



## **Technik der Experimentalchemie**

**Arendt, Rudolf**

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

Vierter Abschnitt. Partielle Oxydationen, Chlorierungen etc. und  
Reduktionen, Spaltungen und Umsetzungen im Radikal.

---

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

## Vierter Abschnitt.

### Partielle Oxydationen, Chlorierungen etc. und Reduktionen, Spaltungen und Umsetzungen im Radikal.

#### ERSTES KAPITEL.

##### Oxydationsmittel.

Sehr viele höhere Oxyde, sowohl der Metalloide als auch der Metalle treten einen Teil ihres Sauerstoffs ab, wenn sie unter geeigneten Bedingungen mit oxydierbaren Körpern — sei es mit Elementen, sei es mit niederen Oxyden, sei es endlich mit organischen Substanzen — zusammen treffen. Sie werden dann, je nach den Umständen, entweder zu niederen Oxyden oder auch vollständig reduziert. Vorgänge der letzteren Art sind bereits im zweiten Abschnitt unter dem Kapitel „Reduktion“ besprochen. Hier an diesem Orte handelt es sich in erster Linie um die partiellen Reduktionen, doch werden gelegentlich auch einzelne Fälle vollständiger Reduktion mit zu erwähnen sein.

##### I. Schwefelsäure als Oxydationsmittel.

###### § 179. Einwirkung der freien Schwefelsäure auf Kohle, bezw. Kupfer.

Zwei Kolben (300—500 ccm) mit Gasableitungsrohr, ein hoher Fußcylinder mit Rohr wie zur Absorption des Salzsäuregases, einige bunte Blumen und mit Blauholzabköchung getränkte Stücke Baumwollenzeug. Konzentrierte Schwefelsäure, Kupferblechschnitzel, gröblich gestoßene Kohle.

a) Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer. Etwa 50 g Kupferblechschnitzel werden in dem Kolben mit so viel konzentrierter Schwefelsäure übergossen, dass sie dadurch vollständig bedeckt werden (Fig. 769); dann verschließt man den Kolben, setzt den Apparat so zusammen, wie Figur 770 zeigt, und erhitzt nach Untersetzung einer eisernen Schale anfangs sehr gelinde, dann etwas stärker, bis die Masse zu schäumen beginnt. Die schweflige Säure, die sich entwickelt, füllt den hohen Fusscylinder, indem sie darin von unten aufsteigt, und tritt durch den Kautschukschlauch in die in dem kleineren Cylinder enthaltene Sperrflüssigkeit, welche zuvor durch Lackmus blau gefärbt

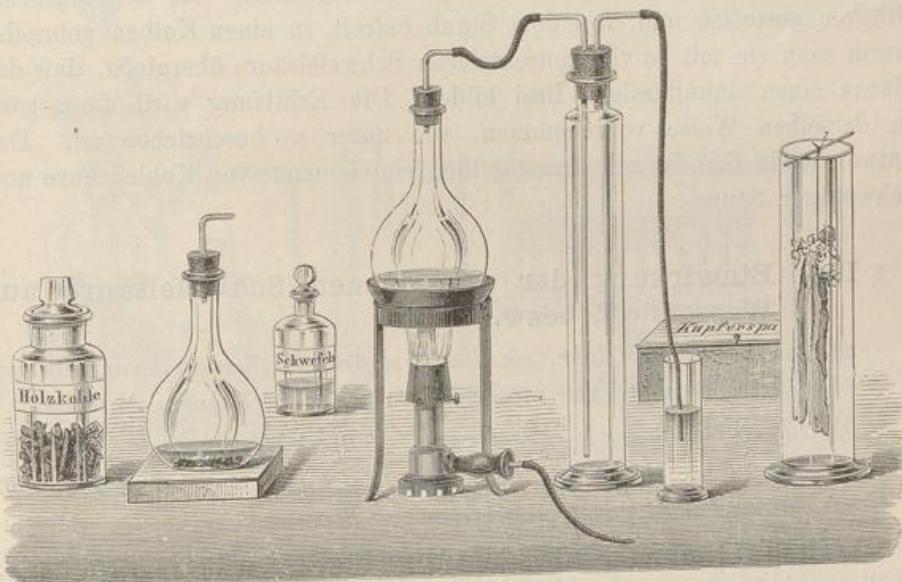


Fig. 769.

