



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

## **Technik der Experimentalchemie**

**Arendt, Rudolf**

**Hamburg [u.a.], 1900**

Zweiter Abschnitt. Sulfide und Chloride (Jodide, Bromide, Fluoride).  
Reduktionen.

---

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

## 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

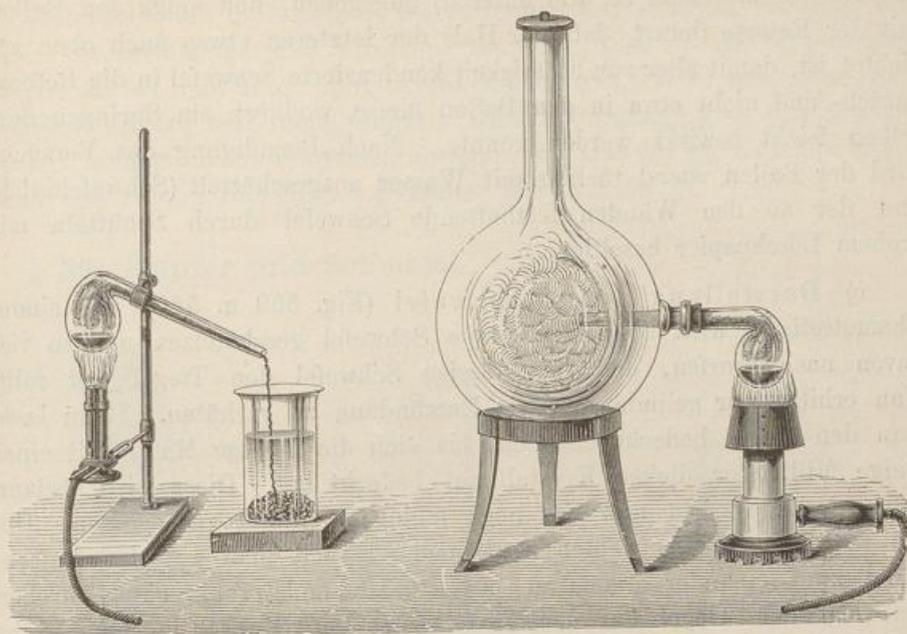


Fig. 557.

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

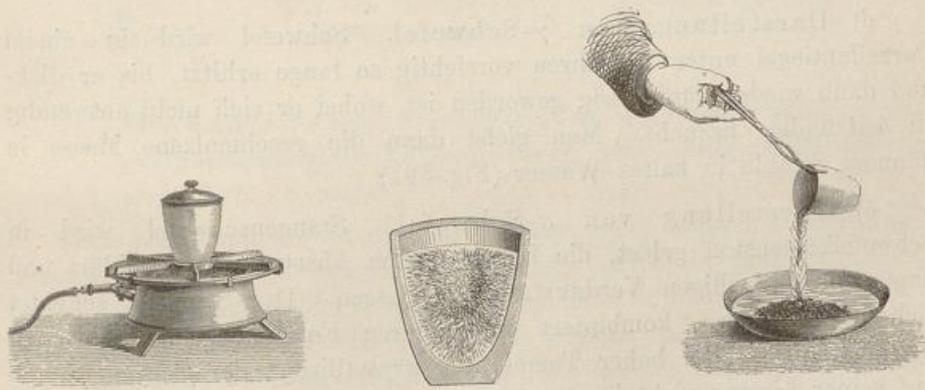


Fig. 559.

Fig. 560.

Fig. 561.

Darstellung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -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  $\beta$ -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  $\alpha$ -Schwefel) hellgelb, undurchsichtig und brüchig.

d) Darstellung von  $\gamma$ -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  $\alpha$ -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.

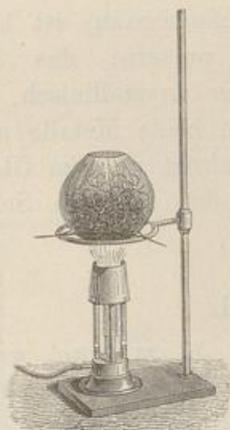


Fig. 563. Darstellung  
von Schwefelkupfer.

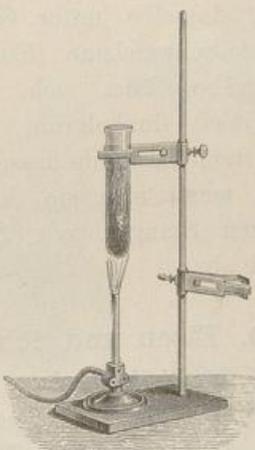


Fig. 564. Darstellung  
von Schwefelzinn.

*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

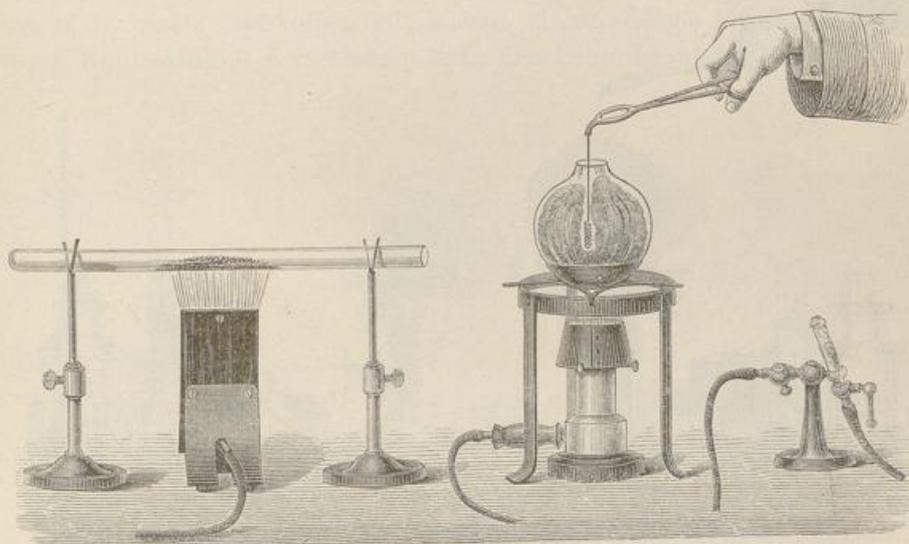


Fig. 565.

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

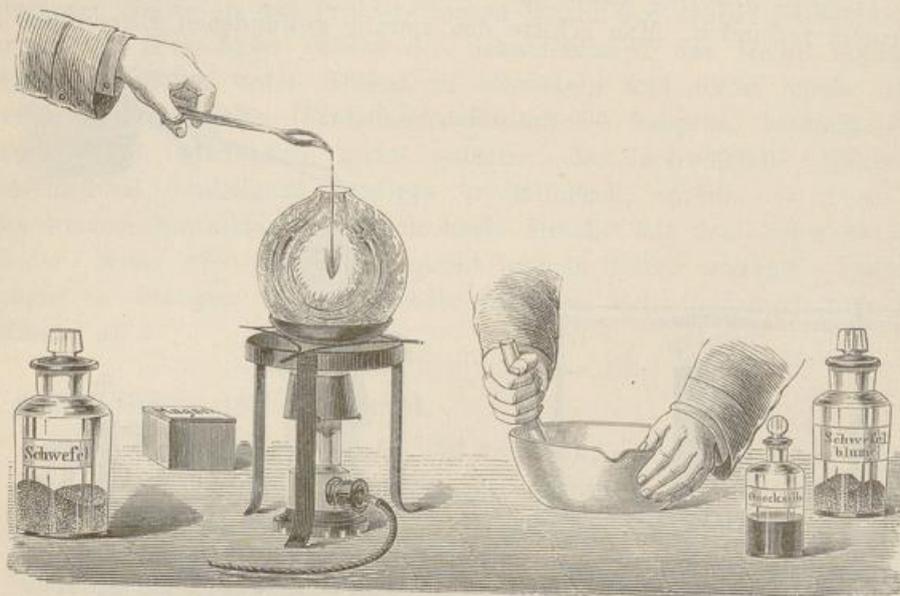


Fig. 567. Verbrennen von Magnesium im Schwefeldampfe.

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

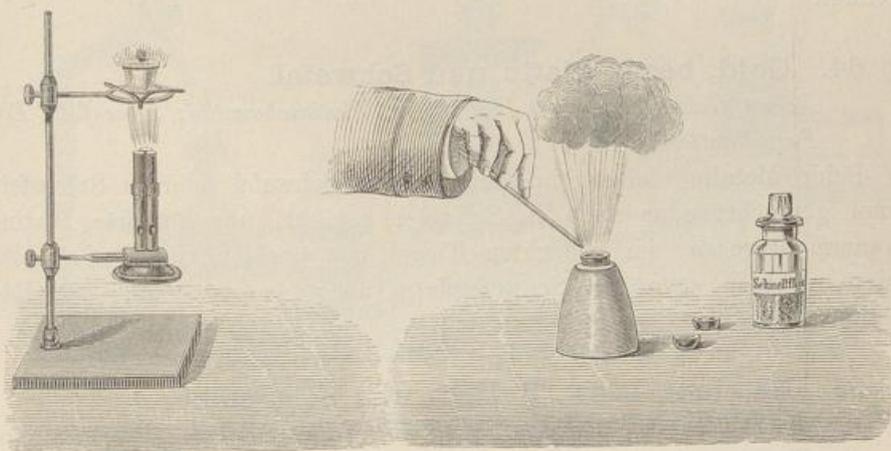


Fig. 569.

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 Probierglasshalter, 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 Probierglasshalter 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

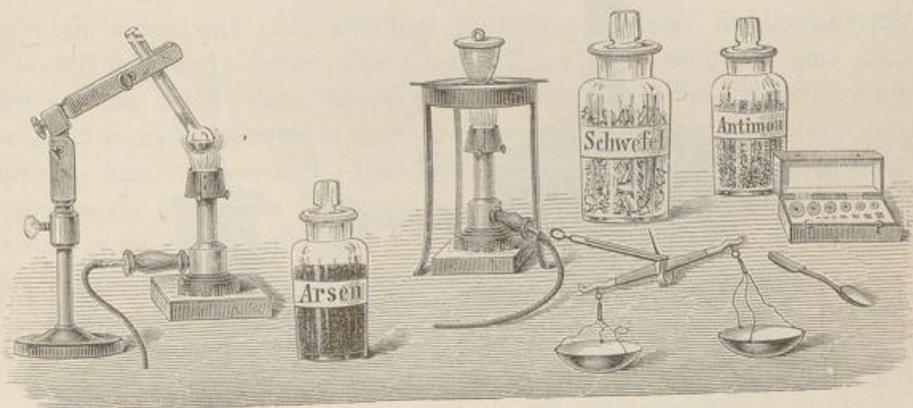


Fig. 571.

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

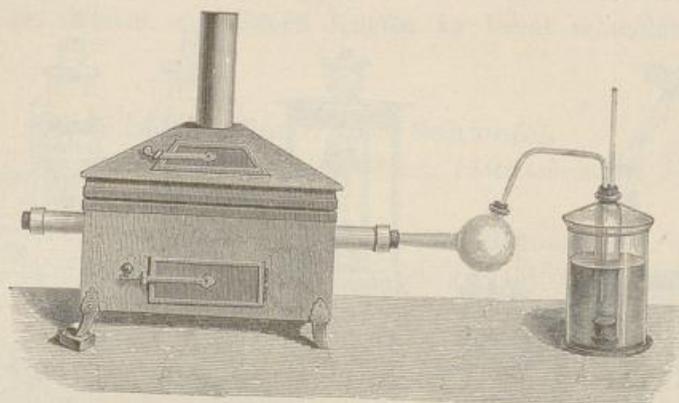


Fig. 573. Darstellung von Schwefelkohlenstoff.

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  $-18^{\circ}$  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 größere 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, daß 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 läßt. Jeder Tropfen erstarrt momentan bei der Berührung mit dem Schwefelkohlenstoffe (WARTHA).

