. HOFMANN benutzt, um auf indirektem Wege die volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks zu demonstrieren. Eine Glasröhre von 1—1,5 m Länge, welche an dem einen Ende zugeschmolzen ist, wird über lauwarmem Wasser in der pneumatischen Wanne mit Chlor gefüllt, wobei man Sorge trage, dafs kein Wasser in der Röhre zurückbleibe. Sie wird dann mit dem Daumen verschlossen, aus der Wanne gehoben, umgekehrt und rasch mit einem Korke verschlossen, in dessen Durchbohrung eine Hahnpipette steckt, deren Kugel ganz mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist. Man läßt nun, indem man die Röhre, wie Figur 846 zeigt, mit der Hand faßt, durch vorsichtiges Öffnen des Hahns Ammoniak in kleinen Tröpfchen einfließen, wobei sich, sobald die Tropfen mit dem Chlor in Berührung kommen, eine kleine grünliche Flamme zeigt, während sich das Rohr mit dicken weißen Wolken füllt. Das Nachfließen des

Ammoniaks muß so lange fort dauern, bis alles Chlor verbraucht ist, d. h. sich auf Kosten des Ammoniaks in Salzsäure verwandelt hat. Da eine Volumverminderung des Gases in der Röhre die Folge der Reaktion ist, so sorge man, wenn nötig, durch Nachfüllen von Ammoniak in die Pipette dafür, daß keine Luft durch den Hahn eindringe. Zuletzt läßt man noch etwas überschüssiges Ammoniak nachfließen und schließt den Hahn. Um nun das Volum des rückständigen Gases mit dem des Chlors zu vergleichen, muß jenes sowohl von den überschüssigen Ammoniakdämpfen befreit, als auch auf die mittleren Druck- und Temperaturverhältnisse

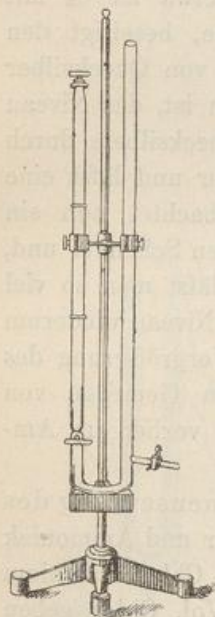


Fig. 848.
Ammoniakrohr
nach A. W. HOFMANN.

zurückgeführt werden. Man stelle deshalb die Röhre in einen hohen, mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder, verbinde die Pipette mittels eines durchbohrten Korks mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohre, lasse dasselbe in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Becherglas eintauchen und öffne den Hahn (Fig. 847). Die Schwefelsäure wird durch den Luftdruck in die Röhre getrieben, neutralisiert das überschüssige Ammoniak und beseitigt dadurch zugleich die Dämpfe desselben. Nachdem das Einströmen der Säure aufgehört und der innere Druck sich mit dem äußeren ins Gleichgewicht gesetzt hat, verschließt man den Hahn und findet nun, daß das Volum des rückständigen Stickstoffs genau $\frac{1}{3}$ von dem des angewendeten Chlors beträgt (A. W. HOFMANN).

Später (1882) hat A. W. HOFMANN* den zu diesem Versuche dienenden Apparat in der Weise abgeändert wie Figur 848 zeigt. Der eine Schenkel eines weiten U-Rohrs ist oben mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel, welcher mit einer Einkerbung versehen ist, so daß man ihn, wenn nötig, festbinden kann, verschließbar und unterhalb in der Nähe des Buges mit einem Glashahn versehen. Der andere Schenkel ist offen. Das Ganze wird durch ein festes Stativ gehalten. Der Raum zwischen Stöpsel und Hahn, welcher durch zwei übergeschobene Kautschukringe in drei gleiche Teile geteilt ist, wird nun zunächst mit Chlor gefüllt. Nachdem alle Luft verdrängt ist, schließt man sowohl Stöpsel als Scheidehahn, entfernt durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser aus dem offenen Schenkel alles Chlor und gießt Ammoniakflüssigkeit hinein, welche mit

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 15, S. 2656. — *Chem. Centr.-Blatt* 1883, S. 363.

Lackmustinktur blau gefärbt ist. Durch Neigen des Apparats entfernt man die Luftblase, die unter dem Scheidehahn zurückgeblieben ist, öffnet nach Aufrechtstellung des Rohrs den Scheidehahn, läßt höchstens 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eintreten, verschließt abermals, läßt das übrige Ammoniak durch den Hahn im offenen Schenkel ablaufen und schüttelt die Röhre 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Dann gießt man in den offenen Schenkel verdünnte Schwefelsäure (1 : 20), entfernt wiederum die Luftblase unter dem Scheidehahn durch Neigen des Rohrs und läßt die Säure durch Öffnen des Hahns zu dem Ammoniak treten, welches sich rötet. Nach Einstellung auf gleiches Niveau und Öffnen des Ablaufhahns, bezw. Nachgießen von Säure, ergibt sich, daß im Rohre statt 3 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff vorhanden ist.

Während durch die Einwirkung von Chlor auf Ammoniakgas die volumetrische Zusammensetzung des letzteren nur auf indirektem Wege dargethan werden kann, läßt sich der direkte Beweis der volumetrischen Beziehungen zwischen Ammoniakgas und dem darin enthaltenen Stickstoff (1 Vol. N + 3 Vol. H = 2 Vol. NH₃) durch Zersetzung des Ammoniakgases mittels einer Lösung von Natriumhypobromit (nach W. KNOP) mittels des zuletzt beschriebenen Apparats nach A. W. HOFMANN* darthun, wenn man den Raum zwischen Stöpsel und Scheidehahn mit trockenem Ammoniakgas füllt, denselben durch übergeschobenen Kautschukring in zwei gleiche Volume teilt, in den offenen Schenkel eine Lösung von 20 ccm Brom in 300 ccm 10prozentiger Natronlauge gießt und durch Öffnen des Scheidehahns von dieser Lösung einen angemessenen Teil zu dem Gase treten läßt. Die Zersetzung erfolgt rasch durch Schütteln, wobei aller Stickstoff frei wird. Schliesslich findet man in dem Rohr statt 2 Vol. Ammoniakgas 1 Vol. Stickstoff.

§ 248. Verbrennung von Ammoniak.

- a) *Ein Daniell'scher Hahn. Ein Ammoniakentwicklungsapparat nebst Trockenrohr, ein Gasometer mit Sauerstoff.*
- b) *Ein Glaskolben von 1 l Inhalt mit weiter Öffnung, zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren, die eine derselben unten umgebogen. Ammoniakflüssigkeit, Sauerstoff. Spiralig gewundener Platindraht von $\frac{1}{2}$ mm Dicke, an einem starken Kupferdrahte befestigt, welchen man durch einen Kork steckt.*

Das Ammoniak, welches infolge seines Wasserstoffgehalts brennbar ist, läßt sich trotzdem nicht an gewöhnlicher Luft entzünden, wohl aber

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 15, S. 2656. — *Chem. Centr.-Blatt* 1883, S. 362.

in Berührung mit Sauerstoff. Man kann dies auf mehrfache Weise darthun.

a) Verbrennung durch den DANIELL'schen Hahn. Das seitliche Rohr eines DANIELL'schen Hahns wird mit einem Apparate zur Entwicklung trockenen Ammoniakgases und das gerade Rohr desselben mit dem Hahne eines Sauerstoffgasometers verbunden. Setzt man jetzt die Ammoniakentwicklung in Gang und öffnet zugleich den Sauerstoffgasometer, so läßt sich das austretende Gasgemenge durch eine untergesetzte Lampe entzünden und brennt, wenn die Lampe darunter stehen bleibt, bei geeigneter Regulierung der Gasströme ruhig weiter (Fig. 849).

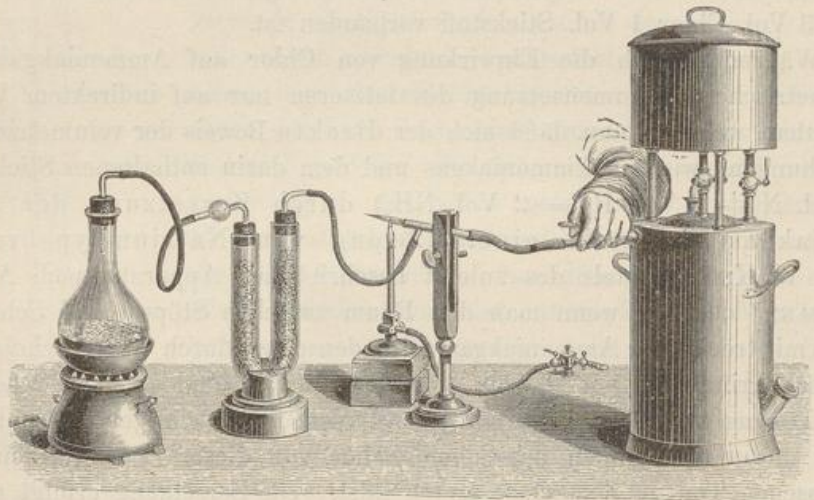


Fig. 849. Verbrennung von Ammoniak durch Sauerstoff.

b) Umgekehrte Ammoniakflamme. Man fülle einen weithalsigen Ballon von etwa 1 l Inhalt zum achten Teile mit starker Ammoniakflüssigkeit und erhitze dieselbe über der Lampe, bis unter starker Blasenentwicklung das Ammoniakgas entweicht. Nachdem alle Luft aus dem Kolben verdrängt ist, senke man ein mit einem Gasometer verbundenenes, unten rechtwinklig aufwärts gebogenes Glasrohr einige Centimeter in den Hals, öffne den Hahn des Gasometers und entzünde das austretende Gas, was, da es ein Gemenge von Sauerstoff mit Ammoniak ist, unter einer schwachen Explosion erfolgt. Nun senke man das Rohr so tief in den Kolben ein, daß die Ausströmungsöffnung dicht über der Oberfläche der Flüssigkeit steht, und fixiere es in dieser Lage durch einen Röhrenhalter (Fig. 850). An der Ausströmungsöffnung des Glasrohrs hat sich eine umgekehrte, grünlich gefärbte Flamme gebildet, indem der Sauerstoff auf Kosten des Ammoniakgases verbrennt.

c) Entzündung eines Ammoniaksauerstoffgemenges durch Berührung mit Platin. Man benutzt hierzu den Apparat des vorigen Versuchs, wendet aber eine Glasröhre an, welche am unteren Ende nicht umgebogen ist. Die Ammoniakentwicklung wird wie vorher in Gang gesetzt und dann Sauerstoff eingeleitet. Senkt man nun eine Spirale aus dünnem Platindraht, welche man unmittelbar vorher in der Flamme zum Glühen erhitzt hatte, in den Bauch des Kolbens, indem man den Kork, an dem sie befestigt ist, lose auf seine Öffnung legt (Fig. 851), so beobachtet man bald ein Erglühen des Drahts, wobei sich der Ballon, wenn die Ammoniakentwicklung nicht zu stark ist, mit roten Dämpfen

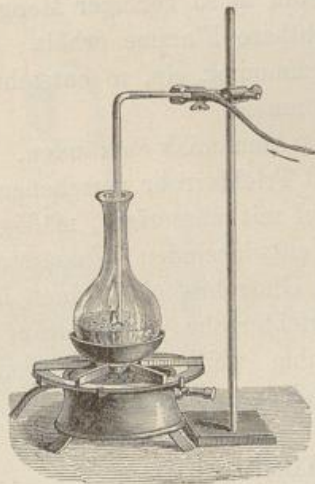


Fig. 850.
Umgekehrte Ammoniakflamme.



Fig. 851. Explosive Verbrennung von
Ammoniak in Sauerstoff.

von salpetriger Säure füllt, welche sich bei stärkerer Ammoniakentwicklung mit diesen zu salpetrigsaurem Ammonium verbinden. Während diese langsame Oxydation ihren Fortgang nimmt, erfolgt, sobald sich bei etwas rascherem Sauerstoffstrom ein explosives Gemenge gebildet hat, eine Verpuffung desselben, wobei der Kork, wenn man ihn nicht mittels eines Stabes festhält, weggeschleudert wird. (Befestigt man die Platindrahtspirale an einem starken Eisendraht, so bleibt sie liegen, gerät bald nach der Verpuffung von neuem ins Glühen, und der eben beschriebene Vorgang wiederholt sich abermals.) — Dafs das bei der langsamen Verbrennung des Ammoniakgases in Sauerstoff gebildete Produkt (die roten Dämpfe um die Platinspirale) salpetrige Säure ist, läfst sich leicht nach Beendigung des Versuchs dadurch zeigen, dafs man aus dem abgekühlten Ballon nach

gehörigem Umschwenken desselben einen Teil der Flüssigkeit in ein Becherglas gießt, diese mit verdünnter schwefliger Säure neutralisiert und etwas Jodkaliumstärkelösung (§ 188a) zusetzt, welche sofort stark gebläut wird.

d) An gewöhnlicher Luft läßt sich das Ammoniak entzünden, wenn es beim Ausströmen dauernd mit der Flamme eines brennenden Körpers in Berührung bleibt. So benutzt man zur Darstellung der NH_3 -Flamme in der Regel einen Gaskronenbrenner, durch dessen Zentrum man Ammoniak in die Leuchtgasflamme führt. Mit Vorteil läßt sich nach HANS SCHULZE* das Leuchtgas durch Wasserstoff ersetzen unter Benutzung eines T-Glasrohrs, dessen vertikaler Schenkel an der Öffnung eine Platinblechrolle trägt, damit nicht eine Natronflamme entstehe. Durch einen der seitlichen Schenkel leitet man Wasserstoff in so geringer Menge ein, daß man eine möglichst kleine, kaum sichtbare Flamme erhält. Führt man dann durch den anderen Schenkel Ammoniak ein, so entsteht eine kontinuierlich weiter brennende Ammoniakflamme.

e) Auch auf andere Weise läßt sich das Ammoniak entzünden. Nach BRANDSTETTER** übergießt man in einer mit Trichterrohr versehenen Gasentwicklungsflasche Aluminiumblechschnitzel mit wässriger, mäsig konzentrierter Kalilauge, entzündet den sich entwickelnden Wasserstoff an der Spitze eines mit Platinende versehenen Glasrohrs, gießt dann behutsam wässriges Ammoniak durch das Trichterrohr ein, worauf eine prächtige hohe Ammoniakflamme, die ruhig weiter brennt, von der charakteristischen gelben Färbung, die ihr eigen ist, entsteht.

§ 249. Natur des Ammoniaks. Ammonium.

- a) Ein großer Ballon mit zwei seitlichen Tubulaturen nebst Untersatz, zwei Kolben zur Entwicklung von Salzsäure, bezw. Ammoniak, nebst Trochenröhren; ein Ätherthermometer.
- b) Zwei Woulfe'sche Flaschen, wie Fig. 853, mit Gaszu- und -ableitungsröhren.
- c) Natrium, Quecksilber, Salmiak, eine Reibschale, eine Krystallisationschale.

a) Einwirkung auf Hydrosäuren. Ein großer, doppelt tubulierter Ballon wird in der durch Figur 852 erläuterten Weise mit einer Ammoniak- und einer Salzsäureentwicklungsflasche verbunden und oben durch einen seitlich eingeschnittenen Kork lose verschlossen, durch welchen

* *Chemiker-Zeitung*, Bd. 17, S. 37. — *Chem. Centr.-Blatt* 1893, I, S. 296.

** *Zeitschrift für phys. u. chem. Unterr.*, Bd. 9, S. 171. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, II, S. 411.

das Rohr eines Ätherthermometers (ein mit Äther gefülltes Kugelrohr) geführt ist. Setzt man hierauf durch Erwärmen die Gasentwicklung in beiden Kolben in Gang, so erfüllt sich das ganze Innere des Ballons rasch mit dichten weissen Wolken von feinpulverigem Salmiak, welcher sich an den Wänden und am unteren Boden ablagert. Hierbei tritt eine beträchtliche Temperaturerhöhung ein, wodurch der Äther in der Glaskugel zum Sieden kommt, so dass man seine aus dem Rohr austretenden Dämpfe anzünden kann.