Fig. 770.

Fig. 771.

Zersetzung von Schwefelsäure durch Holzkohle und Kupfer.

wurde. An der bald eintretenden Änderung der Farbe in rot erkennt man das Auftreten einer flüchtigen Säure. Man hebt dann, während die Gasentwickelung ihren Fortgang nimmt, den Schlauch aus der Sperrflüssigkeit und senkt ihn in einen anderen Cylinder, in welchem man angefeuchtete, bunt gefärbte Lappen und Blumen eingehängt hat, und bedeckt ihn mit mehrfach zusammengelegtem, ganz durchfeuchtetem Fließpapier und darüber mit einer Glasplatte (Fig. 771). Durch das bald eintretende Bleichen der Farbstoffe, sowie auch durch den Geruch wird das Gas als schweflige Säure erkannt. Da die Zersetzung im Kolben bei zu starker Erhitzung leicht sehr stürmisch wird, entfernt man die Lampe, sobald die Gasentwickelung begonnen hat, welche dann eine Zeitlang

ohne Zufuhr neuer Wärme ruhig von statthen geht, und schiebt die Lampe erst wieder unter, wenn das Aufschäumen nachgelassen hat. Um von der austretenden schwefligen Säure nicht belästigt zu werden, ist der Versuch im Abzuge auszuführen. Der Rückstand im Kolben, welcher bei längerem Erhitzen eine teigige Beschaffenheit annimmt, enthält wasserfreies Kupfersulfat und den Rest der unzersetzten Schwefelsäure. Man versetzt ihn mit viel Wasser und läfst ihn unter zeitweiligem Umschütteln einige Zeit stehen. Die Lösung hat dann, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, die blaue Farbe des Kupfervitriols.

b) Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Kohle. Holzkohle wird im Mörser zu hirsekorn- bis erbsengroßen Stücken gestoßen und, von dem Staub befreit, in einen Kolben gebracht, worin man sie mit so viel konzentrierter Schwefelsäure übergieft, dass das Ganze einen dünnflüssigen Brei bildet. Die Erhitzung wird dann ganz in derselben Weise vorgenommen, wie unter a) beschrieben ist. Das entweichende Gas ist selbstverständlich ein Gemenge von Kohlensäure und schwefliger Säure.

### § 180. Einwirkung der gebundenen Schwefelsäure auf Wasserstoff, bzw. Kohle.

- a) Ein böhmisches Rohr, ein Wasserstoffentwickelungsapparat, ein mit Chlorcalcium gefüllter Absorptionsturm; schwefelsaures Natrium.
- b) Ein Porzellantiegel; schwefelsaures Natrium, Kienruss.
- c) Ein kurzes böhmisches Rohr oder ein Kugelrohr, ein Wasserstoffentwickelungsapparat; schwefelsaures Blei.

a) Reduktion von Natriumsulfat durch Wasserstoff. Kry stallisiertes Natriumsulfat wird durch Erhitzen in einer Porzellanschale entwässert und zerrieben in eine böhmische Röhre gebracht, welche man unter Einschaltung eines mit Chlorcalcium gefüllten Absorptionsturms mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat verbindet und auf zwei Röhrenträger legt. Nachdem alle Luft durch Wasserstoff aus dem Apparat vertrieben ist, erhitzt man das Rohr anfangs gelinde, zuletzt stark (Fig. 772), worauf man bald reichliche Mengen von Wasserdampf aus dem offenen Ende des Rohrs austreten sieht. Der zur Wasserbildung nötige Sauerstoff kann nur dem Salze entzogen worden sein, welches demnach reduziert sein muss. Daß die Reduktion in diesem Falle keine partielle, sondern eine vollständige ist, wird aus dem Verhalten des Salzrückstandes erkannt. Derselbe löst sich in Wasser, reagiert alkalisch, und die Lösung giebt auf Zusatz von Schwefelsäure nicht den Geruch nach schwefliger Säure, sondern nach Schwefelwasserstoff.

b) Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle. Durch Erhitzen entwässertes Natriumsulfat wird mit Kienruss gemengt und in einem Porzellantiegel stark erhitzt; nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in Wasser und erkennt an der Reaktion der Lösung und durch den auf Zusatz von Schwefelsäure auftretenden Schwefelwasserstoffgeruch, dass auch hier die Reduktion eine vollständige war. Anwendung dieser Reaktion zur Fabrikation der Soda nach dem LEBLANC'schen Prozefs.

c) Reduktion von Bleisulfat durch Wasserstoff. Etwas durch Erhitzen völlig entwässertes Bleisulfat wird in ein kurzes böhmisches Rohr oder in ein Kugelrohr gebracht und mit einem Wasserstoffapparat

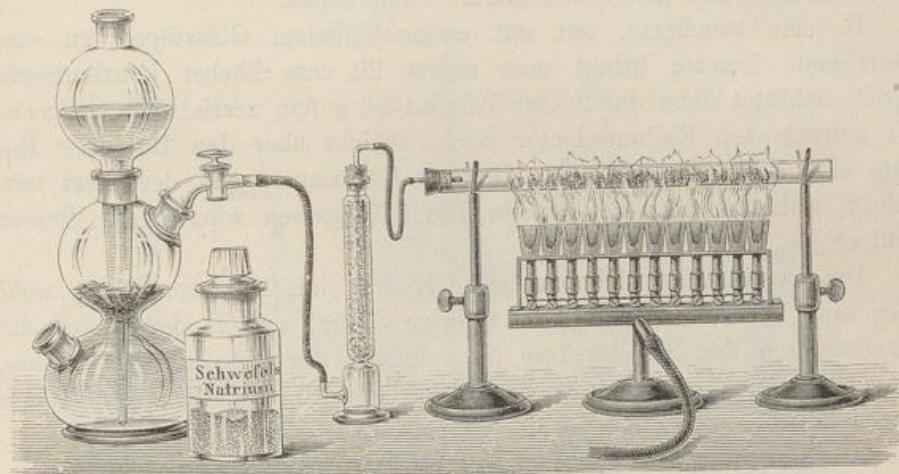


Fig. 772. Reduktion von Natriumsulfat durch Wasserstoff.

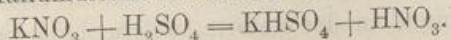
verbunden. Auch hier bemerkt man nach dem Erhitzen des Rohrs bald das Auftreten wässriger Dämpfe und erkennt an der Schwärzung des Salzes den Übergang desselben in Schwefelblei.

## II. Oxyde des Stickstoffs als Oxydationsmittel.

### § 181. Darstellung von Salpetersäurehydrat.

*Eine tubulierte Retorte mit eingeschliffenem Glasstopfen, eine Kolbenvorlage. Kaliumnitrat, konzentrierte Schwefelsäure.*

Theoretisch entsteht durch Einwirkung von höchst konzentrierter Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) auf trockenes Kaliumnitrat Salpetersäurehydrat und Kaliumdisulfat nach der Gleichung:



Letzteres kann durch mässiges Erhitzen abdestilliert werden. Nachdem dies geschehen ist, wirkt das entstandene Kaliumdisulfat auf den noch unzersetzten Salpeter unter Bildung von Kaliummonosulfat und Salpetersäurehydrat ein:



Hierzu aber ist eine höhere Temperatur erforderlich, wobei ein grosser Teil des Salpetersäurehydrats in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt und das Destillat unter Gelbfärbung stark unreinigt. Es ist deshalb vorzuziehen auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht 2, sondern nur 1 Mol.  $\text{KNO}_3$  anzuwenden, welche Mengen nahezu gleichen Gewichten von Kaliumsalpeter und Schwefelsäure entsprechen.