Endlich läßt 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 Gefäße 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 gleichmäßige 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 lebhaft Aspirations 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.

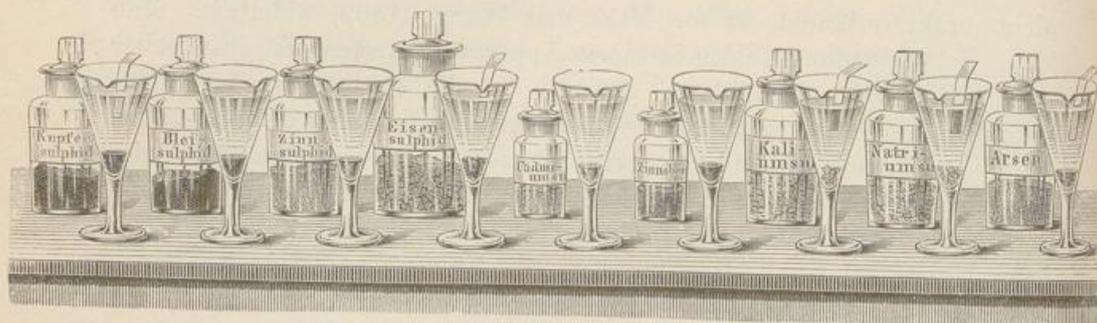


Fig. 577. Natur der Sulfide.

## 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 Porzellanlitermafs abgemessen, durch Röhren 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 haselnufsgrofsen Stücken, staubfreie, konzentrierte Salzsäure.*

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

a) Dreikolbenapparat nach ORŁOWSKI (Fig. 578 s. folg. S.). Auf einem Eisengestelle werden drei grofse Kolben nebeneinander aufgestellt und durch geeignete Halter so befestigt, dafs 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 Gröfse. 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 Stöpsels das Rohr *a* bis auf den Boden reichend und unten schief abgeschliffen; es ist so lang und so gebogen, dafs es mit *a* aus *B* durch ein kurzes Kautschukschlauchstück verbunden werden kann; *d* mündet dicht unter dem Stöpsel und ist aufsen so verlängert, dafs es bis auf den Boden eines hohen, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Fufscylinders 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 haselnufsgrofsen 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

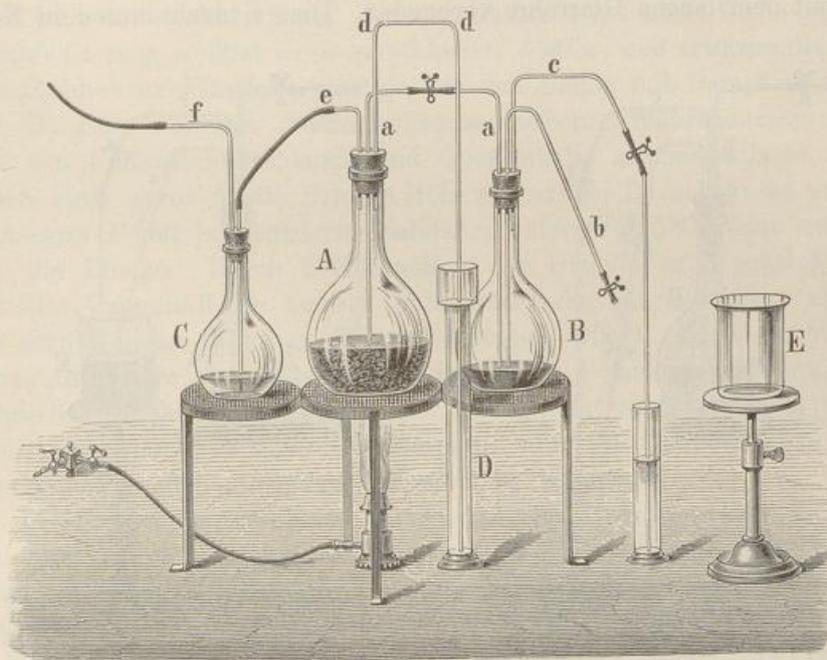


Fig. 578. Chlorentwickelungsapparat nach Orłowski.

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-

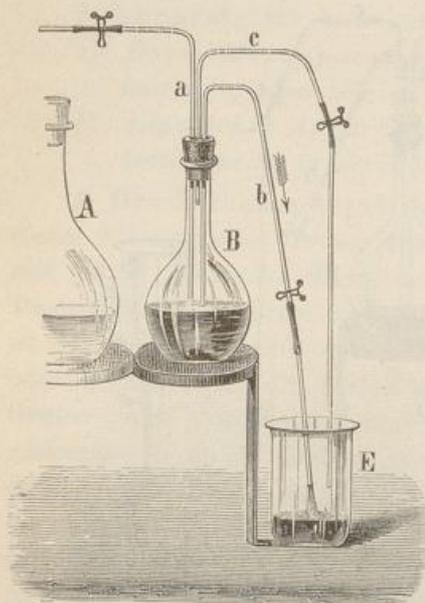


Fig. 579. Entleeren des Säuregefäßes.

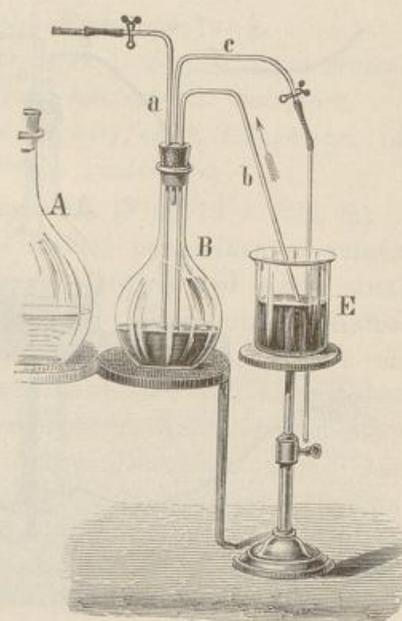


Fig. 580. Wiederfüllen des Säuregefäßes.

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  $24 \times 17$  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.

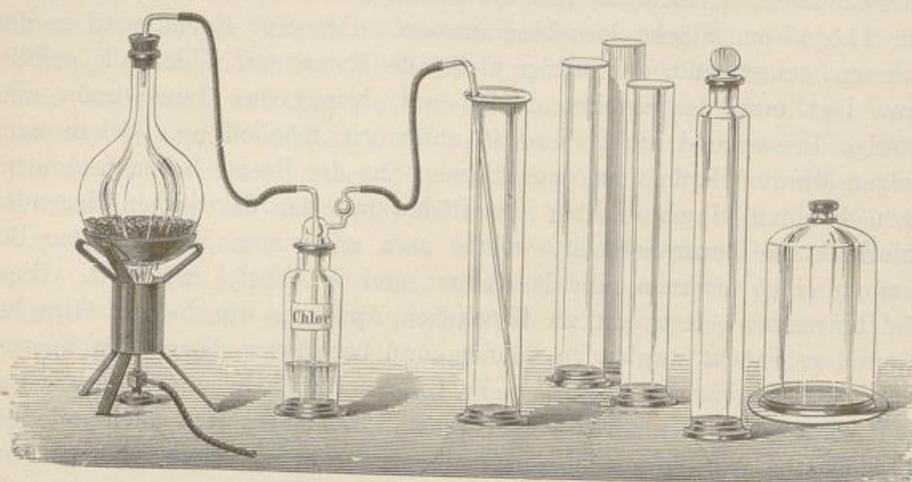


Fig. 582. Füllung der Apparate mit Chlor.

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

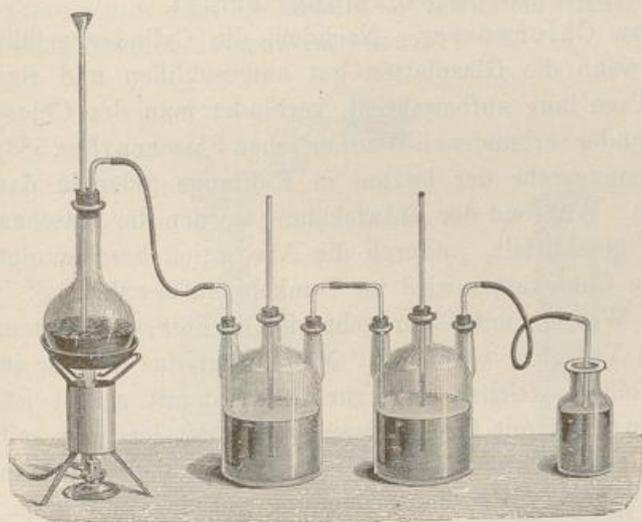


Fig. 583.  
Darstellung von Chlorwasser.

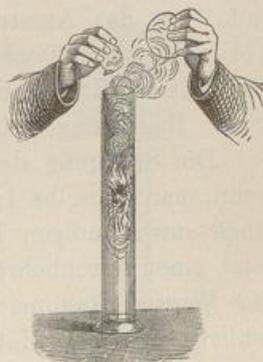


Fig. 584.  
Blattmetalle in Chlor.

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 Blattsilber (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 Rauchquellen 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.

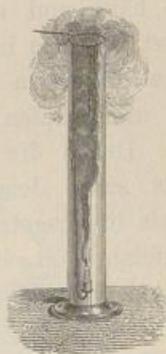


Fig. 587.  
Flamme in Chlor.

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

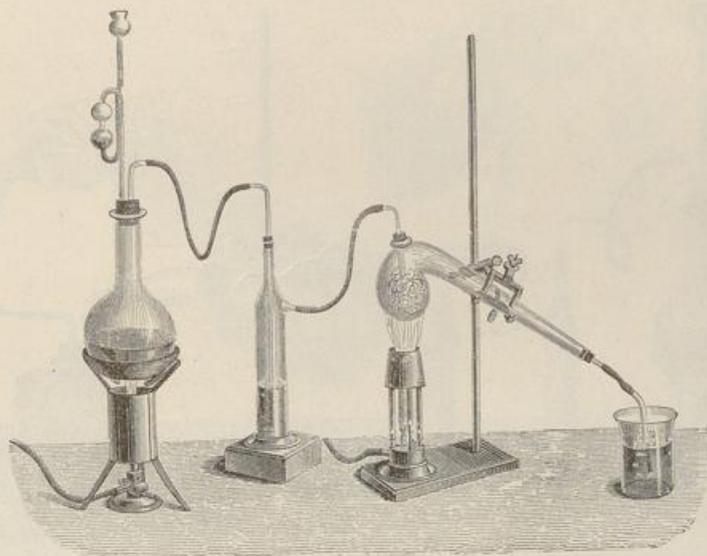


Fig. 588. Verbindung von Kupfer, bezw. Zink mit Chlor.

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

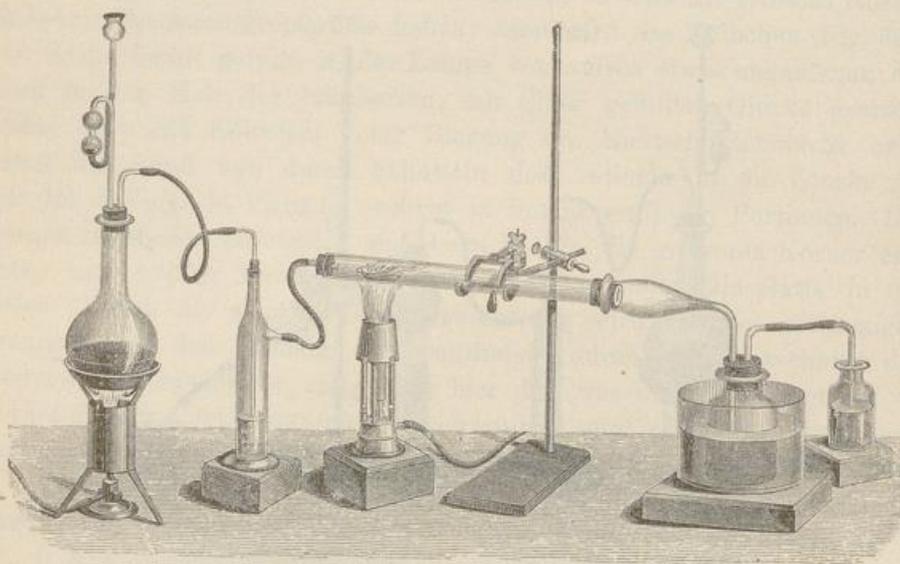


Fig. 589. Verbindung von Zinn, bezw. Blei mit Chlor.