Der Salmiak entsteht hier durch direkte Addition der beiden Gase.

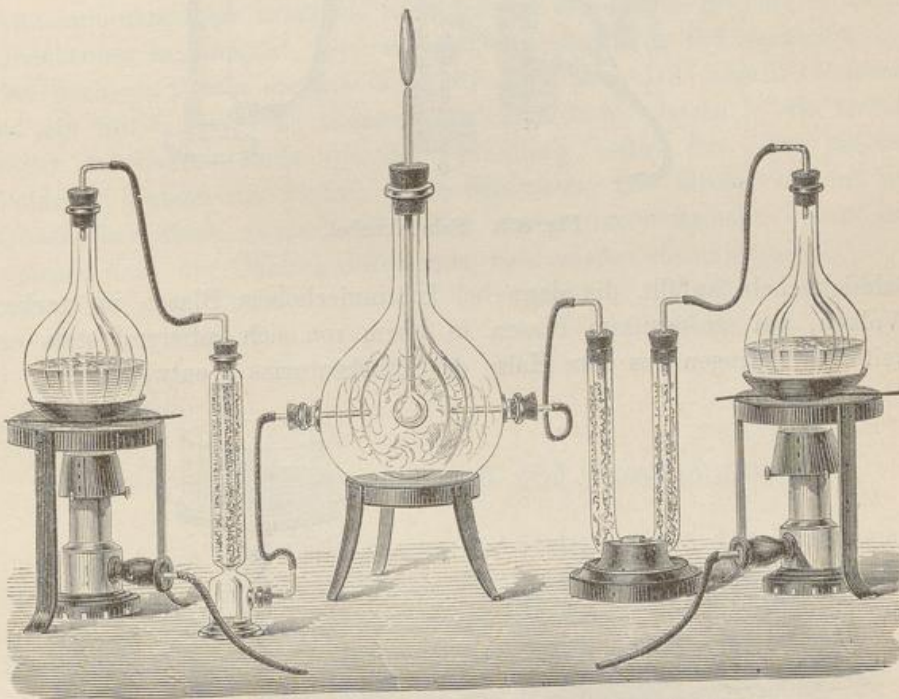


Fig. 852. Einwirkung von Ammoniakgas auf Salzsäuregas.

Dass wässriges Ammoniak und wässrige Salzsäure einander neutralisieren, ist schon früher (§ 132, S. 533) gezeigt worden.

b) BRANDSTETTER* empfiehlt zur Ausführung dieses Versuchs folgenden Apparat (Fig. 853). Zwei gleichgrosse mit je zwei Hälsen versehene WOLFFE'sche Flaschen *a* (Inhalt: konzentrierte Salzsäure) und *b* (Inhalt: konzentrierte Ammoniakflüssigkeit) werden mittels Glasröhren und Kautschukschläuchen einerseits mit einem leeren Trockenturm *c* und andererseits mit einer Röhre *e* zum Einblasen von Luft verbunden. Wird nun durch

* *Zeitschrift für phys. u. chem. Unterr.*, Bd. 9, S. 171. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, II, S. 410.

letztere ein Luftstrom eingeblasen, so passiert derselbe infolge der Gabelung bei *f* und der in die Flüssigkeit hineinragenden Röhren *dd* die beiden Lösungen, entbindet daraus die in denselben enthaltenen Gase, welche sich im Gabelrohr *i* vereinigen, so daß sich der Trockenturm mit weißen

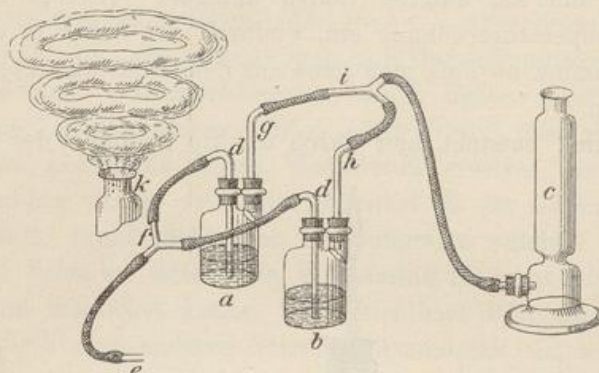


Fig. 853. Salmiaknebel.

Salmiaknebeln anfüllt, die dann bei kontinuierlichem Blasen in starken Wolken, bei stoßweisem Blasen in Form von sich rotierend stets erweiternden Ringen aus dem Halse des Trockenturms *c* entweichen.

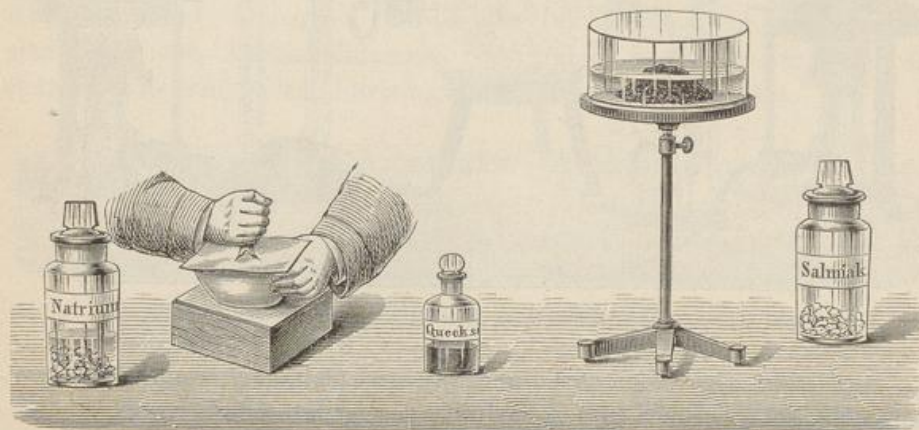


Fig. 854.

Darstellung von Natriumamalgam.

Fig. 855. Einwirkung von Natriumamalgam auf Salmiak.

c) Ammoniumamalgam. Man stelle ein natriumreiches Ammoniumamalgam her, indem man ein haselnußgroßes, von der Kruste befreites Stück Natrium in einer Reibschale, welche einige Kubikcentimeter Quecksilber enthält, mit dem Pistill zerquetscht, wobei man die Hand durch Überschieben eines eingeschnittenen Pappdeckels schützt (Fig. 854). Beide

Metalle vereinigen sich unter Feuererscheinung miteinander. Nach Zusatz einer neuen Menge Quecksilber kann man dann ein zweites, und hierauf noch ein drittes Stück Natrium ebenso behandeln, wodurch man ein leicht zerbrechliches Amalgam erhält. Wirft man dieses in eine Krystallisationschale, welche eine konzentrierte Lösung von Salmiak enthält, so bläht es sich außerordentlich auf und bildet eine teigige, metallisch glänzende Masse von Ammoniumamalgam (Fig. 855), welches sich aber rasch unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt, so daß man zuletzt reines Quecksilber und eine Lösung von Chlornatrium erhält.

Auch durch Elektrolyse einer Lösung von Ammoniumsulfat läßt sich Ammoniumamalgam erzeugen, wenn man dieselbe in ein Becherglas bringt, Quecksilber hineingießt, letzteres mit dem negativen Pol verbindet und den positiven Pol in die Salzlösung tauchen läßt. Der negative Poldraht ist ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht, dessen in das Quecksilber tauchendes Ende von der Umhüllung befreit ist. Der positive Poldraht besteht aus Platin. Nach Schließung des Stroms beginnt das Quecksilber stark anzuschwellen und nimmt das mehrfache Volum ein, welches nach der Öffnung des Stroms bald wieder zusammensinkt.

II. Phosphorwasserstoff und Phosphonium.

Man kennt drei Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff: eine gasförmige H_3P , eine flüssige H_2P (oder H_4P_2) und eine feste HP_2 (oder H_2P_4). Das Phosphorwasserstoffgas entspricht in seiner Zusammensetzung dem Ammoniak und ist in reinem Zustande nicht selbst entzündlich, wird es aber durch geringe Beimengungen von H_2P , und da es solche, wenn es in der unten zu beschreibenden Weise aus Phosphor und Kali oder aus Phosphorcalcium dargestellt wird, immer enthält, so entzündet es sich, auf dem einen oder anderen Wege dargestellt, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, von selbst, verliert aber diese Eigenschaft wieder, wenn ihm das beigemengte H_2P wieder entzogen wird.

§ 250. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

- a) *Eine tubulierte Retorte (3) mit Kork und umgebogenem Gaseinleitungsrohre, ein Wasserstoffentwicklungsapparat. Phosphor und Kalilauge.*

b) *Gebrannter Kalk, Phosphor. Eine an dem einen Ende zugeschmolzene und 5 cm von diesem Ende knieförmig umgebogene böhmische Glasröhre. Ein Verbrennungsofen für Holzkohlen oder auch ein Lampenofen. Eine siebförmig durchlöchernte Eisenschale. Gut ausgeglühte Holzkohlen. — Oder: Eiserner Windofen mit Tiegel und eisernem Rohr mit Glasaufsatz.*

a) Aus Phosphor und Kali. Eine tubulierte Retorte füllt man höchstens bis zur Hälfte mit verdünnter Kalilauge und bringt durch den Tubulus erbsengroße Stücke Phosphor hinein, verschließt ihn dann durch einen mit einem Gaseinleitungsrohr versehenen Kork, schiebt einen Quetsch-

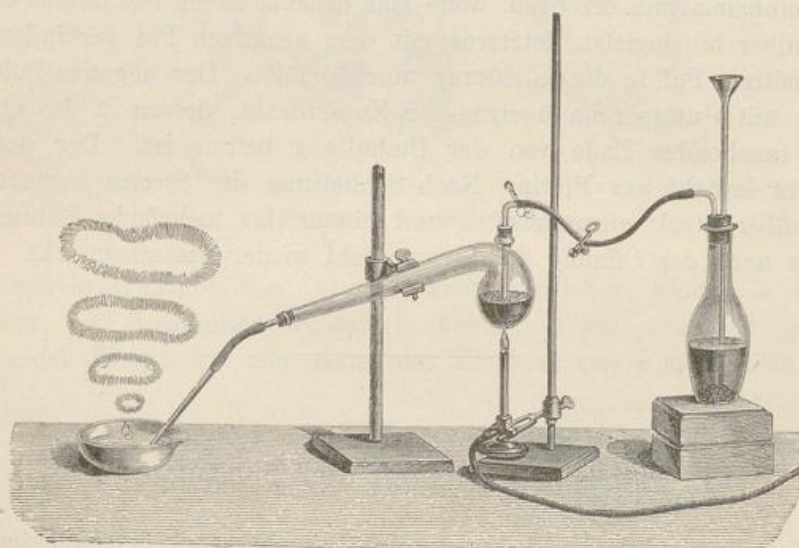


Fig. 856. Darstellung von Phosphorwasserstoff.

hahn über das Rohr und verbindet dasselbe mit einer Wasserstoffentwicklungsflasche oder auch ohne Anwendung eines Quetschhahns direkt mit einem KIPP'schen Wasserstoffentwicklungsapparat. Der Hals der Retorte wird mit einem wenigstens 5 mm weiten, unten etwas umgebogenen Gasableitungsrohr verschlossen, welches in eine flache Schale mit Wasser taucht (Fig. 856). Man leitet nun die Wasserstoffentwicklung ein und setzt sie so lange fort, bis alle Luft ausgetrieben ist; dann unterbricht man den Wasserstoffstrom, was bei Anwendung eines KIPP'schen Apparats durch einfaches Schließen des Hahns geschieht. Hat man aber eine Wasserstoffentwicklungsflasche, so läßt man den Strom so lange fortgehen, bis die eingegossene Säure erschöpft ist und die Entwicklung von selbst aufhört; da nur wenig Wasserstoff zur Vertreibung der Luft aus der Flasche und der Retorte nötig ist, so gieße man nicht allzuviel Säure

auf, damit nicht zuviel Zeit bis zur Erschöpfung der Säure nötig ist. Sobald der Phosphor geschmolzen und die Flüssigkeit etwas warm geworden ist, beginnt die Gasentwicklung. Die aus dem Sperrwasser aufsteigenden Blasen bestehen anfänglich nur aus Wasserstoff, dem sich aber bald steigende Mengen von Phosphorwasserstoffgas beimengen, was man an dem ziebelartigen Geruch erkennt, der sich im Zimmer verbreitet. Nachdem aller Wasserstoff vertrieben ist, entzünden sich die Blasen beim Austritt an der Luft mit voluminöser, stark leuchtender Flamme, aus der sich ein dicker, im Aufsteigen immer größer werdender, wirbelnder Rauchring erhebt. Die Blasen dürfen nicht zu rasch aufeinander folgen, sonst verläuft die Erscheinung unregelmäßig. Man moderiere deshalb die Gasentwicklung durch Eindrehen der Flamme, wenn nötig durch zeitweiliges Wegziehen der Lampe, schiebe dieselbe aber sogleich wieder unter, wenn die Gasentwicklung etwas nachgelassen hat, damit nicht Wasser zurücksteige, wodurch, wenn die Wasserschicht über dem Ausströmungsrohr nicht hoch genug war, leicht etwas Luft mit eingesogen und dadurch eine Explosion im Innern der Retorte veranlaßt werden könnte. Der Versuch ist durchaus gefahrlos, verlangt aber einige Aufmerksamkeit; namentlich ist vor zu starkem Erhitzen zu warnen. Da es nur darauf ankommt, die Selbstentzündlichkeit des Gases zu zeigen, ist es vollkommen genügend, die Entwicklung nur einige Minuten lang fortzusetzen, so daß noch ein mehr oder weniger großer Anteil des Phosphors unangegriffen zurückbleibt. Man beende dann den Versuch in folgender Weise.

Zuerst entferne man die Lampe und setze den Wasserstoffstrom wieder in Gang, doch nur mit mäßiger Geschwindigkeit, was bei Anwendung eines Kipp'schen Apparats sehr gut reguliert werden kann. Da der Wasserstoffapparat auch während der Phosphorwasserstoffentwicklung mit dem Gaseinleitungsrohr immer verbunden geblieben ist, ist keine Gefahr vorhanden, daß Luft mit in die Retorte träte, was unter allen Umständen verhütet werden muß. Hat man keinen Kipp'schen Apparat, sondern eine Wasserstoffentwicklungsflasche, so gieße man bei noch geschlossenem Hahn etwas verdünnte Säure durch das Trichterrohr, bis dieselbe 8—10 cm hoch im Glasrohre steht, und öffne den Quetschhahn, worauf die Wasserstoffentwicklung beginnt. Indem sich nun in dieser Weise die Retorte allmählich kühlt und infolgedessen die Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases aufhört, wird alles in der Retorte noch vorhandene Gas durch den Wasserstoff verdrängt, und die Entzündung der Blasen nimmt ein Ende. Erst wenn der Phosphor wieder erstarrt ist, darf man den Apparat auseinander nehmen. Man darf die Retorte aber nicht mit dem noch restierenden Phosphor und der Kali-

lauge gefüllt stehen lassen, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sommer, immer eine langsame Einwirkung beider aufeinander stattfindet. Deshalb gieße man nach völligem Erkalten die Kalilauge aus und bringe den Phosphor nach gehörigem Abwaschen mit Wasser in das Vorratsgefäß zurück. Sollte aber, was in der Regel der Fall sein wird, der erkaltete Phosphor eine solche Form angenommen haben, daß er sich weder durch den Tubulus, noch durch den Retortenhals heraus bringen läßt, so fülle man nach dem Ausgießen der Lauge und dem Abwaschen des Phosphors den Bauch der Retorte ganz mit Wasser, verschließe den Tubulus mit einem guten Korkstöpsel und fülle nun auch den Hals so weit mit Wasser an, daß nach dem Verstöpseln desselben nun auch eine kleine Blase Luft übrig bleibt. In diesem Zustande läßt sich die Retorte bis zu ihrer Wiederbenutzung aufbewahren.