In eine tubulierte, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel zu verschliessende Retorte bringt man zuerst 20 ccm höchst konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , schüttet dann durch den Tubulus 36 g fein zerriebenen, reinen, gut getrockneten Kaliumsalpeter nach, schiebt über den Hals der Retorte eine Kolbenvorlage, setzt diese in Kühlwasser und destilliert vorsichtig, während man die Vorlage durch Aufgießen von kaltem Wasser kühl erhält.

Das Destillat ist nicht das reine Hydrat (mit 100 p. c.  $\text{HNO}_3$ ), wohl aber eine höchst konzentrierte wässrige Säure, mittels deren sich die Eigenschaften der Salpetersäure (ihre leichte Zersetzung im Lichte, ihre Einwirkung auf organische Körper etc.) in auffallendster Weise zeigen lassen.

#### § 181 A. Zersetzung der wasserfreien Salpetersäure.

*Eine tubulierte Retorte (4), ein Kohlensäureentwickelungsapparat, eine pneumatische Wanne, ein Glaskolben von 1 l Inhalt, salpetersaures Blei.*

Einige Eßlöffel salpetersaures Blei werden im Mörser fein zerrieben und in eine tubulierte Retorte gebracht. In den Tubulus derselben setzt man einen Kork mit Gaseinleitungsrohre und verbindet diese rückwärts unter Einschaltung einer Trockenflasche mit einem Kohlensäureentwickelungsapparat. Der Hals der Retorte wird mit einer Gasableitungsrohre verbunden, welche unter den Hals eines mit Wasser gefüllten, in der pneumatischen Wanne stehenden Glasballons führt (Fig. 773). Man beginnt den Versuch damit, dass man durch Kohlensäure alle Luft aus dem Apparat austreibt; dann unterbricht man die Verbindung mit dem Kohlensäureentwickelungsapparate durch Anlegung eines Quetschhahns, führt das Gasableitungsrohr unter den Kolben in der pneumatischen Wanne und erhitzt die Retorte langsam. Schon ehe das Salz schmilzt, zeigen sich rote Dämpfe in der Retorte, welche bald tief braunrot werden

(vergl. § 153). Das in den Ballon tretende Gas ist farblos, und wenn das Sperrwasser, sowie das Wasser in dem Ballon mit Lackmus blau gefärbt war, so wird es sehr bald intensiv gerötet. Man setzt die Entwicklung so lange fort, bis der ganze Bauch des Kolbens mit Gas gefüllt ist, und entfernt die Retorte. Hierauf schiebt man unter Wasser ein Stück festes Kali in den Hals des Ballons, verschließt die Öffnung desselben mit der Hand und schüttelt stark, wodurch infolge der Absorption der mit in den Kolben aus der Retorte ausgetretenen Kohlensäure ein partielles Vakuum entsteht. Man sorge dafür, daß während des Schüttelns keine Luft eintritt, tauche den Ballon unter Wasser und ziehe

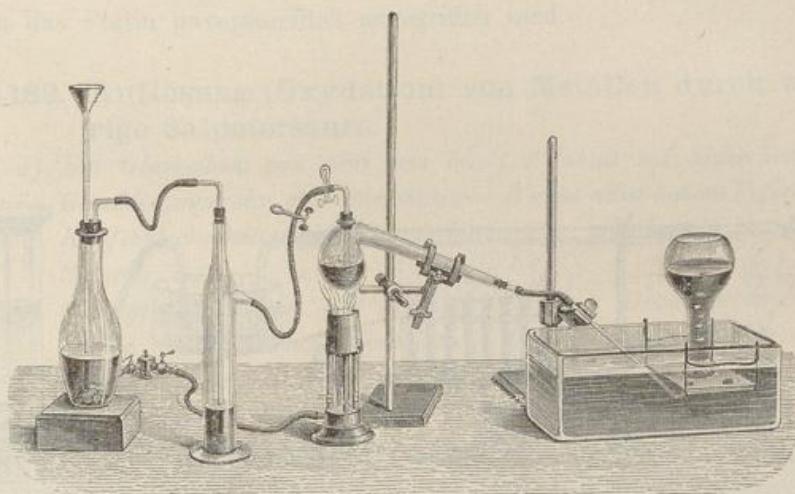


Fig. 773. Zersetzung des salpetersauren Bleies durch Hitze.