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 erstarnte 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

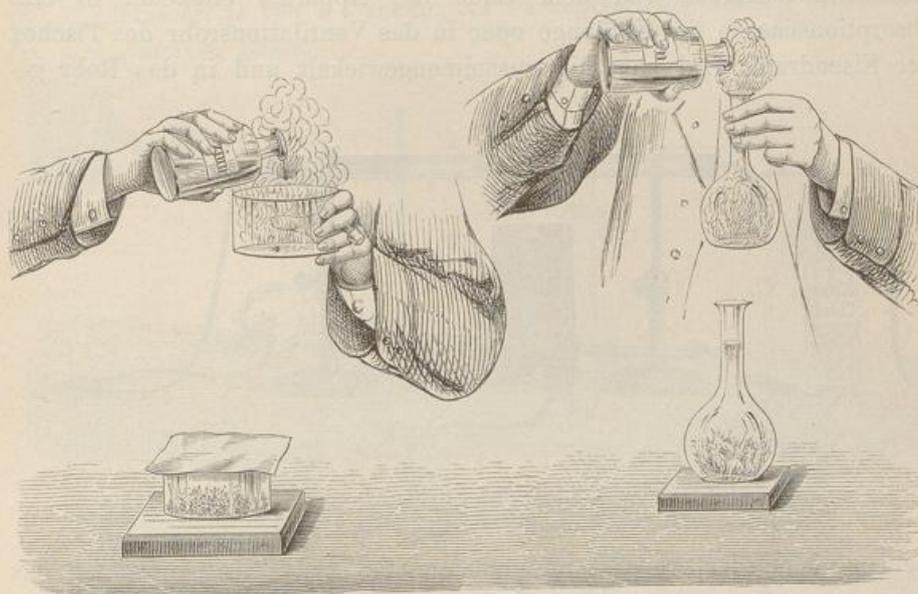


Fig. 590.

Fig. 591.

Flüchtigkeit und Wasserverbindung des Chlorzinns.

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-

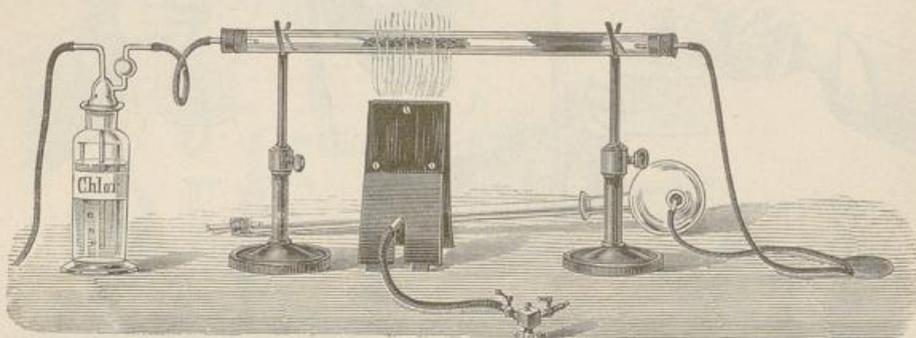


Fig. 592. Verbindung von Eisen mit Chlor.

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.

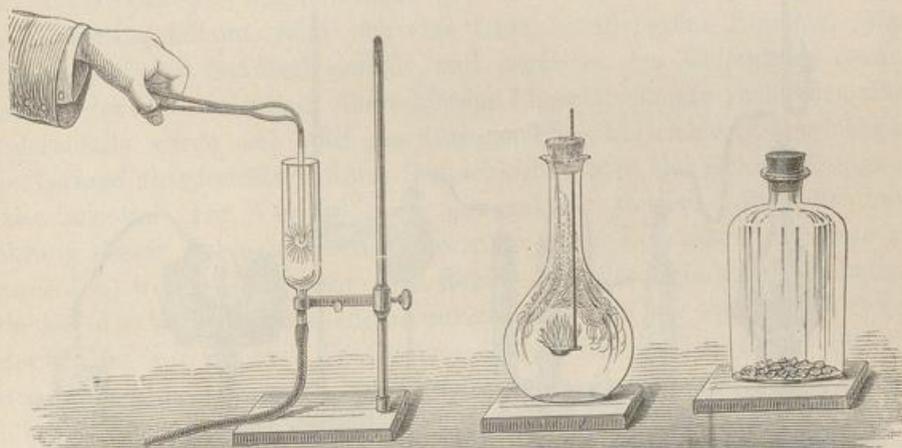


Fig. 593.

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-

brennungsöffelchen 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.

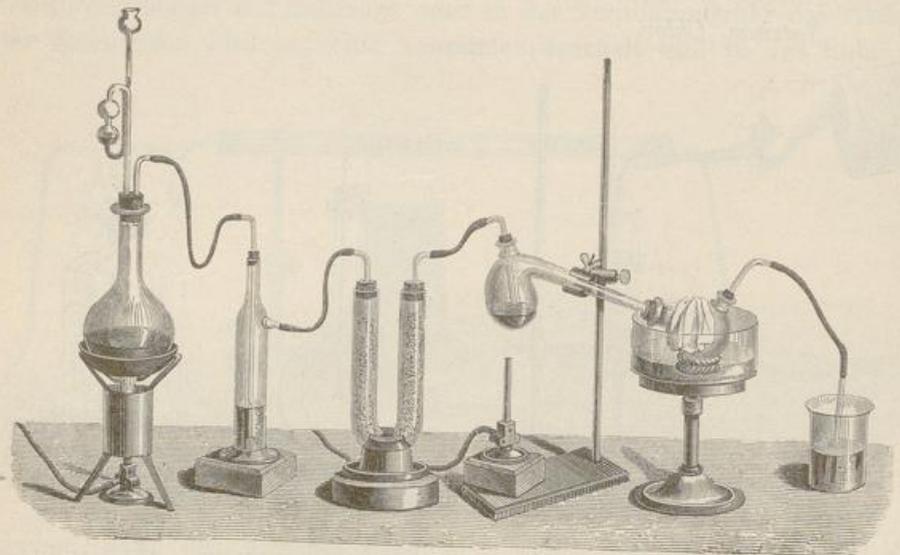


Fig. 596. Darstellung von Chlorschwefel, bezw. Chlorphosphor.

### § 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,  $\text{PCl}_3$ , 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, bezw. Arsen mit Chlor.

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

a) Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid,  $\text{Sb}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Cl}_5$ . 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 gut schließenden 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

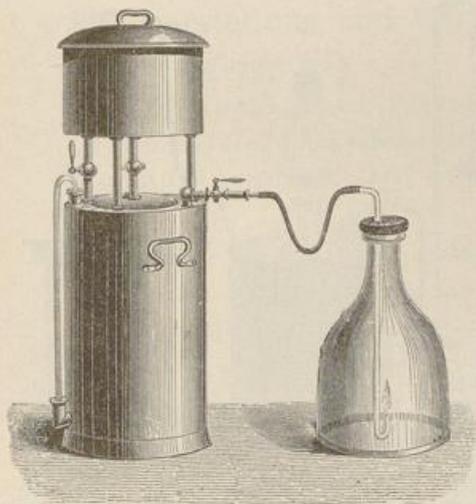


Fig. 597. Verbrennen von Wasserstoff in Chlor.

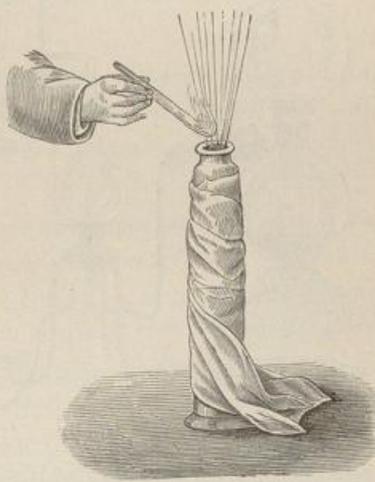


Fig. 598. Chlorknallgas.

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 verlischt 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

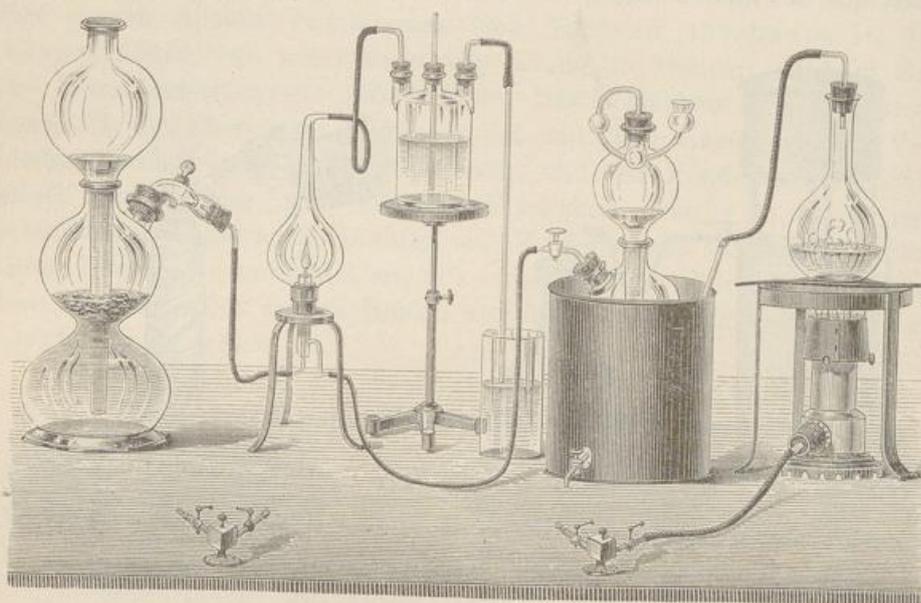


Fig. 599. Direkte Synthese der Salzsäure.

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 verlischt 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

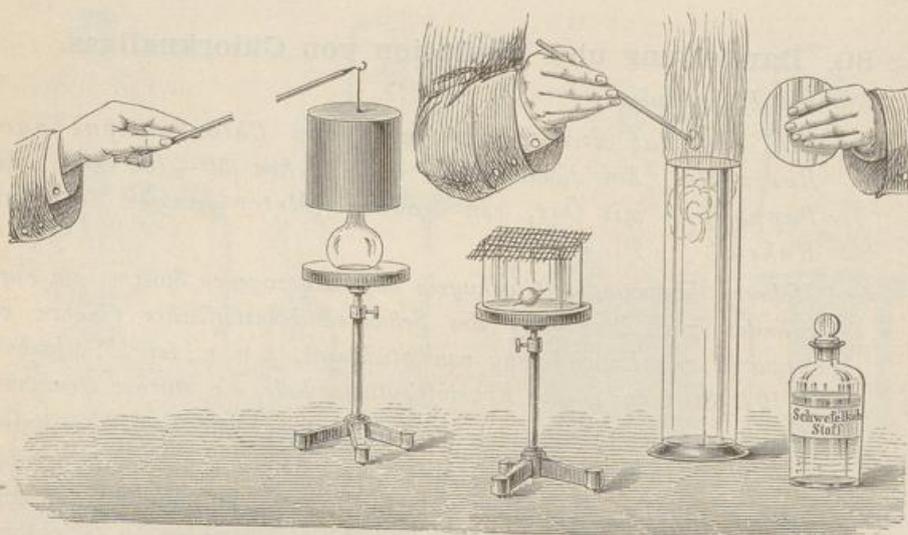


Fig. 600.

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

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.