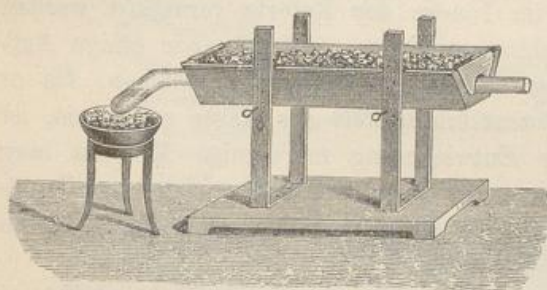


Fig. 857.

Darstellung von Phosphorcalcium.

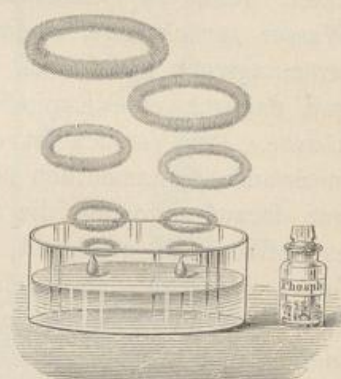


Fig. 858.

Zersetzung von Phosphorcalcium.

Drängt die Zeit, so kann man den Versuch rascher auch in folgender Weise beschließen. Nach Entfernung der Lampe schiebe man den Quetschhahn bis dicht an das Ende des Kautschukrohrs und ziehe dasselbe von dem Wasserstoffentwicklungsapparate ab. Hat man einen KIPP'schen Apparat benutzt, so schließt man das Rohr, indem man es abzieht, durch Zusammendrücken mit dem Finger und schiebt sogleich einen Quetschhahn über. Dann nehme man eine wenigstens zur Hälfte mit Wasser gefüllte Spritzflasche, fülle durch Einblasen von Luft das Spritzrohr ganz mit Wasser und schiebe die Spitze desselben, ohne daß Luft darin bleibt, rasch ins freie Ende des Kautschukschlauchs, welcher gut darüber passen muß. Dann öffne man den Hahn und treibe sogleich durch Einblaseu von Luft in die Spritzflasche Wasser durch das Gaseinleitungsrohr in die Retorte, wodurch der Phosphor bald erstarrt und die Kalilauge bis in den Hals der Retorte hinaufgetrieben wird. (Hält man

die Spritzflasche etwas hoch und in nach vorwärts geneigter Stellung, so wirkt das Spritzrohr als Heber, und das Wasser fließt von selbst in die Retorte, ohne daß man zu blasen braucht.) Man neige nun durch Drehen des Retortenhalters den Hals der Retorte so, daß derselbe etwas schräg nach oben gerichtet ist, wobei aber das Gasausströmungsrohr nicht aus dem Sperrwasser gehoben werden darf, und setze das Einblasen von Wasser fort, bis alles Gas aus Retorte und Rohr vertrieben ist. Diese Operation ist in wenigen Minuten ohne alle Gefahr auszuführen, wenn man nur dafür sorgt, daß durch das Einspritzen von Wasser keine Luft mit eingeführt wird.

b) Aus Phosphorcalcium. Phosphorcalcium bildet sich durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf glühenden Kalk. Zu seiner Darstellung bringt man in das untere, knieförmig umgebogene Ende eines böhmischen Rohrs eine Schicht von 2–3 cm Höhe von wohl abgetrockneten Stückchen gelbem Phosphor, schiebt einen Asbestpfropf ganz lose bis an die Biegung und füllt das gerade Ende des Rohrs mit erbsen- bis bohnen-großen Stücken gebranntem Kalk. Man lege dann das Rohr in einen Verbrennungsofen, erhitze es zum schwachen Glühen und setze unter das knieförmig gebogene, frei herausragende Ende eine siebförmig durchlöcherichte eiserne Schale, in welche man kleine Stücke glühende Kohle bringt (Fig. 857). Der Phosphor schmilzt hierdurch und kommt bald ins Sieden, wodurch die Dämpfe den glühenden Kalk durchstreichen und mit demselben in Reaktion treten. Ist die Glühhitze nicht zu stark, so wird aller Phosphor absorbiert, und es entsteht eine braune, aus Phosphorcalcium und Calciumphosphat bestehende Masse, welche man nach dem Erkalten des Rohrs herausstößt, im Mörser zu einem grobkörnigen Pulver zerstößt und in einem gut zu verschließenden Gefäß aufbewahrt.

Nach GATTERMANN und HAUSSKNECHT* stellt man das Phosphor-

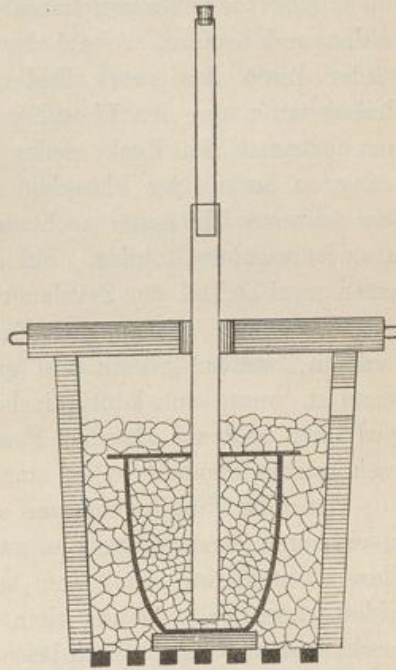


Fig. 859.

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 23, S. 1174. — *Chem. Centr.-Blatt* 1890, II, S. 4.

calcium in dem durch Figur 859 erläuterten Apparat dar. Auf den Rost eines gemauerten Ofens oder eines eisernen Windofens setzt man einen hessischen Tiegel, spannt mittels einer Klemme ein eisernes Rohr (Gasleitungsrohr) ein und stellt dasselbe so auf, daß sein unteres Ende einige Centimeter über dem Boden des Tiegels steht. Dann füllt man letzteren mit haselnußgroßen Stücken gewöhnlichen Kalks und schiebt nach Entfernung der Klemme einen eisernen, in der Mitte durchbohrten Deckel über das Rohr. In das obere Ende des eisernen Rohrs wird mittels einer umgewickelten Asbestschnur ein Glasrohr eingedichtet, welches man mit einem Kork verschließen kann. — Man heizt nun den Ofen mit Holzkohlen und beginnt, sobald der Tiegel glühend geworden ist, Phosphorstücke durch das obere Ende des Glasrohrs, welches genügend kühl bleiben muß, um den Phosphor nicht zu entzünden, einzuwerfen, worauf man jedesmal den Kork wieder aufsetzt. Ist der Kalk noch nicht heiß genug, so brennt der Phosphor zum Tiegel heraus. Man muß dann mit dem weiteren Eintragen noch eine Zeitlang warten. Die richtige Temperatur ist mittlere Rotglut. Bei gut geleiteter Operation darf während der ersten zwei Drittel der Zeitdauer keine Spur von Phosphor aus dem Tiegel herausbrennen. Gegen das Ende zeigen sich zuerst kleine Phosphorflammen, welche größer und größer werden, und der Prozeß gilt als beendet, wenn eine kontinuierliche Verbrennung stattfindet. Der Tiegel wird noch glühend aus dem Feuer genommen, erkalten gelassen und das noch warme Produkt in ein gut schließendes Stöpselglas gebracht.

Um mit Phosphorcalcium selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zu erzeugen, braucht man es nur in Wasser zu werfen, die aufsteigenden Blasen entzünden sich dann bei Berührung mit der Luft von selbst, bilden aber, weil sie nur klein sind und sich regellos entwickeln, keine geschlossenen Ringe. Doch lassen sich auch diese nach einem Vorschlage von ROSENFELD* auf folgende einfache Weise erzielen. Man rollt ein etwa 15 cm langes und 11 cm breites Stück Filtrierpapier der Länge nach so zusammen, daß ein 6 mm weiter Innenraum erhalten wird. Die so erhaltene Papierröhre wird an einem Ende durch Umbiegen und Verbinden mit einem Faden geschlossen und sodann mit zerkleinertem Phosphorcalcium etwa bis zur Hälfte gefüllt. In das offene Ende der Papierröhre wird nun ein dünner Federkiel mit einer kleinen Öffnung gesteckt und durch Umwinden eines Drahtes befestigt. Schließlich wird die ganze Hülse mit einem Drahte umwickelt, damit das sich bei der Zersetzung entwickelnde Gas nicht seitwärts bei den Rändern entweichen kann. Zur

* *Programm der Realschule zu Teschen 1877 — 1878. — Chem. Centr.-Blatt 1879, S. 307.*

Ausführung des Versuchs wird die so vorbereitete Patrone einfach auf Wasser gelegt und Sorge getragen, daß die Federkielspitze unter Wasser tauche, was man am besten dadurch erreicht, daß man dieselbe mit einem eng anliegenden Glasröhrchen umgiebt. Das Wasser durchdringt langsam das Filtrierpapier und bewirkt so eine allmähliche Zersetzung des Phosphorcalciums. Der Phosphorwasserstoff entweicht aus der Federkielöffnung in einzelnen Blasen, welche beim Verbrennen sehr schöne Rauchringe bilden. Der Versuch kann auch folgendermaßen ausgeführt werden: Ein etwa 11 cm langes, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen von 8 mm weitem Innenraume wird gegen die Spitze zu, etwa im Drittel der Röhre, mit einem lockeren Baumwollpfropfen versehen und sodann mit zerkleinertem Phosphorcalcium gefüllt. Die weite Öffnung wird nun mit vier übereinander liegenden Stückchen Filtrierpapier, die man durch Umwinden eines Drahts oder Zwirns um die Röhre ganz luftdicht befestigt, verschlossen. Legt man nun das Röhrchen unter Wasser, so erhält man auch hier ganz hübsche Rauchringe, indem der Phosphorwasserstoff aus der Spitze in kleinen Blasen entweicht (Fig. 858).

§ 251. Darstellung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Die zu dem in § 250 a beschriebenen Versuche benutzten Apparate und Reagentien. Eine Waschflasche mit starker Salzsäure.

Wie oben gesagt, verliert das aus Kali und Phosphor oder aus Phosphorcalcium dargestellte Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit, wenn man ihm das beigemengte H_2P entzieht, was in einfachster Weise dadurch geschehen kann, daß man es in starke Salzsäure leitet oder zu seiner Bereitung aus Phosphor nicht wässerige, sondern alkoholische Kalilauge nimmt. Man verbinde daher den Hals der Retorte (Fig. 856, S. 742) mit dem Gaseinleitungsrohr einer mit starker Salzsäure zur Hälfte gefüllten Waschflasche und führe das Gasableitungsrohr derselben durch einen Kautschukschlauch in eine pneumatische Wanne, in welcher ein umgestürzter, mit Wasser gefüllter Cylinder steht, treibe, wie oben beschrieben, zuerst alle Luft durch Wasserstoff aus und setze dann die Gasentwicklung durch Erwärmen der Retorte in Gang. Das zuerst austretende Gas fange man noch nicht in dem zu seiner Ansammlung bestimmten Cylinder in der pneumatischen Wanne auf, sondern lasse es in ein anderes ebenfalls mit Wasser gefülltes, umgestürztes Gefäß treten, bis das Volum ungefähr dem von Flüssigkeit freien Inhalt der Retorte und der Waschflasche entspricht. Dann erst leite man es in den Cylinder. Man Sorge dafür, daß, wenn letzterer etwa zu drei Viertel gefüllt ist, die

Gasentwicklung schon sehr nachläßt, um den Versuch, sobald die Füllung vollendet ist, bequem abschließen zu können. Hebt man nun den mit Gas gefüllten Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt aus dem Wasser und stellt ihn aufrecht hin (unter den Abzug), so entzündet sich das Gas nach Abziehen der Glasplatte nicht. Es kann aber dadurch selbstentzündlich gemacht werden, daß man es mit salpetriger Säure in Berührung bringt. Dies kann nach A. W. HOFMANN* in ähnlicher Weise geschehen, wie die Entzündung von Schwefelwasserstoff (§ 242), indem man in den offenen Cylinder aus einem langgestielten Löffel einige Tropfen gelinde erwärmter roter rauchender Salpetersäure hineinfallen läßt, doch tritt hierbei eine äußerst heftige, auch nicht ganz ungefährliche Detonation ein, und es möchte deshalb nicht anzuraten sein, den Versuch vor Zuhörern in dieser Weise auszuführen. Viel einfacher bewirkt man die Entzündung, wenn man, während die Gasentwicklung noch im Gange ist, das aus der Waschflasche in der pneumatischen Wanne austretende Gas frei in die Luft strömen läßt und die Blasen mit einem in heiße rauchende Salpetersäure getauchten Glasstabe berührt. Eine jede derselben entzündet sich dann mit voluminöser, leuchtender Flamme. Entfernt man den Glasstab, so hört die Entzündung wieder auf.

Auch das aus Phosphorcalcium sich entwickelnde Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit, wenn man jenes nicht in Wasser, sondern in starke Salzsäure wirft.

§ 252. Phosphoniumjodid.

Für die Analogie des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak ist es bezeichnend, daß eine wohl charakterisierte Verbindung des ersteren mit Jodwasserstoff (H_4PJ) existiert, welche den Haloidverbindungen des Ammoniums entspricht. Dieselbe bildet sich leicht, wenn man in einer tubulierten Retorte 1 Teil gewöhnlichen Phosphor in dem gleichen Gewichte wohlgetrockneten Schwefelkohlenstoff löst und unter guter Abkühlung in kleinen Portionen 1,5 Teile gepulvertes Jod zusetzt, dann im Wasserbade den Schwefelkohlenstoff zum größten Teil verdunstet und die Retorte mit einem doppelt durchbohrten Korke schließt, in welchem ein kurzes umgebogenes Gaseinleitungsrohr und ein Hahntrichter befestigt ist. Man passe dann den weiten (kurz abgesprengten) Hals der Retorte mittels eines durchbohrten Korks in ein noch weiteres, langes Gasrohr, führe letzteres mit dichtem Verschluss in eine doppelt tubulierte Kugelvorgabe und schliesse deren anderen Tubulus mit einem Gasableitungsrohr, welches man in den Ventilationskanal hineinhängt. (S. Fig. 2 auf der

* *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 513.

Tafel am Ende des Werks. Es gehört hierzu noch ein Kohlensäureentwicklungsapparat, welcher in der Abbildung weggelassen worden ist.) Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengestellt ist, bringe man in den Hahntrichter etwas mehr als halb so viel Wasser, als man Phosphor angewendet hatte, halte aber den Hahn noch verschlossen. Nun verbinde man das im Tubulus befestigte Gaseinleitungsrohr mit einem Apparat zur Entwicklung trockener Kohlensäure, treibe alle Luft aus und lasse, während der Kohlensäurestrom langsam weiter geht, etwas Wasser aus dem Hahntrichter in die Retorte einfließen, wobei sich unter starker Erwärmung reichliche Mengen Jodwasserstoff entwickeln, während gleichzeitig Jodphosphonium im Retortenhalse sublimiert. Durch gelindes Erwärmen vollendet man den Versuch und erhält den grössten Teil des Jodphosphoniums als krystallinisches Sublimat in der Glasröhre (ROSCOE und SCHORLEMMER).

Die Ausführung dieses Versuchs vor einer Zuhörerschaft dürfte nicht zu empfehlen sein. Dagegen bildet sich, wie oben (§ 234, Note) erwähnt wurde, bei der Darstellung von Jodwasserstoffsäure mittels amorphen Phosphor, namentlich wenn man mit dem Erwärmen der Mischung zu früh beginnt, gleichzeitig immer etwas Jodphosphonium, welches als krystallinischer Anflug in der Retorte beobachtet werden kann.