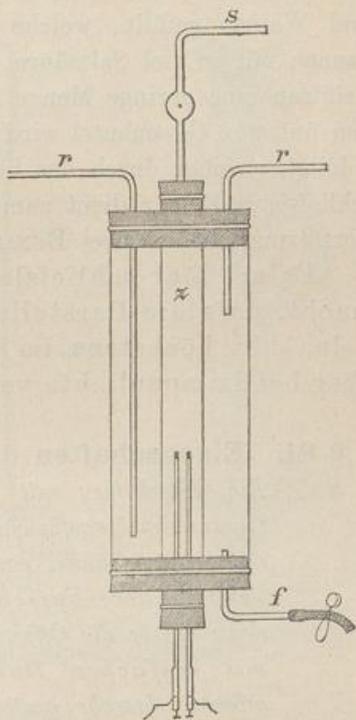


Fig. 603.

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 schliesslich 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 Fufscylinder mit Gaseinleitungs- vorrichtung, 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 wässeriger 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

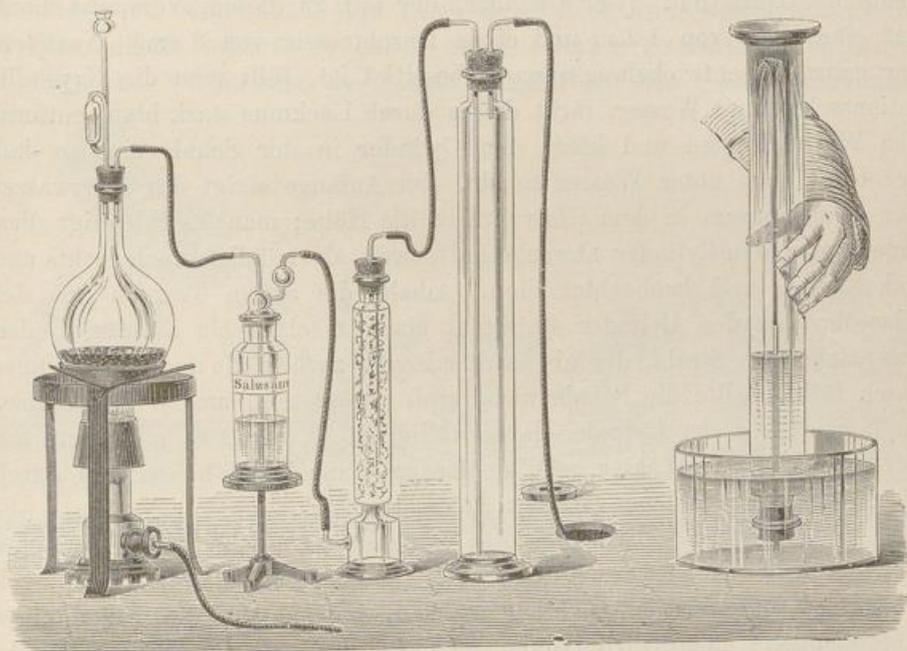


Fig. 604.  
Eigenschaften der Salzsäure.

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-

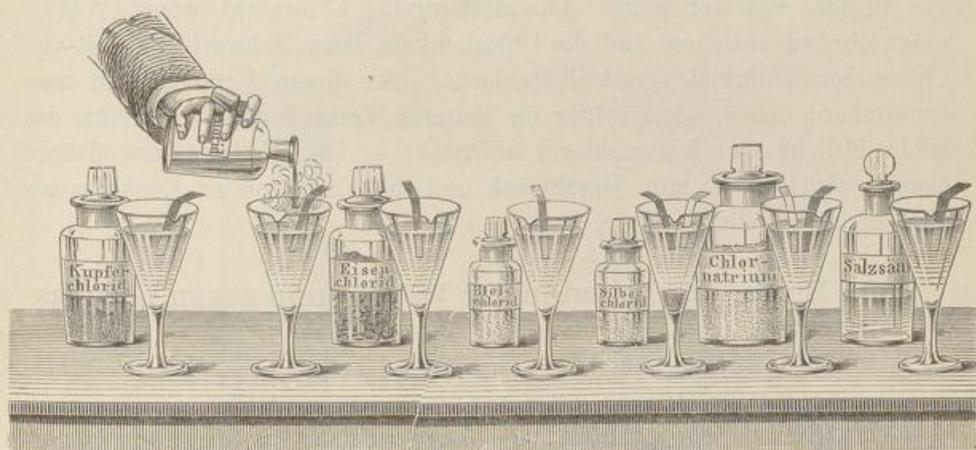


Fig. 606. Natur der Chloride.

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-

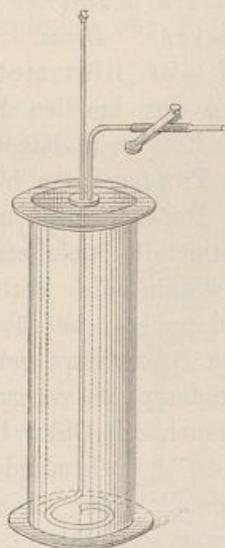


Fig. 607.

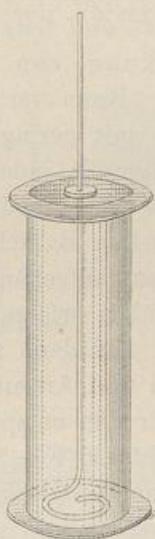


Fig. 608.

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 vermittle 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

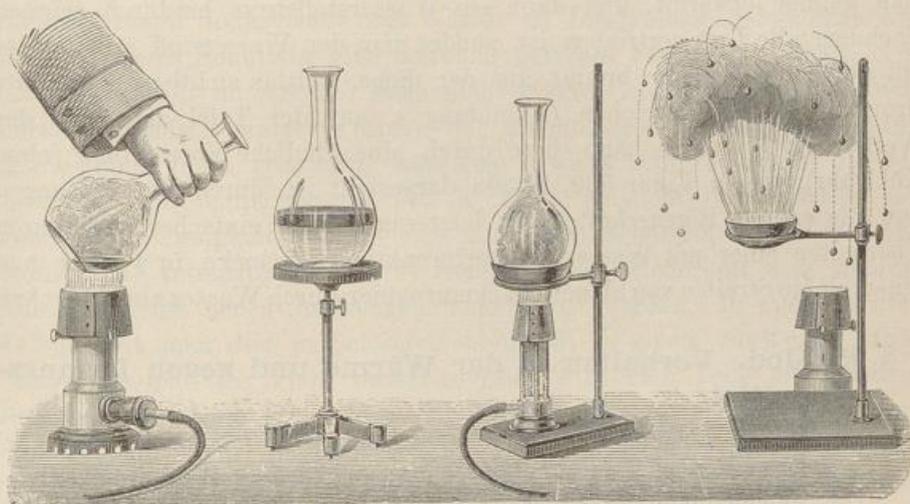


Fig. 609.

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

( $\text{PBr}_5$ ), 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 gießt 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

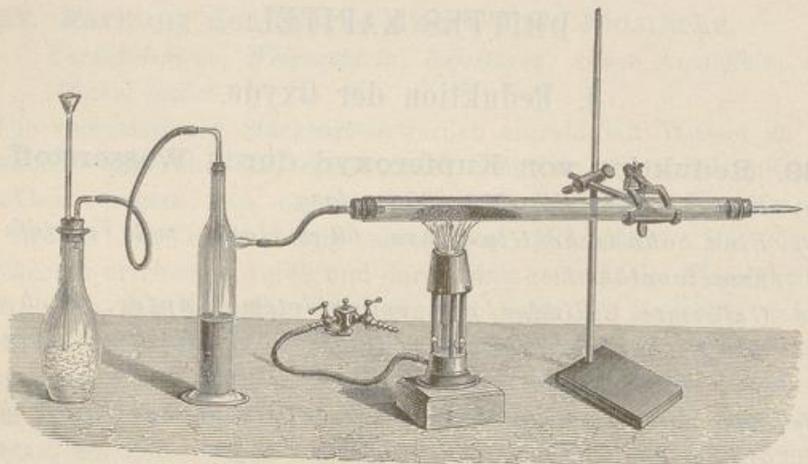


Fig. 613. Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

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

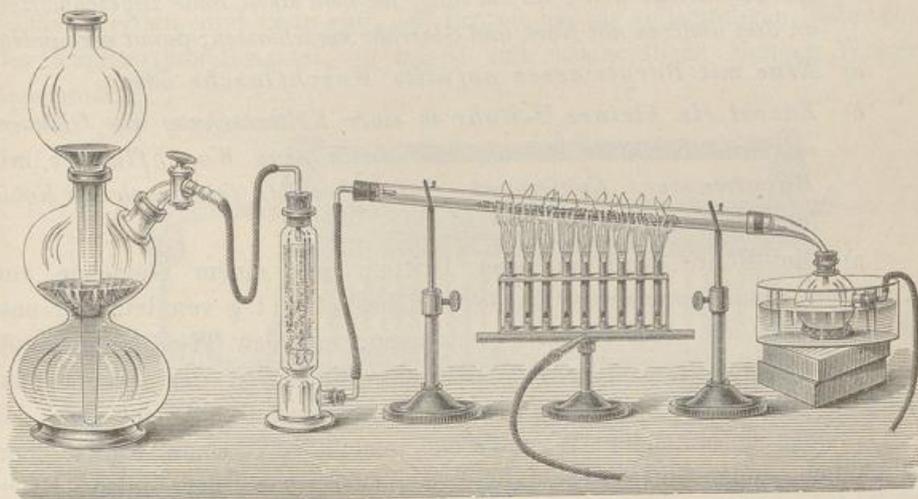


Fig. 614. Reduktion von Kupferoxyd im großen.

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.

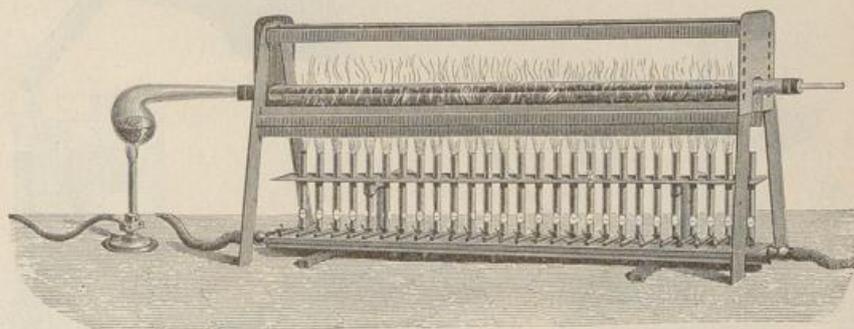


Fig. 615. Reduktion von Kupferoxyd in Ätherdampf.

### § 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 Vorichtsmafsregeln 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.

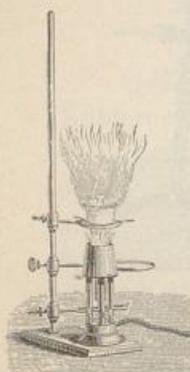


Fig. 616.

Reduktion von Blei (Zinn) auf Kohle.

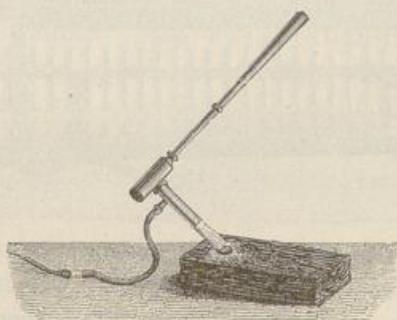


Fig. 617.



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.

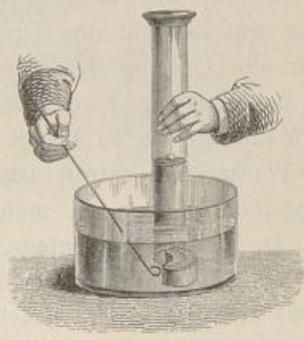


Fig. 621.

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,

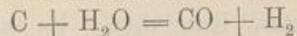
da es an der Stelle liegen bleibt, hinreichend, um den Wasserstoff zu entzünden (Fig. 620). Das Natron (Hydrat) bildet nach dem Erlöschen der Flamme eine weißglühende Kugel, welche, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, von dem Wasser benetzt wird und mit einem hellen Krache zerspringt. Die Versuche 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 Natriumkugelchen 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 Kugelchen 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 Metallkugelchen 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 demon-  
strieren:

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

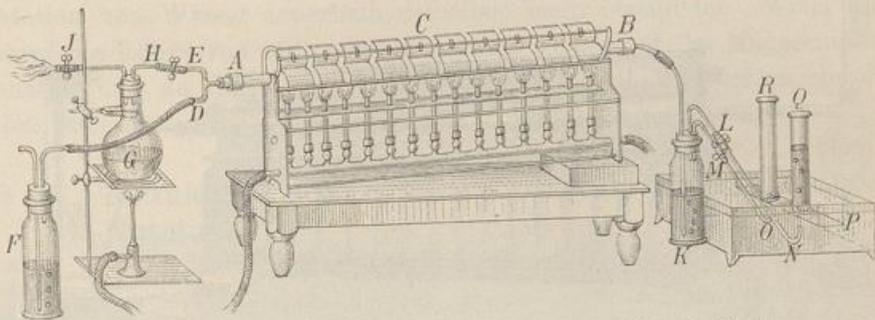


Fig. 622. Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle.

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 Sicher-  
heitsrohr, eine Gasableitungsröhre mit pneumatischer Wanne und  
Fußcylinder, 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.

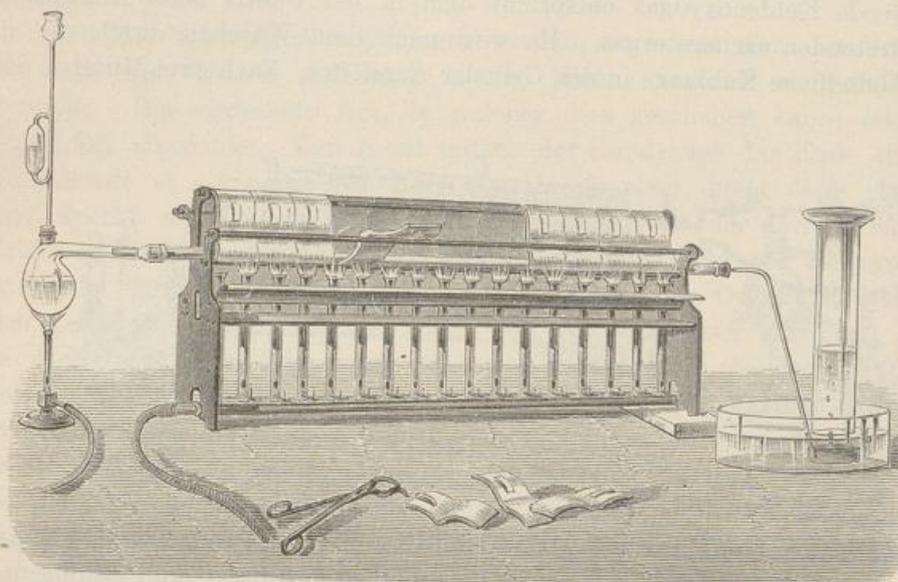


Fig. 623. Reduktion von Wasserdampf durch glühendes Eisen.

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

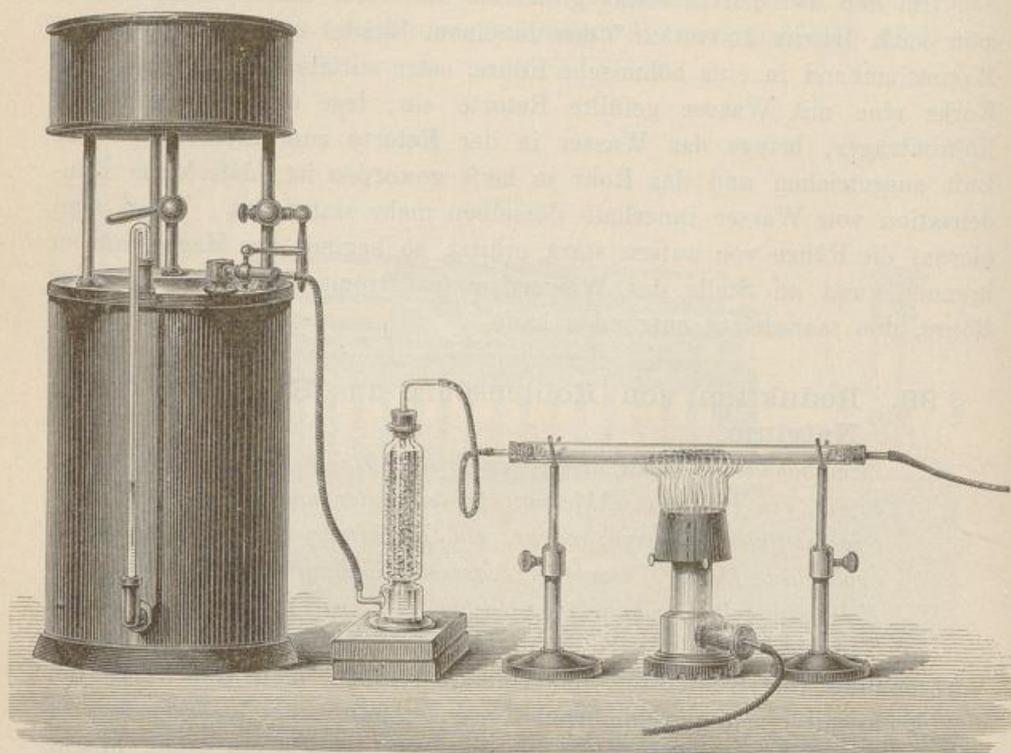


Fig. 624.

Oxydation und Reduktion

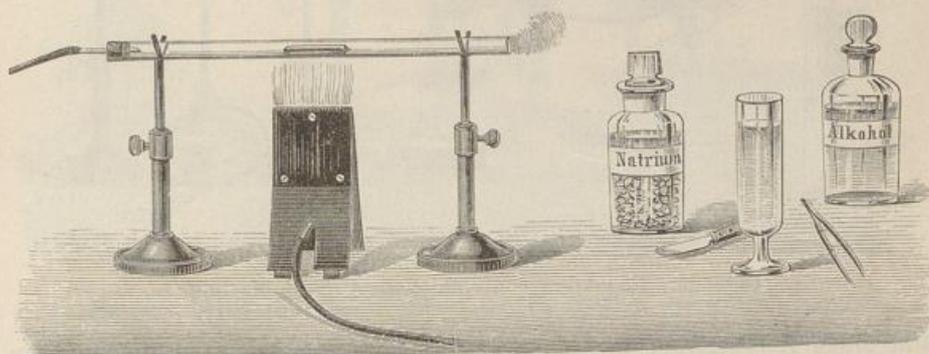
eines brennenden Holzspans konstatiert. Endlich wird das zweite Rohr an der Stelle, wo das Porzellanschiffchen steht, stark erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion, indem das Metall im Porzellanschiffchen die Kohlensäure reduziert, sich selbst dabei oxydiert und dadurch ins Glühen kommt. Es bedeckt 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

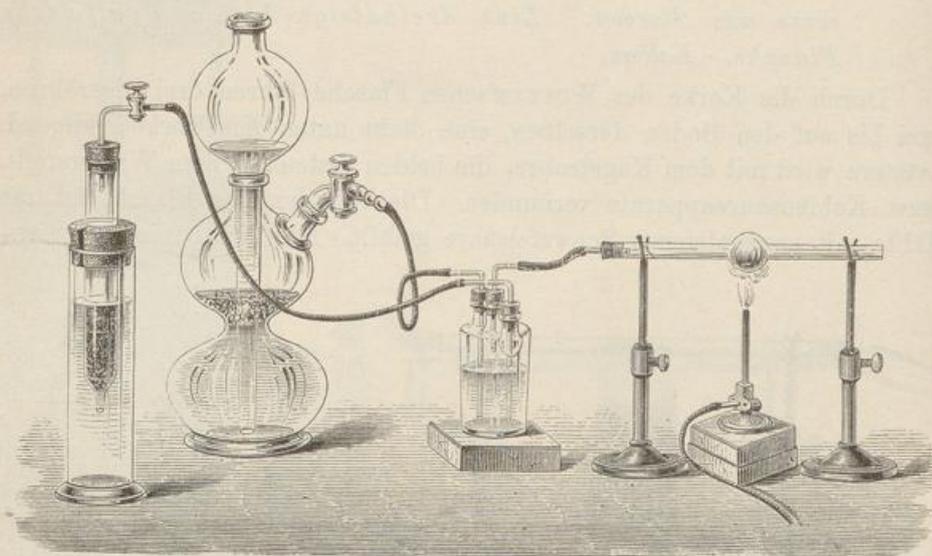


Fig. 626. Reduktion von Kohlensäure durch Kalium.

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.

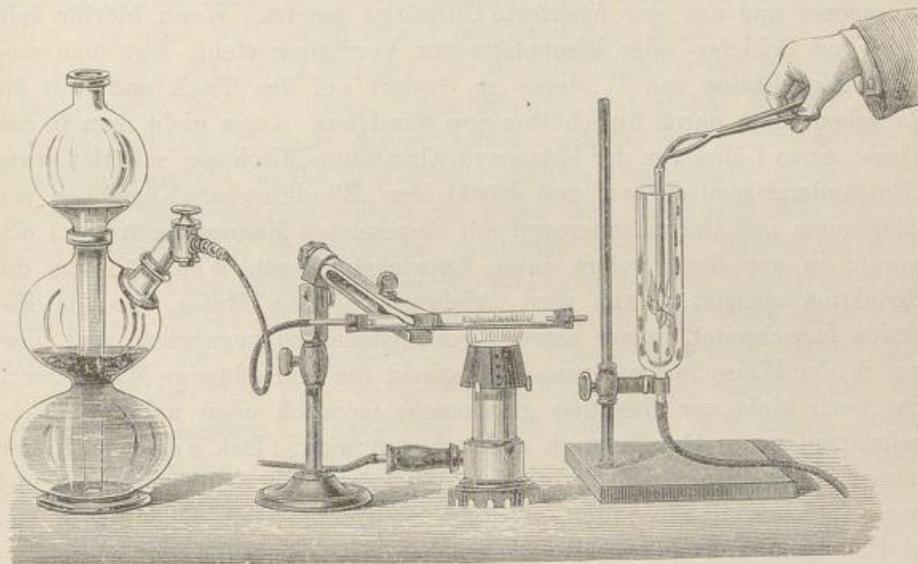


Fig. 627.

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 beendet. 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.

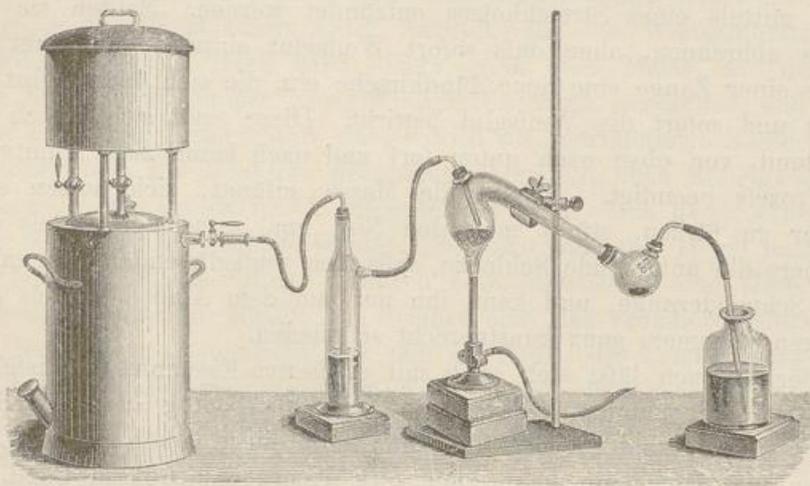


Fig. 629. Reduktion von Zinnober durch Sauerstoff.