Das Jodphosphonium zersetzt sich mit Kalilauge analog den Haloid-salzen des Ammoniums in Jodkalium und Phosphorwasserstoff (wie sich Chlorammonium durch Kalilauge in Chlorkalium und Ammoniak zersetzt). Der hierbei auftretende Phosphorwasserstoff ist nicht selbstentzündlich, und es dürfte diese Bereitungsweise desselben, wenn man über grössere Mengen Jodphosphonium verfügt, wohl die bequemste sein.

III. Arsen- und Antimonwasserstoff.

Beide Verbindungen erhält man in reinem Zustande durch Auflösen von Arsenzink, bezw. Antimonzink in Salzsäure, doch wird von dieser Bereitungsweise abzusehen sein (beim Arsenwasserstoff schon wegen seiner auferordentlichen Giftigkeit). Man wird sich vielmehr darauf beschränken können, das Verhalten der beiden Verbindungen beim Erhitzen darzuthun, um die zur Nachweisung von Arsen allgemein benutzte Methode zu erläutern.

§ 253. Bildung von Arsenwasserstoff.

Eine Wasserstoffentwickelungsflasche mit Trockenrohr und gläserner, sehr schwer schmelzbarer Röhre (Marscher Apparat). Arsenige Säure in Salzsäure gelöst; reines Zink, reine Salzsäure.

In eine Wasserstoffentwickelungsflasche, die nicht sehr groß zu sein braucht, bringt man reines arsenfreies Zink und reine, ebenfalls arsenfreie Salzsäure. Das Trockenrohr ist mit Chlorcalcium gefüllt. Nachdem die Gasentwicklung eine Zeitlang im Gang ist, zündet man das ausströmende Gas an, welches mit blaßblauer, wenig leuchtender Flamme brennt. Man zeigt dann durch Erhitzen der Glasröhre mittels einer untergesetzten Lampe, daß aus reinem Wasserstoffgas keinerlei Abscheidung erfolgt und daß auch die Flamme unverändert bleibt (Fig. 860). Gießt man nun einige Kubikcentimeter einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure durch das Trichterrohr, so beobachtet man nach sehr kurzer Zeit, daß sich die Farbe der Flamme in ein fahles Violettgrau umwandelt, welches für die Arsenflamme charakteristisch ist, und daß gleichzeitig im Rohr die Bildung eines breiten Arsenspiegels erfolgt. Hält man in die Flamme einen kalten Porzellanscherben, so setzt sich auch auf diesen braunschwarzes Arsen ab.

§ 254. Bildung von Antimonwasserstoff.

Der zum vorigen Versuche (§ 253) benutzte Apparat. Eine Lösung von Brechweinstein.

Führt man nach gehöriger Reinigung des Apparats und unter Anwendung eines anderen Gasausströmungsrohrs den Versuch in der Weise aus wie mit Arsen, nur mit der Abänderung, daß man, nachdem die Wasserstoffentwicklung eine Zeitlang im Gange war, einige Kubikcentimeter einer Auflösung von Brechweinstein in die Gasentwickelungsflasche gießt, so beobachtet man auch hier im Rohre die Bildung eines Spiegels und auf einem Porzellanscherben einen dunkelgefärbten Anflug. Hiernach scheint eine Verwechslung von Arsen und Antimon möglich. Folgende Proben aber dienen zur Unterscheidung. Der Arsenfleck auf dem Porzellanscherben ist in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javelle) vollkommen löslich, verschwindet also durch Übergießen mit der genannten Flüssigkeit sogleich. Der Antimonfleck aber bleibt darin völlig unverändert. Ferner bildet sich, weil das Arsen flüchtiger ist als das Antimon, der Arsenspiegel im Rohre immer nur stromabwärts von der erhitzten Stelle, während der Antimonspiegel auch stromaufwärts auftritt. Auch durch die Farbe kann man beide Flecken voneinander unterscheiden; während nämlich der Arsenfleck glänzend schwarzbraun

und an dünneren Stellen braun erscheint, ist der Antimonfleck ganz schwarz und nicht glänzend.

Wenn Antimon und Arsen zugleich vorhanden sind, so wird die Unterscheidung schwieriger; die Nachweisung von Arsen ist aber auch hier möglich wegen der größeren Flüchtigkeit desselben. Man wiederhole den Versuch abermals unter Anwendung einer neuen Röhre und gielse eine Mischung von arseniger Säure und Brechweinstein in die Gasentwicklungsflasche. Im Rohre bildet sich der Spiegel vor und hinter der erhitzten Stelle. Den Porzellanscherven halte man so in die Flamme,

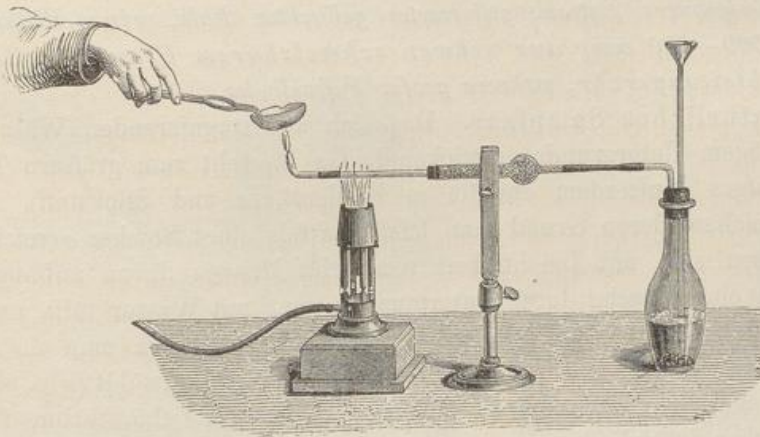


Fig. 860. Darstellung und Zersetzung von Arsenwasserstoff.

dafs diese eine lange Strecke darauf hinstreicht und dadurch einen stark verlängerten Flecken bildet. Der Arsenanflug bildet nun den entferntesten Teil des Fleckens. Läßt man daher einen Tropfen Eau de Javelle der Länge nach über denselben fliefsen, so wäscht sich nur der äußerste Rand desselben ab (Beweis für die Anwesenheit von Arsen), während der vordere Teil unverändert bleibt.

VIERTES KAPITEL.

Hydrüre der Kohlenstoffgruppe.

I. Sumpfgas (Grubengas oder Methan).

§ 255. Auffangung und Darstellung von Sumpfgas.

a) Mehrere Flaschen nebst einem großen Glastrichter.

b) Essigsaures Natron, gepulverter gelöschter Kalk, eine Flasche (500—600 ccm) aus schwer schmelzbarem Glase mit Gasableitungsrohr, mehrere große Fußcylinder.

a) Natürliches Sumpfgas. Das sich aus stagnierenden Wässern mit sumpfigem Untergrunde entwickelnde Gas besteht zum größern Teil aus Sumpfgas (außerdem enthält es Kohlensäure und Stickstoff). In flachen Teichen, deren Grund man leicht mittels eines Stockes erreichen kann, lassen sich mit Leichtigkeit reichliche Mengen davon auffangen, wenn man eine Flasche durch Untertauchen ganz mit Wasser füllt, unter Wasser einen Trichter aufsetzt, beide umkehrt und, indem man sie mit der einen Hand hält, mittels eines Stockes den Boden aufwühlt (Fig. 861). Jede Flasche wird unter Wasser gut verstöpselt. Im Laboratorium füllt man das Gas in Cylinder um, indem man sich dazu der pneumatischen Wanne bedient (Fig. 862).

b) Darstellung aus essigsauren Salzen. Man mische einige Eßlöffel essigsaures Natron, welches durch gelindes Erwärmen vollständig entwässert worden ist, mit der gleichen Menge Natronkalk, bringe das trockene Pulver in eine Flasche aus schwer schmelzbarem Glase, verschließe dieselbe durch einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kork und fange das entweichende Gas, nachdem alle Luft aus dem Kolben verdrängt ist, in der pneumatischen Wanne auf (Fig. 863), indem man mehrere Cylinder damit füllt.

c) Versuche mit Sumpfgas. Man stelle einen, mit Glasplatte bedeckten Cylinder senkrecht auf den Tisch, entzünde nach dem Wegziehen der Glasplatte das Gas mit einem Fidibus und gieße rasch Wasser ein, wobei man eine große, nicht leuchtende Flamme austreten sieht. Hält man einen anderen Cylinder verkehrt, so läßt sich mit ihm durch Einschieben eines an einem Draht befestigten brennenden Lichts derselbe Versuch ausführen, wie mit Wasserstoff (Fig. 467, S. 323). Das Gas entzündet sich an der unteren Öffnung des Cylinders, und das Licht verlöscht beim Hinaufschieben, zündet sich aber beim Herausziehen wieder an.

Sumpfgas und Sauerstoff bilden in dem Verhältnis von 1 : 2 Vol. ein explosives Gemenge. Man fülle einen etwa 15 cm hohen und 4 cm weiten Fußcylinder ganz mit Wasser und kehre ihn in der pneumatischen Wanne um. Dann lasse man $\frac{1}{3}$ Sumpfgas und $\frac{2}{3}$ Sauerstoff einsteigen, nehme den Cylinder bedeckt heraus, umhülle ihn mit einem Tuche und entzünde nach dem Wegziehen der Glasplatte das Gasgemenge, worauf eine starke Explosion erfolgt. — Um die Explosion mit Luft auszuführen, muß man 1 Vol. Sumpfgas mit 10 Vol. Luft mischen. Man nehme deshalb einen der größten Fußcylinder, gieße $\frac{1}{11}$ seines Inhalts Wasser hinein, bedecke ihn mit einer gut schließenden Glasplatte, kehre ihn dann in der pneumatischen Wanne um und fülle ihn mit Sumpfgas voll. Nach dem Heraus-



Fig. 861. Auffangen von Sumpfgas.

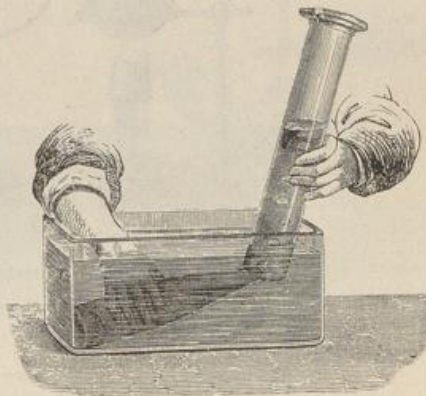


Fig. 862. Umfüllen von Sumpfgas.

heben aus dem Wasser kehrt man ihn, mit der Glasplatte bedeckt, einige Male um und entzündet dann das Gemenge. Die Explosion ist nur von einem sehr schwachen Knall begleitet.

In Chlor verbrennt Sumpfgas mit stark rufsender Flamme. Man kann hierzu denselben Apparat benutzen wie zur Verbrennung von Wasserstoff in Chlor (Fig. 597, S. 437). Das Sumpfgas muß zu diesem Zwecke in einem Gasometer aufgefangen werden. Nachdem der Kolben mit Chlor gefüllt und das aus einer umgebogenen Glasröhre ausströmende Sumpfgas entzündet ist, senkt man jene in den Cylinder. Die Flamme des Gases erscheint gelb gefärbt, und dicke Wolken von Ruß quellen aus der Öffnung. — Um ein explosives Gemenge von Chlor und Sumpfgas herzustellen, fülle man einen in warmem Wasser umgekehrten Fußcylinder

zu $\frac{1}{3}$ mit Sumpfgas und dann mit Chlor voll. Dies darf nicht im direkten Sonnenlicht, sondern nur im zerstreuten Tageslicht geschehen. Man bedecke hierauf den Cylinder unter Wasser mit einer aufgeschliffenen, gut schließenden Glasplatte, kehre ihn nach dem Herausheben um, damit das leichtere Sumpfgas sich besser mit dem Chlor mische und bewirke (unter dem Abzug) die Entzündung, wobei man eine stark rötlich gefärbte Flamme im Cylinder und das Aufsteigen einer hohen Rufswolke beobachtet.

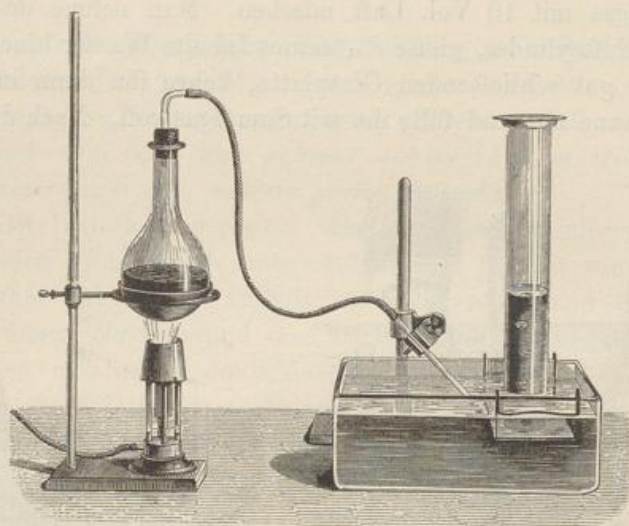


Fig. 863. Darstellung von Sumpfgas.

II. Ölbildendes Gas (oder Äthylen).

§ 256. Darstellung und Eigenschaften des ölbildenden Gases.

Konzentrierte Schwefelsäure, Alkohol, Sand. Ein Literkolben mit Gasableitungsrohr, eine große, tubulierte Glasglocke, mit durchbohrtem Korke verschlossen, welche eine mit Hahn versehene Röhre mit weiter Öffnung trägt, eine tiefe pneumatische Wanne oder ein hohes, mit Wasser gefülltes Blechgefäß. Ein Gasometer (Glockengasometer). Mehrere Fußcylinder.

a) Darstellung von Äthylen. Man gieße in einen Literkolben 50 ccm starken Alkohol und mische damit unter allmählichem Zusatz und gutem Umschütteln (wobei man das Gefäß durch Eintauchen vor allzustarkem Erwärmen schützt) 150 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu.

Dann schütte man trockenen, feinpulverigen Sand ein und mische denselben abermals unter Schütteln mit der Flüssigkeit, bis das Ganze einen dicken Brei bildet. Hierauf verschließe man den Kolben mit einem durchbohrten, mit Gasableitungsrohr versehenen Kork, setze ihn in ein Sandbad über einer Lampe und erwärme vorsichtig. Währenddessen fülle man eine tubulierte, mit Hahnrohr versehene Glasglocke in der pneumatischen Wanne ganz mit Wasser, indem man dieselbe bei geöffnetem Hahn ganz unter das Wasser taucht und dann den Hahn verschließt. Nachdem man annehmen kann, daß alle Luft aus dem Kolben vertrieben, fange man das sich entwickelnde Gas in der Glasglocke auf, bis diese ganz gefüllt

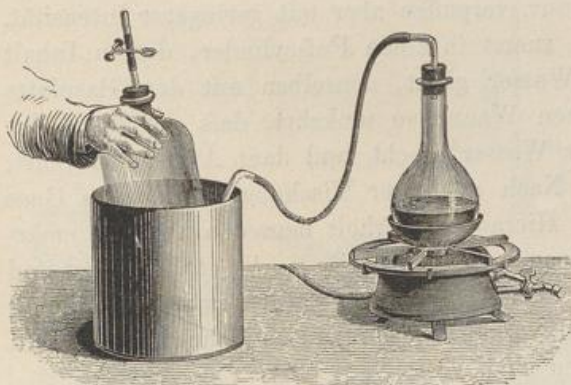


Fig. 864.
Darstellung von ölbildendem Gas.