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 Kugelvorgabe und diese mit einer Gasableitungsröhre verbunden, während man andererseits die Gaseinleitungsröhre durch eine Schwefelsäurewaschflasche mit einem Sauerstoffgasometer verbindet. Man erwärmt hierauf den

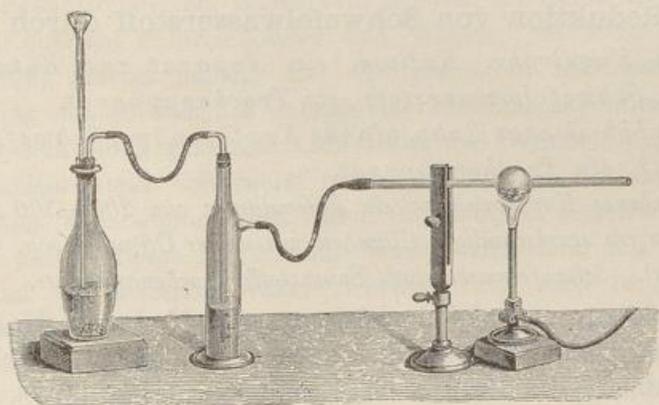


Fig. 630. Reduktion von Schwefelsilber durch Wasserstoff.

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 (zersetzter 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.*

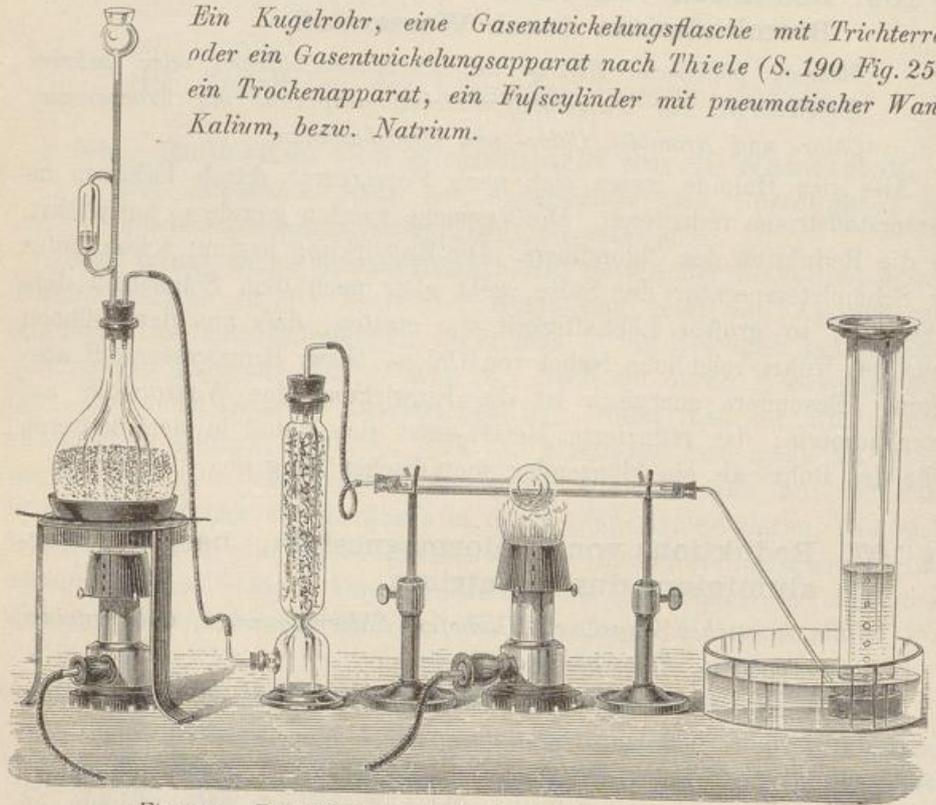


Fig. 631. Reduktion von Chlorwasserstoffgas durch Natrium.

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

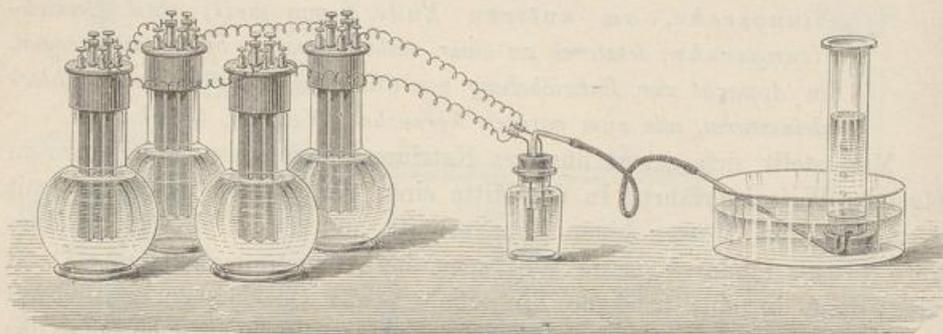


Fig. 632. Reduktion von Wasser durch Elektrolyse.

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 Poldrahnten der Batterie und schliesst den Strom. Die entweichenden Gase kann man in einem kleinen Fufscylinder auffangen. Wenn man sie aber anzünden will, so ist es besser, eine kleine Quantität davon in Seifenwasser zu leiten, so dafs sich eine etwa walnufsgrofse Menge Schaum bildet. Das elektrolytisch dargestellte Knallgas explodiert mit einer solchen Energie und mit so auferordentlich heftigem Knalle, dafs unbedingt abzuraten ist, vor Schülern gröſsere Mengen, als hier angegeben ist, auf einmal zu entzünden.

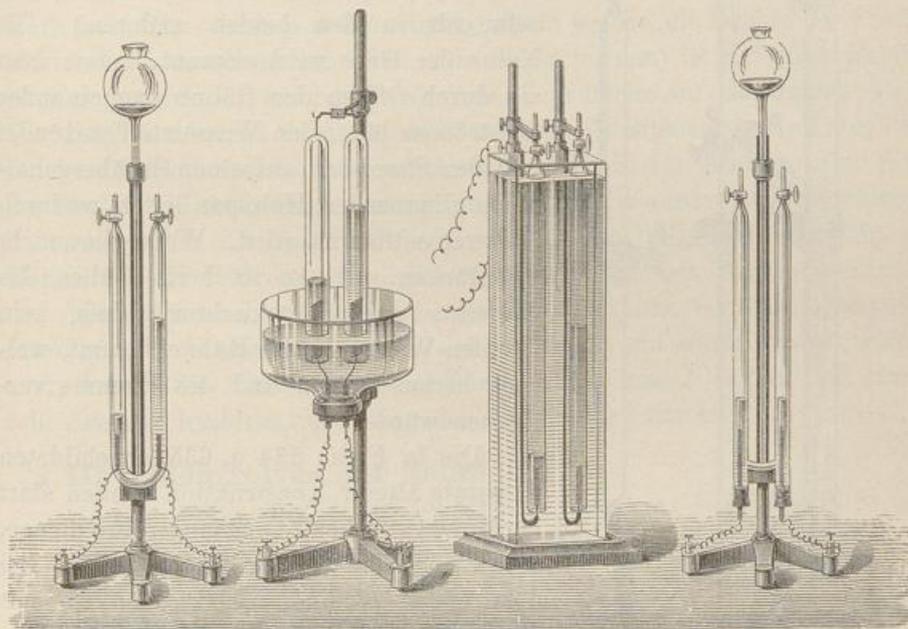


Fig. 633.

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, dafs beide Röhren bis ziemlich dicht unter die Hähne gefüllt werden; dann schliesst man die Hähne, gießt noch so viel Wasser nach, dafs es in der mittleren Röhre 1—2 cm über den Hähnen steht, und verbindet die Klemmschrauben mit den Poldrahnten, 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, das 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, das kein Tropfen Wasser in die Hähne kommt, welches herauspritzen und die Flamme verlöschen würde.

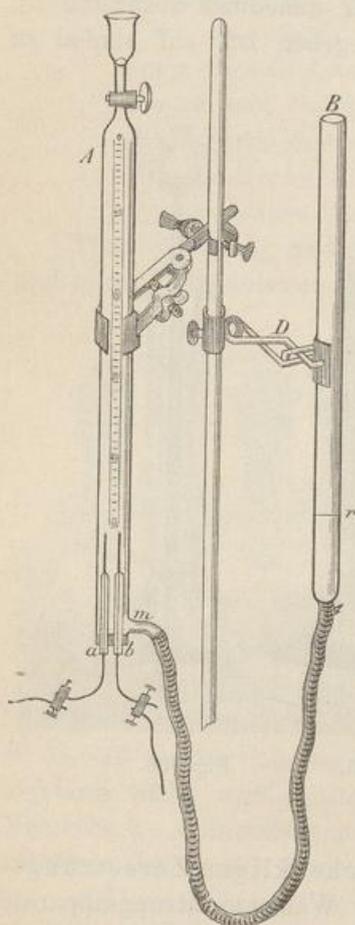


Fig. 637. Voltameter.

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) Wässerige 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 Entbindungsröhren *EE* so hinein, daß dickwandige Gummi-

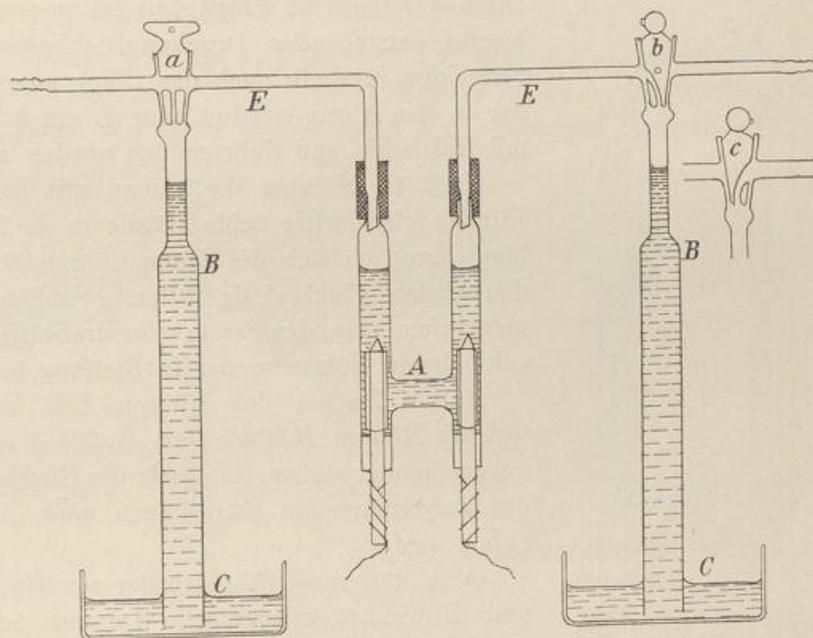


Fig. 638. Elektrolyse der Salzsäure nach **LOTHAR MEYER**.

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-

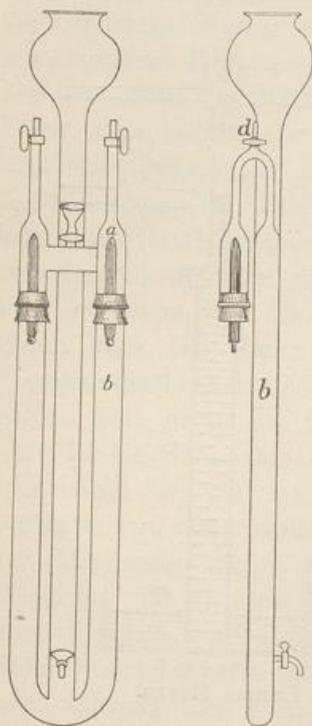


Fig. 639. Fig. 640.  
Elektrolyse der Salzsäure  
nach HIGLEY und HOWARD.