Fig. 865. Verbrennung von ölbildendem Gas.

ist (Fig. 864). Die Erwärmung des Kolbens wird dann weiter fortgesetzt und das sich noch entwickelnde Gas in einem vorher zurechtgemachten Gasometer aufgefangen.

b) Verbrennung von Äthylen. Daß das Äthylen mit stark leuchtender Flamme brennt, zeigt man, indem man die damit gefüllte Glasglocke ganz unter Wasser taucht, einen brennenden Span über die Öffnung der Glasröhre hält und den Hahn öffnet (Fig. 865). Zur Vergleichung kann man den Versuch mit gewöhnlichem Leuchtgas wiederholen. Man fülle zu diesem Zwecke die Glocke durch Untertauchen wiederum ganz mit Wasser, verbinde das Ausströmungsrohr bei geschlossenem Hahn durch einen Kautschukschlauch mit der Gasleitung, öffne dann den Hahn und hebe die Glocke langsam aus dem Wasser, doch nicht so weit, daß Luft eindringt. Nachdem sie ganz gefüllt ist, wird der Hahn geschlossen, der Gasleitungsschlauch abgezogen und nun die Entzündung

wie vorher bewirkt. Die Glocke leert sich in viel kürzerer Zeit, und die Flamme ist weit weniger leuchtend.

c) Explosion mit Sauerstoff und Luft. Mit 3 Volumen Sauerstoff gemischt, bildet das Äthylengas ein explosives Gemenge. Man stelle dasselbe in einem Cylinder in der im vorigen Paragraph beschriebenen Weise her und führe den Versuch ganz so, wie dort beschrieben ist, aus. Einfacher geschieht es auf folgende Art: Man leite Äthylen (aus dem Gasometer) in einen einfachen BUNSEN'schen Brenner und entzünde es. Dann leite man mittels eines umgebogenen Rohrs Sauerstoff in eines der unteren Luftlöcher; die Flamme brennt anfangs ruhig weiter, sobald aber die Gasmischung in der Röhre explosiv geworden ist, erfolgt ein starker Knall. — Zur Herstellung eines explosiven Gemenges mit Luft sind 15 Volumen der letzteren auf 1 Volum Gas nötig, doch sind auch Gemenge mit weniger Luft schon explosiv, verpuffen aber mit geringerer Intensität. Man zeigt dies, indem man zuerst in einen Fußcylinder, dessen Inhalt man ausgemessen hat, $\frac{1}{15}$ Wasser gießt, denselben mit der Glasplatte bedeckt, in der pneumatischen Wanne so umkehrt, daß der Rand des Cylinders nur sehr wenig ins Wasser taucht, und dann Äthylen einführt, bis eine Blase heraustritt. Nach gehöriger Mischung der beiden Gase bewirkt man die Explosion. Hierauf wiederholt man den Versuch mehrmals, indem man größere Mengen Wasser, z. B. $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{10}$ etc. eingießt und im übrigen ebenso verfährt. Die Explosionen werden immer schwächer und hören bald auf, obwohl verhältnismäßig ansehnliche Mengen Luft in dem Gasgemische enthalten sind.

d) Die Verbrennung von Äthylen in Chlorgas kann mit demselben Apparat und in derselben Weise ausgeführt werden wie beim Sumpfgas.

III. Leuchtgas.

§ 257. Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen im kleinen.

Eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase (5) mit tubulierter Vorlage und daran befestigtem kurzen Gasausströmungsrohre. Steinkohle.

Steinkohle wird gröblich gepulvert und damit der Bauch einer Retorte zur Hälfte gefüllt, diese dann mit einer Vorlage verbunden und erhitzt (Fig. 866). Man beobachtet das Aufsteigen braungefärbter Dämpfe, welche sich zuerst in der Retorte, dann im Halse und zuletzt in der

Vorlage zu Teer verdichten, während das austretende Gas nach dem Anzünden mit ruhig leuchtender Flamme brennt. Man setze den Versuch bis zum Aufhören der Gasentwicklung fort und kühle währenddessen die Vorlage durch wiederholtes Aufgießen von Wasser. Nach dem Auseinandernehmen des Apparats gießt man den Teer in ein Becherglas und kann nun deutlich wahrnehmen, daß derselbe aus einem wässerigen und einem dicken öligen Bestandteile besteht.

Da bei der Besprechung der Leuchtgasfabrikation die Bestandteile des rohen Leuchtgases namhaft zu machen sind, wobei auf den Anteil hinzuweisen ist, den die nicht gasförmigen, aber flüchtigen Teerbestand-

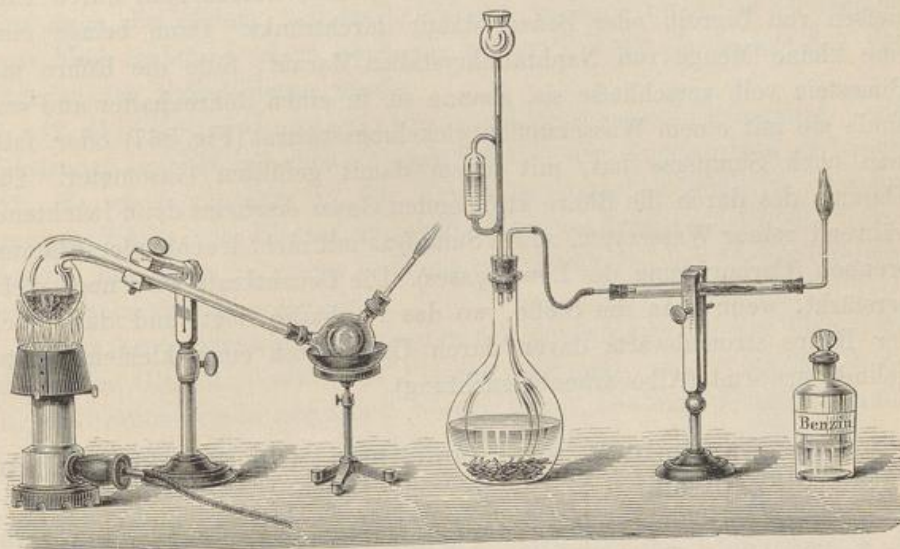


Fig. 866.

Trockene Destillation von Steinkohle.

Fig. 867.

Leuchtendmachen von Wasserstoff.

teile (Benzol, Naphtalin etc.) auf die Leuchtkraft des Gases ausüben, da ferner auf die Zersetzung schwerer Kohlenwasserstoffe durch starkes Überhitzen (Abscheidung von Retortenkohle unter Bildung schwach leuchtender, kohlenstoffarmer Gase) aufmerksam zu machen sein wird, so dürften folgende Versuche am Platze sein.

a) Zersetzung von Äthylen durch Wärme. Man leite durch eine enge böhmische Röhre, welche auf zwei Röhrenträgern liegt, aus einem Gasometer Äthylen in langsamem Strome und entzünde dasselbe am Austritt der Röhre, welche zu diesem Zwecke durch einen mit engem Glasrohr versehenen Kork verschlossen ist. Dann bringe man die Röhre durch Anzünden der Röhrenheizlampe zu möglichst starkem Glühen. Während die Flamme an Leuchtkraft abnimmt, beobachtet man im Innern

der Röhre eine Abscheidung von festem Kohlenstoff. — VAN HASSELT* empfiehlt, die Zersetzung des Äthylens in folgender Weise zu bewirken. Ein Platinblech wird über einem Glasstabe zu einer Röhre zusammengerollt und die beiden Enden derselben in eine gut passende Glasröhre etwa 1 cm tief hineingesteckt. Die eine der letzteren ist ausgezogen und dient als Brenner. Man leitet Äthylen hindurch und zündet es an. Dann erhitzt man mit einer Gebläselampe das Platinrohr, worauf sich Kohlenstoff abscheidet.

b) Leuchtendmachung nicht leuchtender Flammen. Eine etwa 30 cm lange Glasröhre, mit durchbohrten Korken zu verschließen, wird zu $\frac{3}{4}$ mit groben Bimssteinstücken gefüllt, welche man durch Eingießen von Ligroin oder Benzol damit durchtränkt. Dann bringe man eine kleine Menge von Naphtalinkristallen darauf, fülle die Röhre mit Bimsstein voll, verschließe sie, spanne sie in einen Röhrenhalter und verbinde sie mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat (Fig. 867) oder, falls man noch Sumpfgas hat, mit einem damit gefüllten Gasometer. Die Flamme des durch die Röhre strömenden Gases erscheint dann leuchtend, während reiner Wasserstoff, sowie Sumpfgas mit nicht leuchtender Flamme brennen (Carburierung des Leuchtgases). Die Leuchtkraft wird noch mehr verstärkt, wenn man die Stelle, wo das Naphtalin liegt, und das Stück der Röhre stromabwärts davon durch Unterhalten einer kleinen Lampe gelinde erwärmt (Albocarbonbeleuchtung).

§ 258. Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen im großen.

Der in Figur 868 und 869 (auf S. 760 und 761) abgebildete Apparat ist bestimmt, den Prozeß der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, wie er im großen zur Ausführung gelangt, in allen seinen Teilen und im Zusammenhang derselben untereinander darzustellen. Die hierzu benutzten Apparate weichen zwar bezüglich ihrer äußeren Gestalt von den in der Technik gebräuchlichen zum Teil ab, funktionieren aber in derselben Weise und liefern dieselben Zwischenprodukte wie dort.

1. Der Retortenofen der Gasfabrik ist durch einen eisernen Topf vertreten, dessen mittels eines Bügels festzuschraubender Deckel mit einem Sicherheitsventil und einem langen, umgebogenen, eisernen Gasableitungsrohr versehen ist. Der Topf ist groß genug, um 1 kg Steinkohlen, welche man zu einem gröblichen Pulver zerstößt, zu fassen. Der Deckel ist sorgfältig aufgeschliffen und ermöglicht einen dichten Verschluss. Die Erhitzung geschieht durch eine der kräftigsten Lampen,

* *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 495.

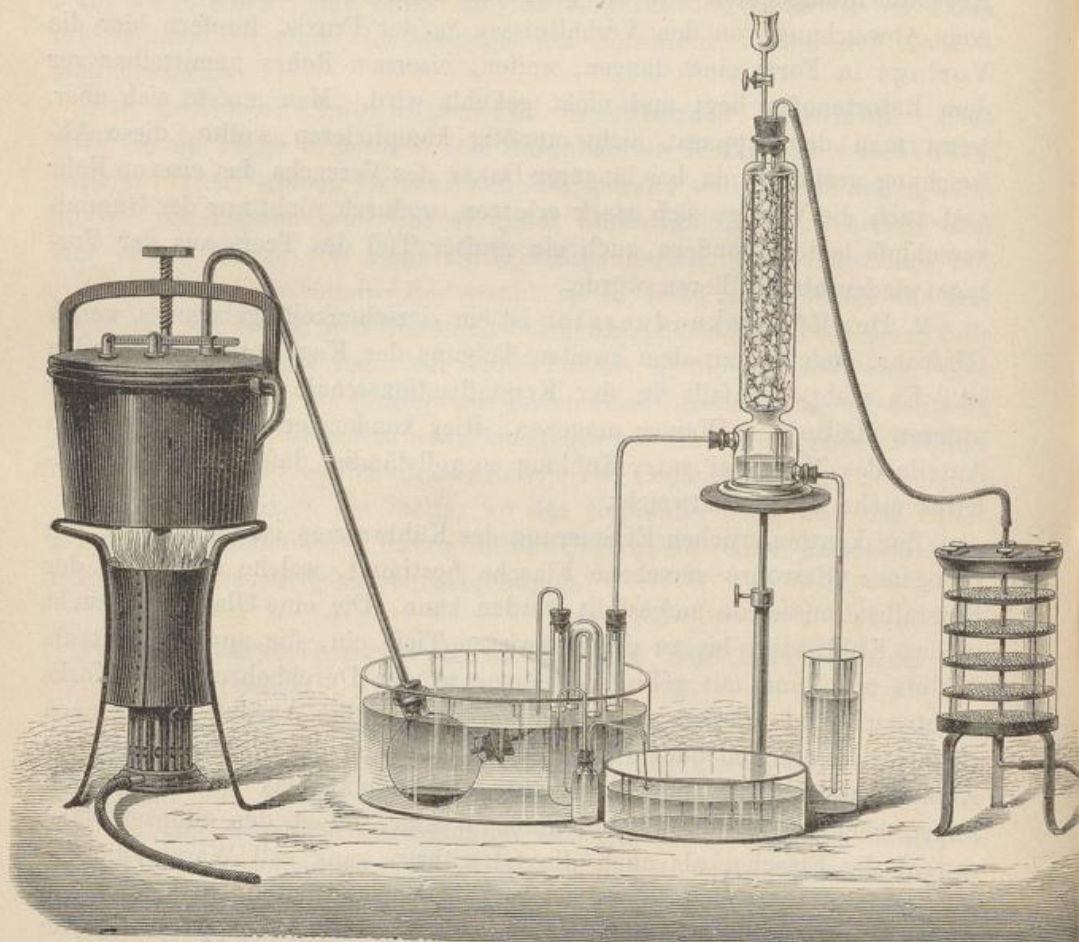
deren Flamme so groß gemacht werden kann, daß sie den ganzen Boden des Topfs umspült. Das eiserne Gasableitungsrohr mündet in eine doppelt tubulierte Kugelvorlage und ist durch einen durchbohrten Gummistöpsel luftdicht darin befestigt. In dieser sammelt sich der größte Teil des Teers und des Ammoniakwassers. Sie liegt in einer der größten Krystallisationsschalen und ist ganz von Kühlwasser umgeben. Dies ist eine Abweichung von den Verhältnissen in der Praxis, insofern hier die Vorlage in Form eines langen, weiten, eisernen Rohrs unmittelbar vor dem Retortenofen liegt und nicht gekühlt wird. Man mußte sich aber, wenn man den Apparat nicht unnötig komplizieren wollte, diese Abweichung gestatten, da bei längerer Dauer des Versuchs das eiserne Rohr und auch die Vorlage sich stark erhitzen, wodurch nicht nur der Gummiverschluß leiden, sondern auch ein großer Teil des Teers aus der Vorlage wieder abdestillieren würde.

2. Der Röhrenkondensator ist ein vierschenkelig gebogenes, weites Glasrohr, welches mit dem zweiten Tubulus der Kugelvorlage verbunden ist. Es steht ebenfalls in der Krystallisationsschale und ist in seiner unteren Hälfte von Wasser umgeben. Hier kondensieren sich die letzten Anteile des Teers bei guter Kühlung so vollständig, daß nichts Verdichtbares mehr daraus entweicht.

Zur kontinuierlichen Erneuerung des Kühlwassers ist eine kleine, mit gebogener Glasröhre versehene Flasche bestimmt, welche außerhalb der Krystallisationsschale aufgestellt werden kann. Die eine Glasröhre taucht in das Kühlwasser bis zu einer gewissen Tiefe ein, die andere dient als Abfluß und kann mit gelinder Reibung in der Durchbohrung des Korks leicht auf- und abwärts geschoben werden, um die Ausflußöffnung nach Belieben zu erhöhen oder zu vertiefen. Nachdem das Kühlwasser in die Krystallisationsschale eingegossen ist, taucht man das Fläschchen mit seinen beiden Glasröhren ganz unter Wasser, öffnet den Stöpsel, läßt sowohl die Flasche, als auch die Glasröhren ganz voll Wasser fließen, setzt unter Wasser den Stöpsel wieder auf, verschließt die beiden offenen Enden der Glasröhren mit dem Daumen und setzt den Apparat so, wie die Figur zeigt, neben die Kühschale, so daß das eine Glasrohr in das Kühlwasser eintaucht. Befindet sich die äußere Abflußöffnung des anderen Rohrs unterhalb des Wasserspiegels in der Schale, so wirkt der Apparat als Heber und läßt so lange Wasser aus der Schale fließen, bis die Abflußöffnung im Niveau steht. (Da der Abfluß nicht ohne Reibung des Wassers an den Glaswänden erfolgt, so hört er in der That schon auf, wenn der Wasserspiegel noch ein oder mehrere Centimeter höher steht, als die Ausflußöffnung; durch Auf- und Abwärtsschieben der Abflußröhre im Korke kann man dies nach Belieben regulieren.) Durch

eine andere Glasröhre, welche man mit der Wasserleitung oder einem höher stehenden (in der Figur nicht abgebildeten) Wasserreservoir verbindet, leitet man kaltes Wasser bis auf den Boden der Kühlflasche.