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.

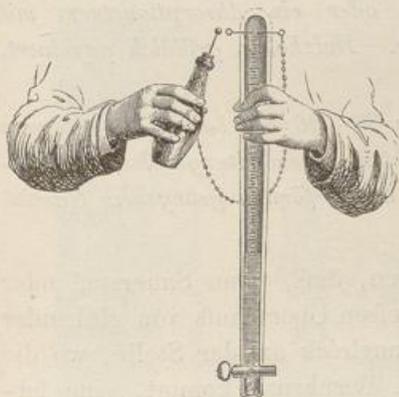


Fig. 641.

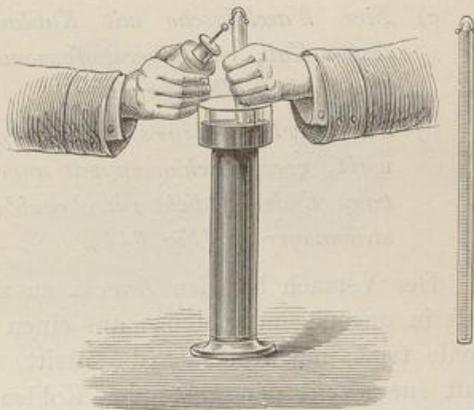


Fig. 642.

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 lebhaftere, 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-

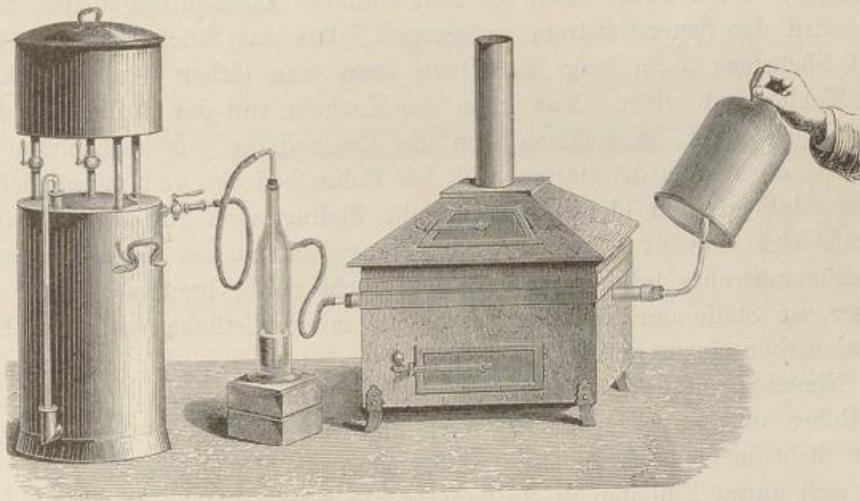


Fig. 643. Unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff.

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 Gasausströmungsrohrs 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 Kohlensäure 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.

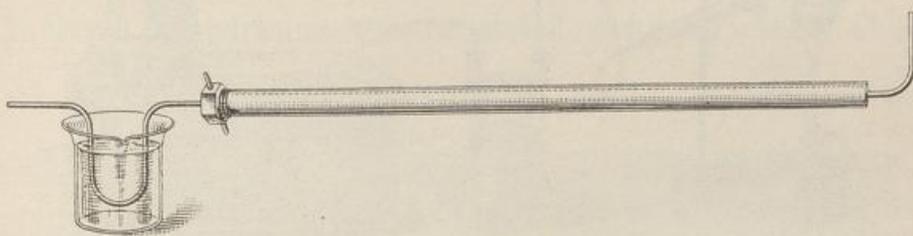


Fig. 644. Unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff im Kupferrohr.

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, schüttele man während der Entwicklung die Waschflasche gelinde. Ist die Glocke voll,

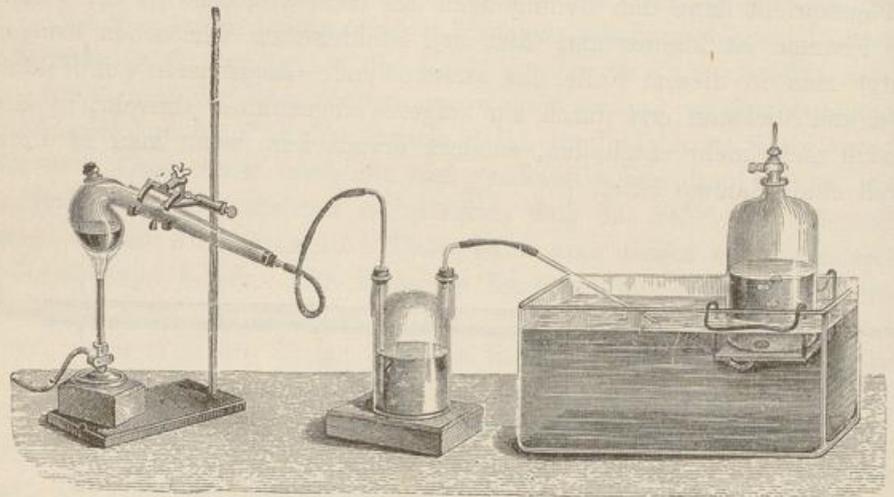


Fig. 645. Darstellung von Kohlenoxydgas.

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, blaugesäuerter 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.

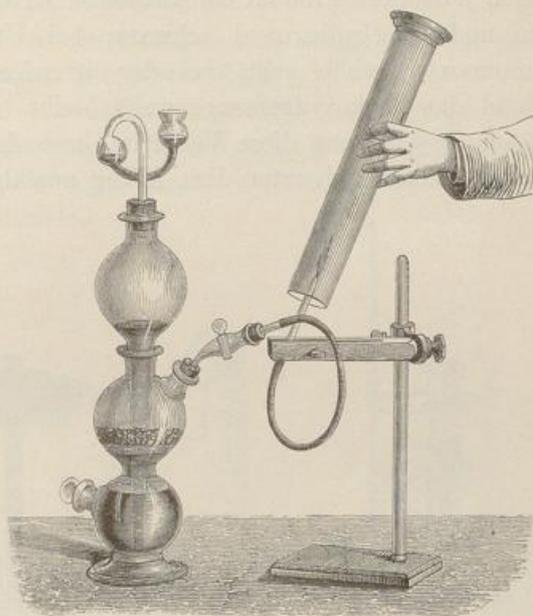


Fig. 647. Verbrennen von Schwefelwasserstoff.

### § 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  $45^{\circ}$  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). Daß 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 weiß bleibt. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß man diese Versuche, besonders den mit arseniger Säure und Quecksilberoxyd unter dem Abzug ausführen muß.

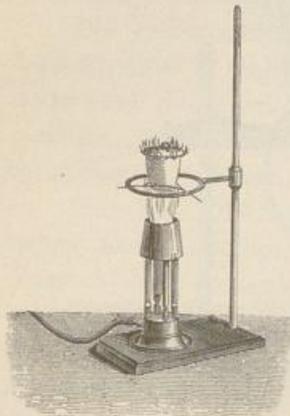


Fig. 648. Umwandlung von Antimonoxyd in -sulfid.

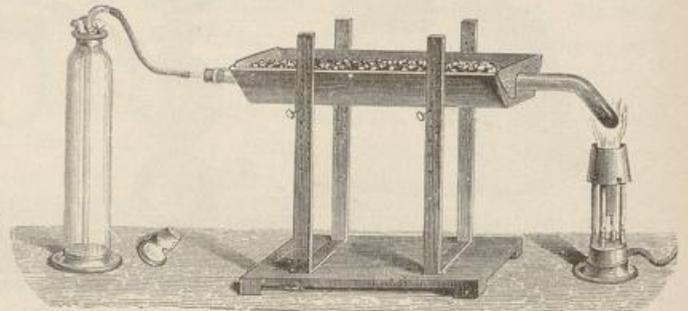


Fig. 649. Umwandlung von Kupferoxyd in -sulfid.

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, daß 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, daß 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.

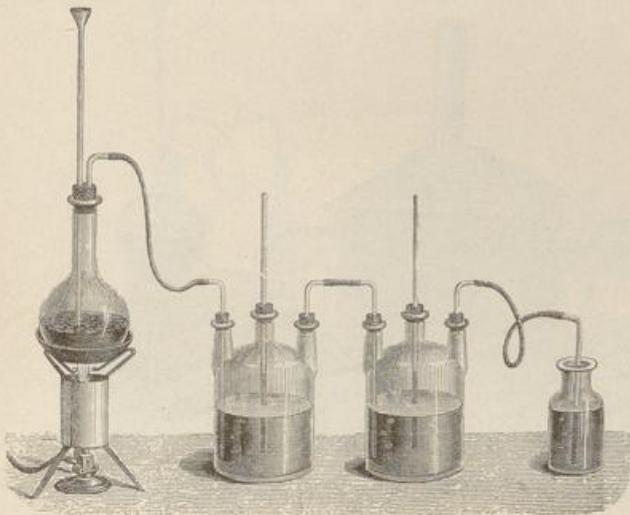


Fig. 650. Darstellung von Chlorwasser.



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.

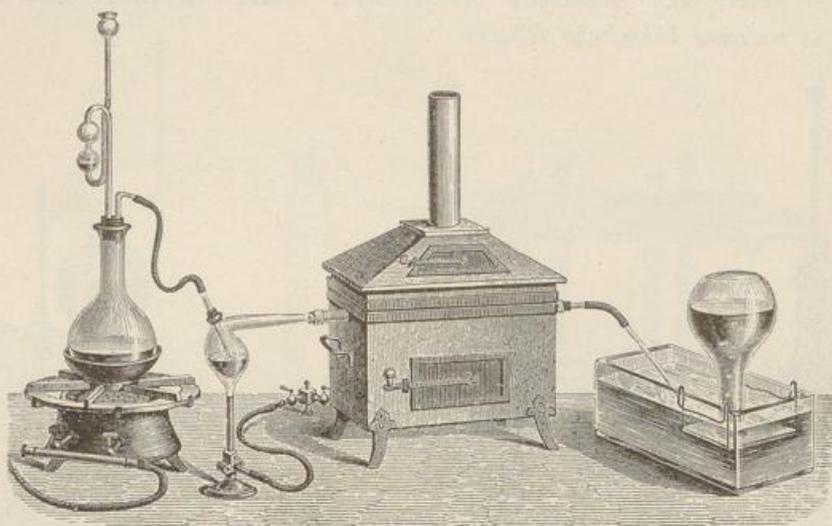


Fig. 652. Umwandlung von Wasser in Chlorwasserstoff.

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

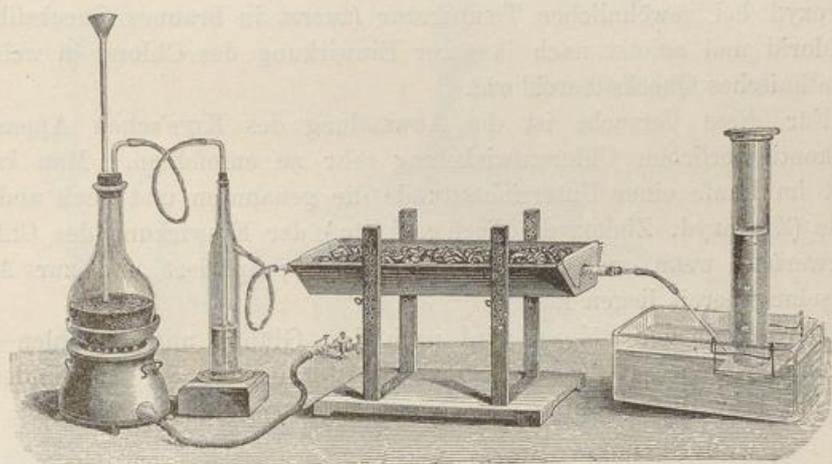


Fig. 653. Umwandlung von Kalk in Chlorealcium.