3. Der Coaksreiniger oder Scrubber, in der Praxis ein mit Coaksstücken gefüllter Turm, wird bei diesem Apparat durch einen ge-



Retortenofen.

Vorlage und Kondensator.

Scrubber.

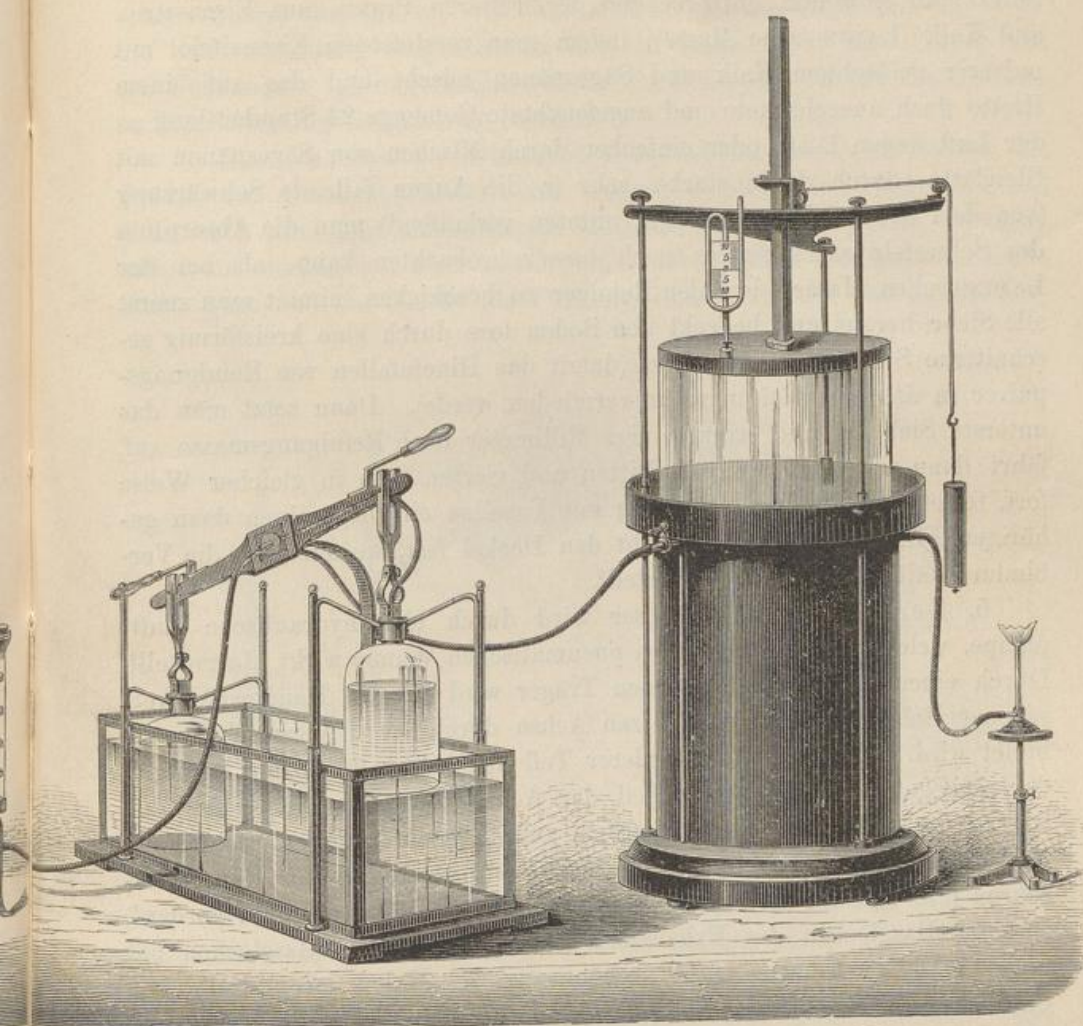
Trockenreiniger

Fig. 868.

Darstellung von Stei

wöhnlichen gläsernen Absorptionsturm gebildet, dessen unterer Teil zwei Tubulaturen hat, von denen die eine etwas höher steht, als die andere. Der obere lange Teil ist mit Bimssteinstücken gefüllt, ein doppelt durchbohrter Kork verschließt die obere Öffnung und trägt einen Hahntrichter und ein umgebogenes Gasableitungsrohr, beide dicht unter dem Korke endigend. Die Verbindung mit dem Röhrenkondensator erfolgt durch die

obere Tubulatur, während aus der unteren ein Abflußrohr senkrecht nach unten führt. Die Länge des letzteren muß größer sein, als die Höhe der Glocken des Exhaustors (siehe unter 5).



Exhaustor.

Gasometer und Brenner.

Steinkohlengas.

Fig. 869.

4. Der Trockenreiniger. Ein weiter Glascylinder, im Innern mit vier übereinander liegenden horizontalen Drahtsieben und oben mit einer Fassung versehen, mittels der man einen Deckel luftdicht aufschrauben kann. Durch letzteren geht ein kurzes senkrecht Roh, welches mittels eines Kautschukschlauchs mit dem Gasableitungsrohr des Scrubbers verbunden ist, und im Boden ist ein zweites rechtwinklig

umgebogenes Gasableitungsrohr eingesetzt. Die Siebböden können einzeln herausgenommen werden, indem jeder derselben drei kurze FüÙe und in der Mitte oben einen Draht als Handgriff hat. Die Reinigungsmasse bereitet man entweder, entsprechend der früheren Praxis, aus Eisenvitriol und Kalk (LAMING'sche Masse), indem man zerstoßenen Eisenvitriol mit pulverig gelöschtem Kalk und Sägespänen mischt und das auf einem Brette flach ausgebreitete und angefeuchtete Gemenge 24 Stunden lang an der Luft liegen läßt: oder einfacher durch Mischen von Sägespänen mit Bleiglätte, durch deren starke, sehr in die Augen fallende Schwärzung (von dem oberen Sieb nach dem unteren verlaufend) man die Absorption des Schwefelwasserstoffgases noch besser beobachten kann, als bei der LAMING'schen Masse. Um den Reiniger zu beschicken, nimmt man zuerst alle Siebe heraus und bedeckt den Boden lose durch eine kreisförmig geschnittene Scheibe Filtrierpapier (damit das Hineinfallen von Reinigungspulver in das Gasableitungsrohr vermieden werde). Dann setzt man das unterste Sieb ein und streut einige Millimeter hoch Reinigungsmasse auf, fährt dann mit dem zweiten, dritten und vierten Sieb in gleicher Weise fort, fettet den Rand der Fassung mit Vaseline ein, legt einen dazu gehörigen Filzring auf und schraubt den Deckel fest, worauf man die Verbindung mit dem Scrubber herstellt.

5. Der Exhaustor. Dieser wird durch eine hydraulische Luftpumpe, welche in einer gläsernen pneumatischen Wanne wirkt, dargestellt. Durch einen gekrümmten eisernen Träger wird ein mit Handgriffen versehener Balancier getragen, dessen Achse durch einen Vierweghahn gebildet wird. Der eine Weg (vorderer Teil der Achse) führt zum Reiniger, der entgegengesetzte (hinterer Teil der Achse) zum Gasometer. An den Armen des Balanciers sind außerdem zwei Röhren befestigt, welche die beiden anderen Wege bilden und durch Vermittelung zweier Kautschukröhren (die eine ist in der Abbildung leider nicht mit gezeichnet worden!) zu den Glasglocken des Exhaustors führen. Jede der Glasglocken hat ungefähr $1\frac{1}{2}$ l Inhalt. Die Durchbohrung des Hahns ist nun derartig bewirkt, daß bei schiefer Stellung des Balanciers die obere Glocke mit dem Reinigungsapparat und die untere mit dem Gasometer in Verbindung steht. Bei der in der Figur gezeichneten Stellung ist es also die Glocke auf der rechten (vorderen) Seite, in welche das Gas aus dem Reinigungsapparat eingesaugt wird, während aus der linken (hinteren) durch den Druck des Wassers das Gas in den Gasometer getrieben wird. Giebt man dem Balancier die umgekehrte Stellung, so daß die hintere Glocke aufgezogen und die vordere niedergedrückt wird, so ist infolge der hierdurch bewirkten Umstellung des Hahns auch die Verbindung der beiden Glocken umgekehrt, d. h. das Gas strömt nun in die hintere Glasglocke

und wird aus der vorderen herausgepreßt. Jede Glocke hat zwei seitliche Führungen durch Metallhülsen, welche sich über Messingstangen schieben, und außerdem ist an der einen Führung eine mit Feder versehene Sperre angebracht, welche, nachdem der Balancier die eine oder die andere Stellung eingenommen hat, in einen oben, bezw. unten auf der Führungsstange angebrachten Zahn einschnappt, wodurch die Glocken in ihrer Stellung festgehalten werden.

6. Der Gasometer. Dieser ist entsprechend den Verhältnissen der Praxis ein Glockengasometer mit Gegengewicht. Die Glocke ist aus Glas, oben mit dicht aufge kittetem Metalldeckel, aus der Mitte desselben steigt ein vierkantiger Messingstab auf, welcher durch eine gut adjustierte Hülse geht und der Glocke als Führung dient. Auf der Stange ist über-

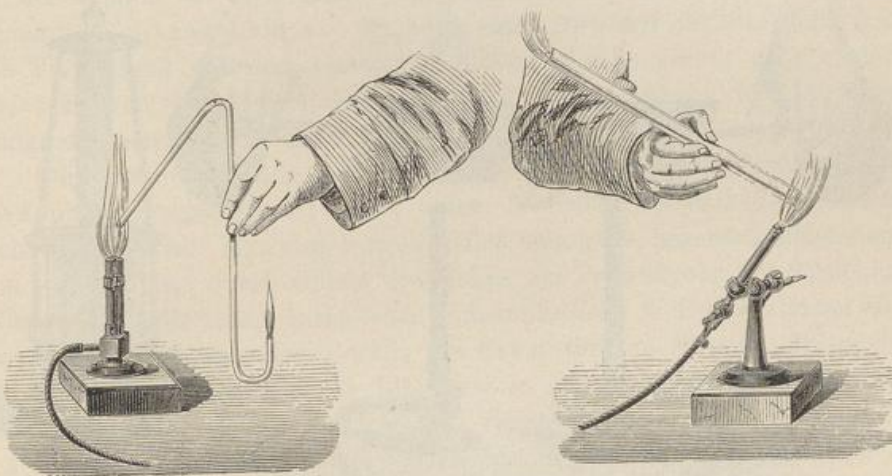


Fig. 870. Innerer Zustand der Flamme. Fig. 871.

dies eine Teilung angebracht, an welcher man die Anzahl der in den Gasometer eingetretenen Liter Gas direkt ablesen kann. Ferner befindet sich ein kleines Wassermanometer auf dem Deckel der Glocke, welches den inneren Druck des Gases anzeigt. Durch Auflegen scheibenförmiger, 5 mm dicker, an der einen Seite ausgeschnittener Bleiplatten auf das cylindrische Gegengewicht der Glocke kann man den Druck regulieren, wenn das Gewicht der Glocke durch Aufsteigen aus dem Wasser zunimmt. Der zweite Hahn des Gasometers ist mittels eines Kautschuk-schlauchs mit einem Gasbrenner verbunden.

Soll die Gasbereitung in Gang gesetzt werden, so schüttet man zuerst in den eisernen Topf eine abgewogene Menge fetter Steinkohlen, schraubt den Deckel fest zu und stellt die Verbindung mit der Vorlage, dem Röhrenkondensator und dem Scrubber her, hierauf gießt man Kühlwasser

in die Schale, stellt das Überlauffläschchen an seinen Ort, gießt Wasser in den Hahntrichter des Scrubbers und stellt ein mit Wasser gefülltes Cylinderglas unter das Ablaufrohr des letzteren. Dann öffnet man den Hahn des Trichters und läßt so viel Wasser durch den Scrubber laufen, bis dasselbe die Höhe des Ablaufrohrs erreicht hat und aus demselben abfließt, worauf man den Hahn wiederum schließt. Nun steckt man den Schlauch, welcher vom Scrubber zum Trockenreiniger führt, auf das Gasableitungsrohr des ersteren, saugt Luft aus den vier miteinander verbundenen Apparaten, bis das Wasser etwa bis zu dem Knie des Ablaufrohrs gestiegen ist, und schließt den Schlauch mittels eines vorher über-

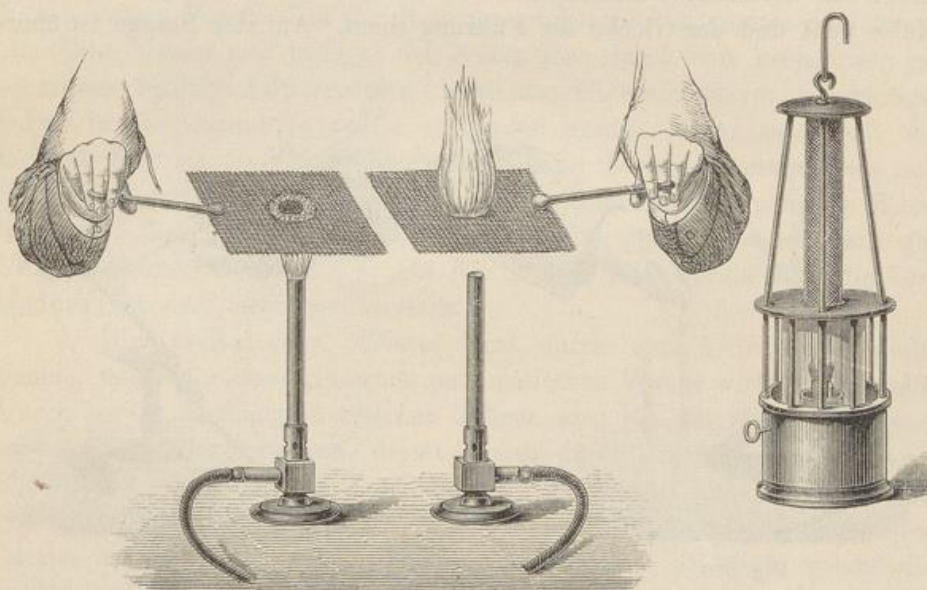


Fig. 872.

Abschneidung der Flamme durch Drahtnetz.

Fig. 873.

Fig. 874.

Sicherheitslampe.

geschobenen Quetschhahns. So läßt man den Apparat einige Zeit stehen und beobachtet an dem Stande des Wassers des Ablaufrohrs, ob alle Verschlüsse dicht sind. Ist dies der Fall, so wird der in der oben unter 4. beschriebenen Weise vorgerichtete Trockenreiniger verbunden und auch dieser durch Saugen an seinem Ableitungsrohr auf Dichtheit seines Verschlusses geprüft. Dann verbindet man den Exhaustor in der durch die Figur erläuterten Weise mit dem Reiniger, gießt die Wanne so weit voll Wasser, daß die tief stehende Glocke davon ganz bedeckt wird, und bringt, nachdem sich diese mit Wasser gefüllt hat, den Balancier in die umgekehrte Stellung, wodurch in allen mit dem Exhaustor verbundenen Apparaten ein verminderter Luftdruck hergestellt wird, in folgedessen das

Wasser in dem Ablaufrohr des Scrubbers steigt. Zeigt sich auch jetzt nach einigem Warten keine Änderung in dem Stande des Wassers in der Röhre, so kann man mit dem Heizen des Topfes beginnen.

Man giebt anfangs nur schwaches Feuer und verstärkt es erst allmählich. Bald machen sich teerige Dämpfe in der Vorlage sichtbar, welche sich kondensieren, und das Wasser in der aufgezogenen Glocke sinkt allmählich. Nachdem sich diese nahezu mit Gas gefüllt hat, bringt man den Balancier des Exhaustors in die umgekehrte Stellung, worauf sich die zweite Glocke mit Wasser füllt, während aus dem Schlauch, welcher nach dem Gasometer zu führen bestimmt ist, Luft entströmt. Diese fängt man noch nicht auf. Nachdem aber mehrere Glocken Gas entwickelt worden sind, nimmt man eine Probe davon in einem Cylinder über Wasser (gleich in der Wanne des Exhaustors) und prüft durch Entzünden, ob das Gas genügend frei von Luft ist. Nachdem auch dies erreicht ist, stellt man die Verbindung mit dem Gasometer (dessen Glocke vorher ganz niedergedrückt war) her, öffnet den vorderen Zuströmungshahn und läßt den hinteren einstweilen geschlossen.

Die Gasentwicklung nimmt nun ihren regelmässigen Fortgang und wird unter Steigerung der Hitze immer lebhafter, so daß die Glocken sich rasch füllen. Man hat hierbei nichts weiter zu beachten, als erstens von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Hahns am Trichterrohr des Scrubbers Wasser über die darin enthaltenen Bimssteinstücke fließen zu lassen und zweitens die Stellung der Glocken des Exhaustors im richtigen Zeitpunkt zu wechseln. Nachdem einige Liter Gas in dem Gasometer angesammelt sind, kann man den Ausströmungshahn desselben durch einen Kautschukschlauch mit einem Gasbrenner verbinden und das ausströmende Gas hier anzünden. Hierbei lassen sich zugleich Beobachtungen über die Gestalt und Gröfse der Flammen aus verschiedenen Brennern, sowie über den Einfluß des Drucks auf die Natur der Flamme verbinden. Man hat zu diesem Zwecke ein Sortiment aller möglichen Brenner in Vorrat, sie passen alle in ein und dasselbe Standrohr und lassen sich deshalb leicht auswechseln. Den Druck des Gases kann man bei mittlerer Stellung der Gasometerglocke durch Auflegen und Abnehmen von Gewichten zwischen 1 und 10 cm variieren.

§ 259. Einige Versuche über die Natur der Flamme.

- a) *Eine zweimal gebogene, im Innern 4—5 mm weite Glasröhre (Fig. 870), ein weiteres, beiderseits offenes Glasrohr. Ein Dreibrenner, eine Gebläselampe.*
- b) *Ein Drahtnetz, eine Sicherheitslampe, ein hohes, weites Cylinder-glas mit Holzdeckel. Äther.*

a) Innerer Zustand der Flamme. Daß das Innere der Leuchtgasflamme noch unverbrannte Gase enthält, läßt sich in der durch Figur 870 erläuterten Weise zeigen. Obgleich das dem BUNSEN'schen Brenner entsteigende Gas bereits mit Luft gemischt ist, gelangt es doch im Innern nicht zur vollkommenen Verbrennung, sondern erst nachdem es von außen her auch noch mit genügenden Luftmengen in Berührung kommt. Sogar in der Flamme der Gebläselampe bleibt ein Teil des Gases unverbrannt, was sich aus dem in Figur 871 dargestellten Versuche ergibt.

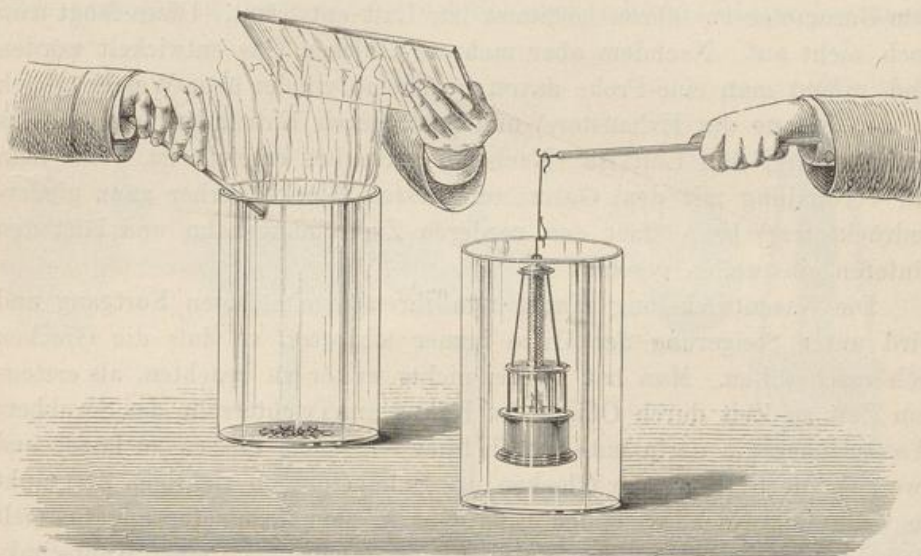


Fig. 875. Explosive Verbrennung in Ätherdampf.

Fig. 876. Sicherheitslampe in Ätherdampf.

Das Vorhandensein brennbarer Gase im dunkeln Kern einer Kerzenflamme wird nach BRANDSTÄTTER* folgendermaßen gezeigt. Man verbindet zwei gleichgroße Spitzballons (wie Scheidetrichter gestaltet) mit ihren unteren Spitzen mittelst eines Kautschukschlauchs. Das Ganze ist an einem Stative so befestigt, daß die Ballons wie an einem Wagebalken gehoben und gesenkt werden können. Man füllt den tiefer gestellten Ballon mit Wasser, treibt dieses dann durch Heben desselben in den anderen Ballon bis in den Tubus desselben, welchen man mittelst eines Stöpsels, durch den eine Glasröhre geführt ist, verschließt. Jetzt wird durch einen über den Kautschukschlauch geschobenen Quetschhahn die Verbindung der beiden Ballons unterbrochen, so daß ein Zusammenfließen

* *Zeitschr. für physikal. und chem. Unterr.*, Bd. 9, S. 171. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, II, S. 410.

des Wassers verhindert ist. Dann führt man die Spitze der Glasröhre in den dunkeln Kern einer Kerzenflamme ein und öffnet den Quetschhahn vorsichtig, so daß das Wasser in den unten befindlichen Spitzballon abfließt und die Gase in den oberen eingesogen werden. Ist dieser Ballon dann ganz gefüllt, so läßt man durch Heben des anderen Ballons die Gase wieder austreten und kann sie dann am Ausströmungsende entzünden, wo sie mit helleuchtender Flamme brennen.

b) Abkühlende Wirkung fein geflochtener Drahtnetze. Durch ein fein geflochtenes Drahtnetz, welches man mitten in eine Flamme hält, schlägt diese nicht durch, solange das Metall nicht stark glühend ist. Die Gase entweichen unverbrannt (Fig. 872). Läßt man in umgekehrter Weise das Gas unentzündet aus einem Brenner durch ein Drahtnetz strömen und entzündet es oberhalb des letzteren, so schlägt die Flamme nicht zum Brennerrohr hindurch (Fig. 873). Bekanntlich beruht hierauf die schützende Wirkung der DAVY'schen Sicherheitslampe (Fig. 874), welche sich durch einen in Figur 875 und 876 abgebildeten Versuch vorführen läßt. Man gieße in einen hohen und weiten Glascylinder einige Kubikcentimeter Äther, bedecke denselben mit einer Glasplatte und schwenke ihn mehrmals um, dann zeige man nach Abziehen der Glasplatte durch Entzündung das Vorhandensein eines explosiven Gasgemenges und lösche die Flamme durch Aufdecken eines Holz- oder Pappdeckels. Man blase hierauf den Cylinder mittels eines Blasebalgs gut aus, stelle durch abermaliges Eingießen von Äther und Umschwenken wieder eine explosive Mischung her und senke eine zuvor angezündete Sicherheitslampe ein. Nach kurzer Zeit wird im Innern der Lampe eine Explosion erfolgen, wodurch diese verlöscht, ohne daß sich die Entzündung auf das im Cylinder enthaltene Gasgemenge fortpflanzt.

IV. Siliciumwasserstoff.

§ 260. Darstellung und Eigenschaften des Siliciumwasserstoffs.

Siliciummagnesium. Eine dreihalsige Woulfe'sche Flasche (500 ccm), in der mittleren Öffnung ein Hahntrichter, in einer seitlichen ein 5 mm weites, dicht unter dem Korke endigendes, außen schräg umgebogenes Gasableitungsrohr, in der anderen seitlichen Öffnung ein bis auf den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr. Ein Wasserstoffentwicklungsapparat. Eine Krystallisationsschale.

Zur Darstellung von Siliciummagnesium stellt man ein Gemenge von 40 Teilen geschmolzenem und geriebenem Chlormagnesium, 45 Teilen scharf getrocknetem Kieselfluornatrium und 10 Teilen verknistertem Kochsalz her, indem man das Ganze in einer Reibschale fein zerreibt und sorgfältig mischt, dann bringe man in einem Glühofen einen hessischen Tiegel zum starken Glühen, schneide rasch 20 Teile Natrium in kleine Stücke, schüttele diese mit dem obigen Gemenge gut zusammen und trage das Ganze in den Tiegel ein, worauf man ihn sofort bedeckt und die Erhitzung fortsetzt. Unter prasselndem Geräusch findet die Reduktion des Magnesiums und Siliciums statt, welche sich zum Teil miteinander verbinden. Nach dem Abkühlen erhält man eine grauschwarze Masse, welche von schwarzen Blättchen und Kügelchen durchsetzt ist. Sie dient, nachdem sie gröblich zerstoßen ist, zur Bereitung des Siliciumwasserstoffgases. Man bringe sie zu diesem Behufe in die oben erwähnte dreihalsige Flasche, giefse dieselbe zur Hälfte voll Wasser, verschließe alle drei Korke, verbinde das Gasableitungsrohr mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat und lasse das Gaseinleitungsrohr aus der dreihalsigen Flasche in eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale tauchen. Dann giefse man etwas Wasser in den Hahntrichter, lasse dasselbe durch Öffnen des Hahns in der Weise herabfließen, daß die Luft aus dem Trichterrohr verdrängt wird, schließe den Hahn und treibe alle Luft durch Wasserstoff aus dem ganzen Apparate aus. Nachdem dies geschehen ist, fülle man den Trichter mit konzentrierter Salzsäure und lasse selbige durch vorsichtiges Öffnen des Hahns in das Entwicklungsgefäß einströmen, doch mit der Vorsicht, daß keine Luft mit eindringt. Die Entwicklung des Gases beginnt sogleich, und nach einiger Zeit entzünden sich die aus dem Sperrwasser ausgetretenen Blasen von selbst unter Bildung von weißen Rauchringen. Man setze das Nachgießen von Salzsäure so lange fort, bis alles Siliciummagnesium zersetzt ist. (Abbildung siehe auf der Tafel am Ende des Werks, Figur 8.) Der zur Ausführung des Versuchs noch notwendige Wasserstoffentwicklungsapparat ist in der Figur der Raumersparnis halber weggeblieben.

V. Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper.

§ 261. In neuester Zeit hat LEPSIUS* einen Apparat in die Experimentalchemie eingeführt, welcher sehr vielfacher Anwendungen fähig ist, aber zu seinem Gebrauch allerdings den Strom einer kräftigen Dynamomaschine verlangt. Der Apparat (Fig. 877) besteht aus einem Glasrohr von 40 mm Durchmesser und 300 mm Länge, welches oben mit einem gut schließenden Glashahn, unten mit einem Ablaufhahn, und an der entgegengesetzten Seite mit einem nach aufwärts gerichteten, oben in eine Kugel endigenden Glasrohr versehen ist. Es ruht in einer passend geformten, innen mit Tuch ausgefütterten Messinghülse auf einem etwa 250 mm hohen eisernen Fuß. Etwa 40 mm unterhalb des Hahns sind zwei seitliche Ansätze von 15 mm Länge und 15 mm Durchmesser angeschmolzen. Diese werden durch gut schließende Gummistöpsel verschlossen, welche zwei dünne cylindrische Stäbchen von Retortenkohle tragen. Die Einrichtung ist so getroffen, daß bei richtigem Einsetzen der Stöpsel die Kohlenstäbchen etwa 10 mm aneinander vorbei geschoben werden können und dann einen seitlichen Abstand von 1—2 mm zwischen sich lassen.

Bei dem Gebrauch wird nach Schließung eines kräftigen Stroms von 30—50 Volt zwischen den Kohlenstäbchen durch vorübergehendes Zusammendrücken derselben der elektrische Lichtbogen erzeugt, wobei die Kohle der Stäbchen selbst unter Bildung von Kohlensäure, bezw. Kohlenoxyd teilweise verbrennt und die chemische Energie des elektrischen Bogens zur Wirkung gelangt. Man füllt das Zersetzungsrohr bis zur äußersten Spitze mit Quecksilber, stülpt über letztere einen Gummischlauch und saugt durch diesen das Gas, mit welchem die Versuche ausgeführt werden sollen, ein.

Verfügt man über reichlichere Mittel, welche die Anwendung einer Quecksilberwanne mit Senkrohr (S. 46) gestatten, so ist die in Figur 878 dargestellte Anordnung (nach LEPSIUS) zu empfehlen. Die Quecksilberwanne steht für gewöhnlich unter der Platte des Experimentiertisches und kann durch eine starke Stahlschraube mittels zweier Kronräder durch eine Kurbel auf- und abbewegt werden. Beim Gebrauch wird der über der Wanne befindliche Teil des Tischblattes durch ein Quecksilber-

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 23, S. 1418, 1637 und 1642. — *Chem. Centr.-Blatt* 1890, II, S. 131, 194 und 195.

ARENDE, Technik. 3. Aufl.

brett mit entsprechendem Ausschnitt für die Wanne ersetzt und letztere in die richtige Höhe gebracht. Alles übrige ist aus der Abbildung ersichtlich.

Um die Anwendung einer Quecksilberwanne mit Senkrohr auch bei der von mir empfohlenen Einrichtung des Experimentiertisches zu ermöglichen, bleibt die Vorrichtung zum Auf- und Abschrauben weg, und die Wanne findet auf dem Quecksilberbrett über der pneumatischen Wanne ihren Platz (wie oben S. 46 beschrieben ist). Das Quecksilberbrett erhält dann in der Mitte ein Loch, durch welches das Senkrohr geht. Dieses

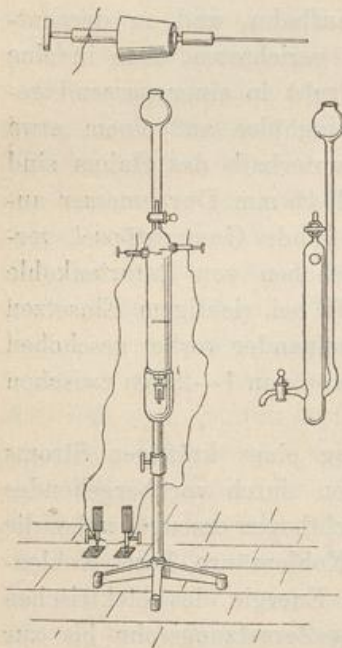


Fig. 877.

Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper.

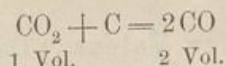
Loch wird, wenn das Brett ohne Wanne benutzt werden soll, mit einem gut schließenden Korkstöpsel verschlossen, auf welchen oben eine Scheibe aus Hartgummi aufgeklebt ist, die das Loch genau schließt. Das Quecksilberbrett hat ferner auf seinem Rande eingesenkt ein festes Schraubengewinde (für gewöhnlich ebenfalls durch ein Schraube mit glattem Kopf verschließbar), in welches eine Eisenstange von 1,5 m Höhe und 15 mm Dicke eingeschraubt werden kann. Mittels einer Doppelmuffe (Doppelnufs) kann auf dem Stativ eine starke Gabel aus Metall festgeschraubt werden, welche zwischen ihren Zinken ein leicht bewegliches Messingrad trägt. Über dieses läuft eine starke Schnur mit einem Doppelhaken aus Stahl, welcher zum Tragen der Messröhren etc. dient. Mittels der Doppelnufs läßt sich der vordere Rand des Rads mit Leichtigkeit genau senkrecht über dem Senkrohr einstellen, worauf die Schnur durch eine starke Klemmschraube fixiert wird. Endlich kann mittels einer leicht beweglichen Hülse ein Zeiger auf der Stange auf- und abgeschoben werden, welcher das Ablesen des Quecksilberstands auf einer Skala ermöglicht.