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  $\text{SiCl}_4$  (bei welchem man die Vorlage mit einer Kälte-

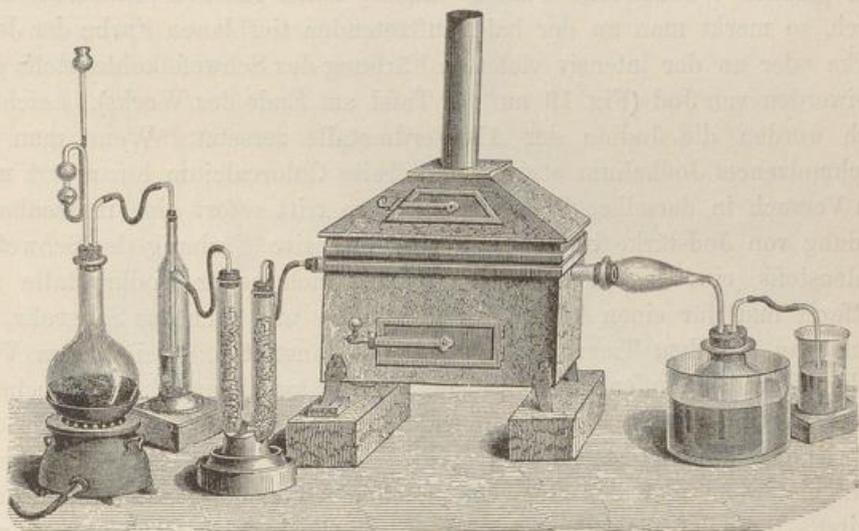


Fig. 654. Umwandlung von Aluminiumoxyd in -chlorid.

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

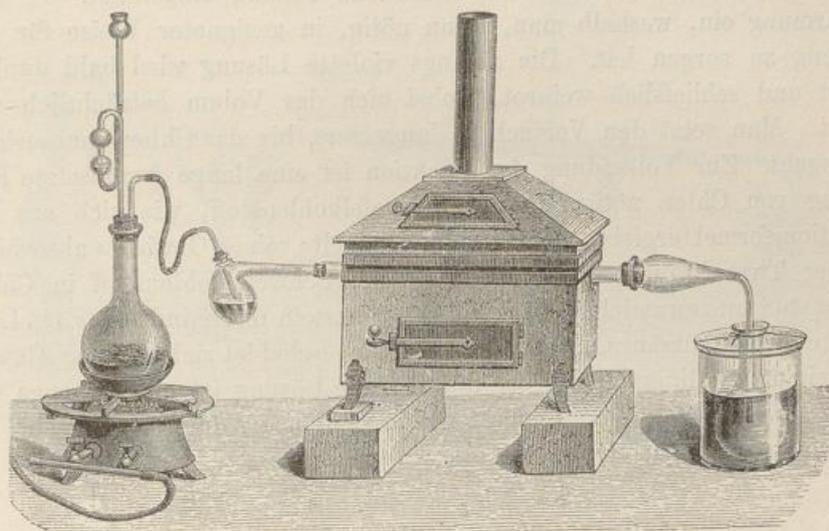


Fig. 655. Umwandlung von Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff.

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  $\text{SCl}_2$  (dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf Schwefel), bezw. Siliciumchlorid  $\text{SiCl}_4$  (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.

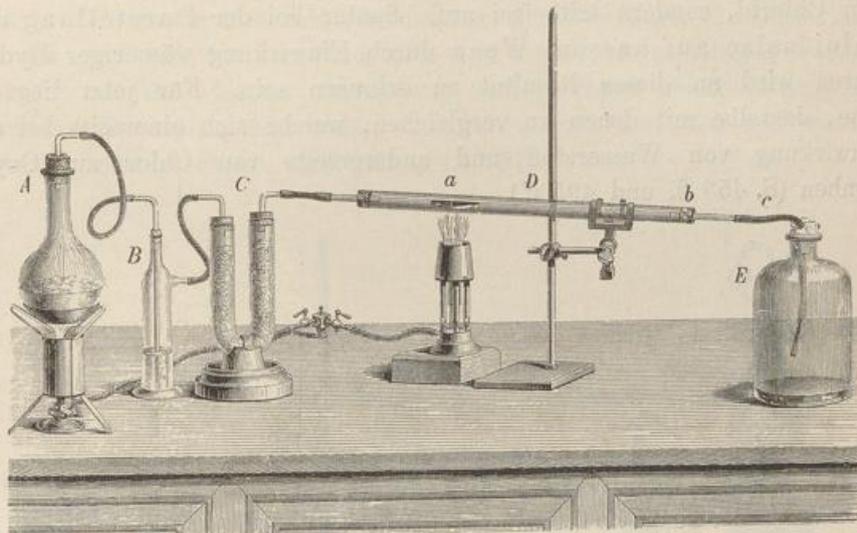


Fig. 656. Umwandlung von Kupferoxyd in -chlorid.

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.).

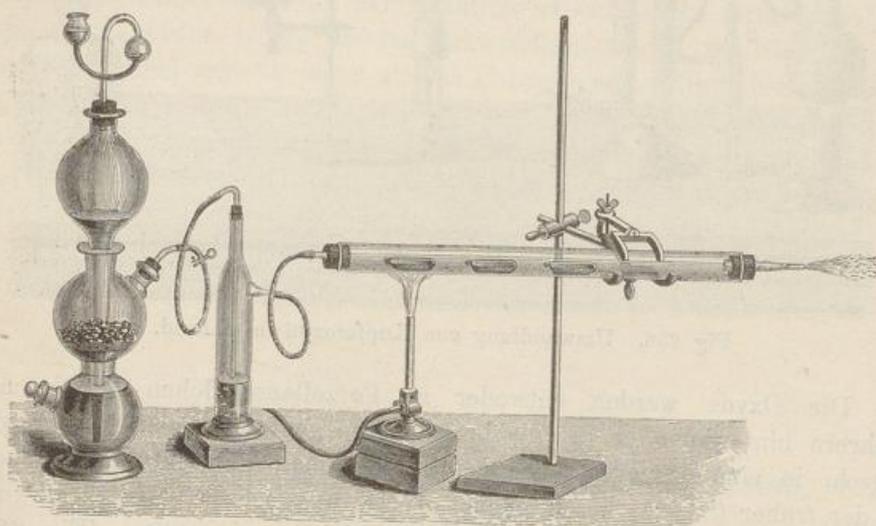


Fig. 657. Umwandlung von Oxyden in Sulfide.

#### § 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-

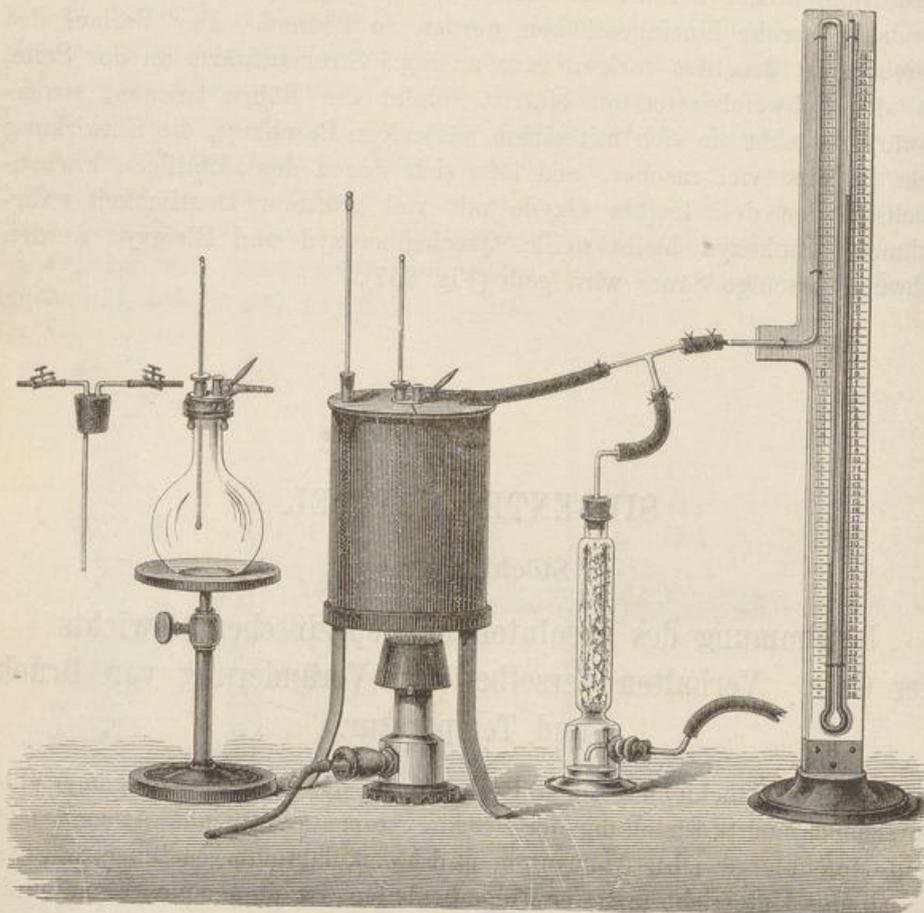


Fig. 658. Verhalten der Gase bei Veränderung von Druck und Temperatur.

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  $200^{\circ}$  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  $4^{\circ}$  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  $0^\circ$  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  $100^{\circ}$  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  $t^{\circ}$  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  $t^{\circ}$  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  $0^\circ$  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 Chlорcalciumturmes 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  $0^\circ$  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  $0^\circ$  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

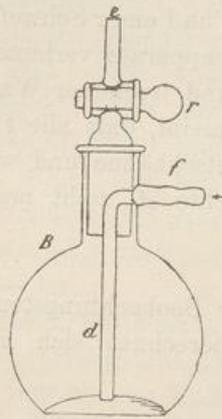


Fig. 659.

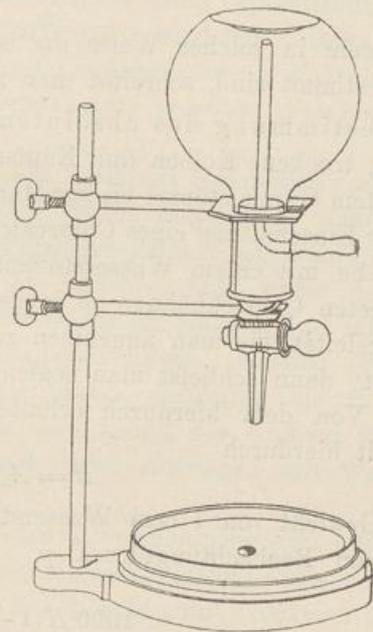


Fig. 660.

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

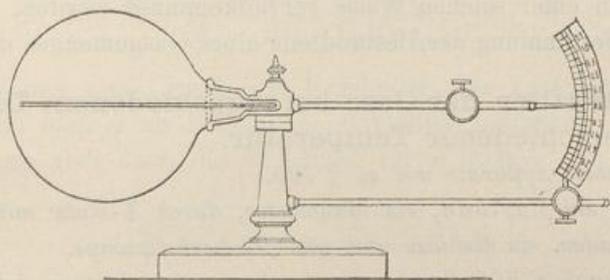


Fig. 661. Gaswage nach Lux.

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).

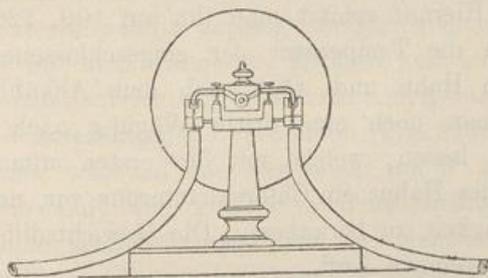


Fig. 662. Gaswage nach Lux.

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 vervollkommen 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  $\alpha$  als bekannt ( $= 0,003665$ ) annimmt.

Man kann aber auch die Gleichung für  $\alpha$  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  $\alpha$  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 Glasblase-tisch) 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.