Das oben beschriebene gläserne Zersetzungsröhr (Fig. 877) erhält, wenn es für eine solche Wanne mit Senkrohr benutzt werden soll, die in Figur 878 dargestellte Form. Es behält dieselbe Größe, aber der Ablaufshahn fällt fort, und an Stelle des Steigrohrs tritt ein 50 cm langes und 15 mm weites Glasrohr. Der obere Hahn ist gut eingeschliffen, und, damit die Gummidichtungen in den Seitenröhren gut schließen, wird vor

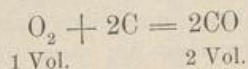
Eindrehung der Kohlenelektroden die innere Glaswandung mit etwas schnell trocknendem dünnen Spirituslack bestrichen.

Mit Hilfe des in Figur 877 abgebildeten Zersetzungsrohrs lassen sich folgende Versuche in kurzer Zeit ausführen:

a) Volumetrische Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd. Man saugt etwa 90—100 ccm gut getrocknete Kohlensäure ein*, stellt durch Öffnung des Ablaufhahns bezw. Nachgießen von Quecksilber das Niveau in beiden Röhren her und markiert den Stand des Quecksilbers durch einen umgelegten Papierstreifen. — Nach Schließung des Stroms tritt unter blendendem Licht die Zersetzung (Dissoziation) der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff ein, wobei sich eine beträchtliche Volumvergrößerung durch rasches Aufsteigen des Quecksilbers im Steigrohr beobachten läßt. Durch den freigewordenen Sauerstoff wird die glühende Kohle sogleich zu einem zweiten Volum Kohlenoxyd verbrannt, und nach Vollendung des Versuchs, Abkühlung des Rohrs und Gleichstellung des Niveaus ergibt sich die Vermehrung des ursprünglichen Volums auf das Doppelte:



b) Volumetrische Umwandlung von Sauerstoff in Kohlenoxyd. Der Apparat wird mit etwa 100 ccm gut getrocknetem Sauerstoff gefüllt und der Lichtbogen erzeugt. Es tritt eine stetige Volumvermehrung ein, indem die Kohle mit lebhaftem Glanz im Sauerstoff verbrennt, und das Resultat ist die Verdoppelung des Volumens nach der Gleichung:

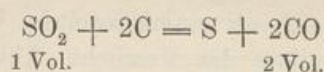


Bei diesem wie bei dem vorigen Versuch kann man das Vorhandensein von Kohlenoxyd leicht dadurch demonstrieren, daß man das Gas nach Öffnung des oberen Hahns aus der Röhre austreibt und entzündet,

* Beim Einsaugen der Gase beachte man folgendes: Zuerst fülle man das Zersetzungsrohr vollständig mit Quecksilber, und zwar bis über den Hahn und bis an die oberste Öffnung der Glasröhre. Dann schliesse man den Hahn und lasse (bei Anwendung einer Röhre mit Fufs) das Quecksilber aus dem Steigrohr durch den untersten Hahn abfließen, damit im Rohre verminderter Druck vorhanden sei. Inzwischen wurde das betreffende Gas längere Zeit entwickelt und durch einen offenen Kautschukschlauch abgeleitet, welcher in der Luftabfuhrungsröhre des Experimentiertisches hängt. Glaubt man, daß das betreffende Gas völlig frei von Luft ist, so schiebt man, ruhig und sicher, das Ende des Kautschukschlauchs über die oberste Öffnung, bis zu welcher das Quecksilber reicht, und öffnet den Hahn so lange, bis die gewünschte Menge Gas eingesogen ist.

wobei es mit einer prachtvollen blauen, mehrere Decimeter hohen Flamme brennt.*

c) Volumetrische Umwandlung von schwefliger Säure in Kohlenoxyd. Dafs der elektrische Lichtbogen die schweflige Säure zersetzt und die Kohle zu Kohlenoxyd verbrennt, läfst sich zeigen, wenn man das Rohr mit etwa 80 ccm trockenem SO_2 -Gas füllt und nach dem Gleichstellen und Messen des Volumens den Lichtbogen wirken läfst. Der ganze innere Gasraum erfüllt sich mit weissen, durch das elektrische Licht „magisch beleuchteten Wolken von abgeschiedenem Schwefel, welche die heftige Bewegung anzeigen, in die die Gasmasse durch den Lichtbogen versetzt wird“ (LEPSIUS). Dabei wächst das Volum des Gases zusehends und ist nach der Beendigung des Versuchs auf das Doppelte gewachsen:



Auch hier läfst sich das Vorhandensein von Kohlenoxyd in der obigen Weise darthun.

d) Demonstration der Valenz. Dafs sich die Halogene, der Schwefel, der Phosphor und der Kohlenstoff mit 1, bzw. 2, 3 und 4 Vol. Wasserstoff verbinden und dabei auf 2 Vol. kondensieren, läfst sich mittels des elektrischen Stroms leicht darthun, wenn man gleiche Volume der vier Gase HJ , H_2S , H_3P und H_4C in demselben durch den Lichtbogen

* Dafs bei der gewöhnlichen Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff zu Kohlensäure das Volumen der beiden Gase ungeändert bleibt, zeigt man nach A. W. HOFMANN (*Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 15, S. 2660. — *Chem. Centr.-Blatt* 1883, S. 363), indem man sich dazu des Zweiliterkolbens bedient, der zur Verbrennung von Phosphor in einem abgegrenzten Luftvolum gebraucht wird (S. 334), jedoch mit der Abänderung, dafs man statt des mittleren weiten Rohrs, welches unten einen Phosphorlöffel trägt, ein anderes einsetzt, welches nur, soweit es im Korke steckt, dieselbe Weite hat, dann aber in ein engeres übergeht und unten überdies etwas zusammengezogen ist. Dieses Rohr dient zum Einwerfen eines dünnen Kohlenstäbchens, welches in folgender Weise hergestellt wird. Man formt in einer Reibschale Kienruß mit Gummilösung zu einem steifen Teig und drückt diesen durch ein enges Glasrohr. Die so erhaltenen Stäbchen werden bei 100° getrocknet und in einem Kohlensäurestrom ausgeglüht. — Der Ballon wird nun mit trockenem Sauerstoff gefüllt und ein Kohlenstäbchen, welches an dem einen Ende mit etwas Draht umwickelt und am anderen durch Erhitzen an einer Flamme zum schwachen Glühen gebracht worden ist, so durch das offene Rohr eingeworfen, dafs es mit dem Draht in der unteren verjüngten Öffnung des Rohrs hängen bleibt. Der Kork muß sofort wieder aufgesetzt werden. Die Verbrennung in Sauerstoff geht ganz ruhig von statten, wobei das Quecksilber im Manometer wegen der Erwärmung nicht unerheblich steigt. Nach der Abkühlung aber sinkt es auf seinen früheren Stand zurück.

zersetzt. Man kann die vier Versuche nacheinander ausführen, oder, was entschieden anschaulicher ist, gleichzeitig in vier gleichen Apparaten, welche man durch Nebeneinanderschaltung mit der Elektrizitätsquelle verbindet. Zu letzterem Zwecke brauchen die Röhren nur 35 mm weit zu sein und einen Rauminhalt von etwa 300 ccm zu haben.

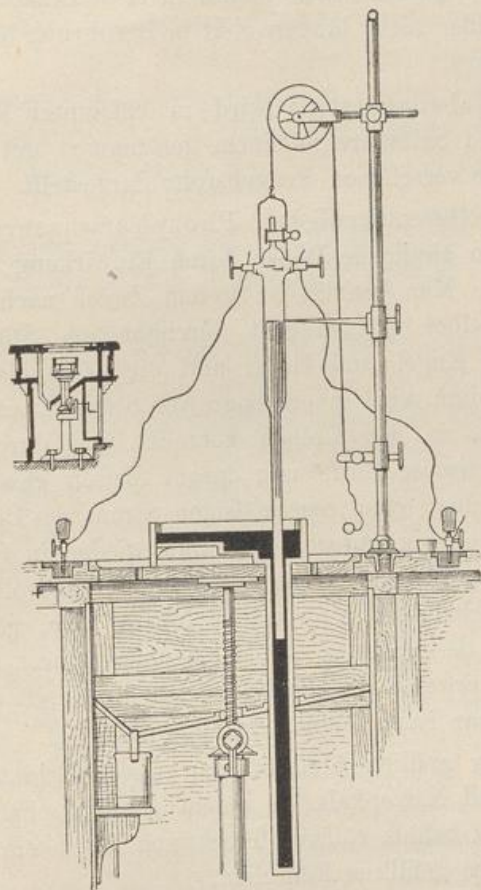


Fig. 878. Quecksilberwanne mit Senkrohr.

Der Jodwasserstoff wird bereitet, indem man einige Gramm geschmolzener Phosphorsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumjodid in fein gepulvertem Zustand innig vermischt und in einem Reagenrohr über der Bunsenflamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Zur Aufsaugung des HJ-Gases dient ein Fußcylinder von $\frac{1}{2}$ l Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung reicht ein Gaszuführungsrohr bis auf den Boden, die andere ist mit einem kurzen Ableitungsrohr versehen. Durch das längere Rohr

leitet man das HJ-Gas ein, so daß sich der Cylinder unter Luftverdrängung füllt. Ist dies geschehen, so verschließt man die Enden beider Glasröhren vorläufig mit Quetschhähnen und saugt das HJ-Gas erst kurz vor Beginn des Versuchs in den Zersetzungsapparat ein, indem man den oberen Hahn desselben mit dem längeren Glasrohr des Fußcylinders verbindet und die Quetschhähne öffnet. Der Jodwasserstoff darf nämlich mit dem Quecksilber nicht längere Zeit in Berührung bleiben, da er durch dieses zersetzt wird.

Der Schwefelwasserstoff wird in bekannter Weise (S. 717) aus Antimonsulfid und Salzsäure in einem geräumigen mit Hahntrichter und Gasableitungsrohr versehenen Reagensrohr dargestellt.

Den (nicht selbstentzündlichen) Phosphorwasserstoff bereitet man nach HOFMANN in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Kalilauge auf Jodphosphonium. Man benutzt zu diesem Zweck nach A. W. HOFMANN* einen kleinen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stöpsel, welcher ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Gasableitungsrohre trägt. Das Jodphosphonium wird in erbsengroßen Stücken, am besten mit Glasstücken gemischt, in den Kolben gebracht und durch den Hahn der Kugelrohre tropfenweise Kalilösung darauf fließen gelassen. Man erhält ohne Erwärmen einen ganz regelmässigen Strom von Phosphorwasserstoffgas, den man beliebig unterbrechen und wieder in Gang setzen kann. Der so entwickelte Phosphorwasserstoff ist überdies vollkommen rein und wird durch Chlorkalklösung, wenn er luftfrei war, gänzlich absorbiert. Beim Überführen des Gases in den Zersetzungsapparat ist besondere Vorsicht darauf zu verwenden, daß keine Spur von Luft mit eindringt, da hierdurch unfehlbar Explosionen eintreten würden.

Das Methan endlich bereitet man durch Erhitzen von trockenem Natriumacetat und Natronkalk in einem schwer schmelzbaren Reagensrohr und leitet es behufs völliger Trocknung durch ein mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure gefülltes Röhrchen.

Die Erscheinungen bei der Zersetzung sind folgende. Beim Jodwasserstoff erglänzt der Lichtbogen mit prachtvollem blavioletten Licht, und der ganze Raum füllt sich mit Joddämpfen, welche sich an den Wänden niederschlagen oder mit dem Quecksilber verbinden. Das Volum des Gases vermindert sich auf die Hälfte, es muß deshalb durch das Steigrohr rasch Quecksilber nachgefüllt werden. — Im Schwefelwasserstoff beobachtet man eine bläuliche Färbung

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 4, S. 200. — *Chem. Centr.-Blatt* 1871, S. 257.

des hellstrahlenden Lichtbogens unter Entwicklung reichlicher Schwefelwolken, wie bei der Zersetzung von SO_2 . Nach der Abkühlung ist das Volum des Wasserstoffs dem des angewandten Schwefelwasserstoffs gleich. — Beim Phosphorwasserstoff ist der Lichtbogen blendend rot, und unter starker Volumvergrößerung werden rote Wolken von Phosphor gebildet, womit sich die Glaswände überziehen. Das Volum des abgeschiedenen Wasserstoffs beträgt $1\frac{1}{2}$ des ursprünglichen. — Beim Methan endlich scheiden sich schwarze Wolken von Kohlenstoff ab, welche sich im oberen Teile des Gefäßes ansetzen und den Lichtbogen allmählich verdunkeln. Das Volum des freigewordenen Wasserstoffs beträgt das Doppelte des ursprünglichen.

Die Reinigung der Röhren nach Beendigung des Versuchs erfolgt durch anhaltendes Schütteln mit Wasser und Seesand.

e) Wasserzersetzung (Darstellung von Wassergas). Zu diesem Versuch braucht man einen Glasballon von 15—20 cm Durchmesser, dessen Bauch an zwei einander gegenüberliegenden Stellen tubuliert ist. Hier werden Gummistöpsel mit starken kupfernen Röhren eingesetzt, welche an ihren Enden Kohlenstäbe von 5 mm Durchmesser tragen. Durch Schieben werden letztere so gestellt, daß ihre Spitzen 5 mm aneinander vorbeilaufen und ein seitlicher Abstand von etwa 3 mm zwischen beiden bleibt. Der Kolben wird mit der Öffnung nach unten aufgestellt und letztere mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen eine längere Glasröhre bis fast zur Höhe der Kohlenstäbchen geht und eine kürzere mit dem Stöpsel gerade abschneidet. Durch das längere Rohr leitet man einen raschen Wasserdampfstrom ein und vertreibt die Luft. Das kürzere Rohr verbindet man entweder mit dem unteren Tubus eines gläsernen Gasometers (Fig. 25) oder mit einem in der pneumatischen Wanne aufgestellten Gasauffangungsgefäß. Der Dampfstrom muß kräftig unterhalten werden, während sich die Dampfblasen in Berührung mit dem kalten Wasser unter hörbarem Geräusch kondensieren. Sobald aber der Lichtbogen zwischen den Kohlenspitzen erzeugt wird, hört dieses Geräusch auf, und es beginnt eine reichliche Gasentwicklung, welche so lange dauert, als der Lichtbogen brennt. Hierbei verbrennt die weißglühende Kohle unter Reduktion des Wasserdampfs, und das entwickelte Gas ist ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd nach gleichen Raumteilen. Es entspricht dem durch den Generatorofen unter Einblasung von Wasserdampf erzeugten, sogenannten Wassergas und besitzt eine hohe Verbrennungswärme; man kann, wenn man es in einen DANIELL'schen Hahn leitet, damit Platin

schmelzen, Silber verdampfen und ein intensives Kalk- oder Zirkonlicht erzeugen.

Auch flüssiges Wasser läßt sich mit diesem Apparat zersetzen. Man stellt zu diesem Zweck den Kolben aufrecht, füllt ihn ganz mit Wasser und setzt in den Hals ein Gasableitungsrohr mit Kork ein. Erzeugt man den Bogen, so brennt derselbe im Wasser unter starker Gasentwicklung weiter, wobei sich das Wasser allmählich erwärmt und schließlic zum Sieden kommt.