die Hand ab, worauf das Wasser in dem Halse etwas steigen wird; hier nach hebe man ihn mit einer Glasplatte bedeckt aus der Wanne, stelle ihn aufrecht auf den Tisch und tauche einen glimmenden Span ein, welcher sich lebhaft darin entzündet und mit hellem Glanze verbrennt. Da dieser Sauerstoff nur der Salpetersäure entstammen kann (der Rückstand in der Retorte ist Bleioxyd), so folgt, daß diese durch die Wärme zersetzt ist, und daß die roten Dämpfe eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs darstellen, welche sich in Wasser löst und diesem eine saure Reaktion erteilt.

### § 182. Zersetzung der konzentrierten Salpetersäure durch Hitze.

*Eine tubulierte Retorte (3) mit in den Tubulus eingeschliffenem Sicherheitsrohre, ein böhmisches Glasrohr oder*

ein Porzellanrohr mit U-förmiger Kühlvorlage und Gasabführungsrohr, eine pneumatische Wanne.

Auch die wasserhaltige konzentrierte Salpetersäure zersetzt sich in der Hitze, indem sie in Untersalpetersäure (rote Dämpfe) und Sauerstoff zerfällt. Um dies zu zeigen, füllt man etwa 50 ccm konzentrierte Salpetersäure in eine tubulierte Retorte, welche mit einem Sicherheitsrohr versehen ist. Soll die Retorte wiederholt zu diesem Versuche benutzt werden, so ist es am besten, eine solche mit eingeschliffenem Sicherheitsrohr zu wählen. Für einmaligen Gebrauch genügt aber auch eine Verbindung durch Kork- oder Kautschukstöpsel, welche allerdings

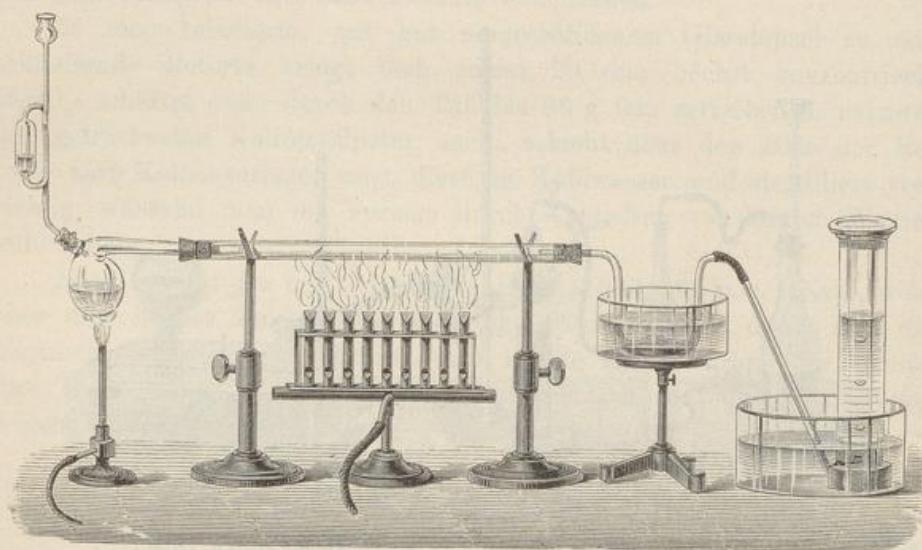


Fig. 774. Zersetzung der Salpetersäure durch Hitze.

bei wiederholter Benutzung des Apparats zu erneuern ist. Dasselbe gilt von den Stöpseln, durch welche das Zersetzungsröhr mit der Retorte und mit der Vorlage verbunden ist. Ist das Zersetzungsröhr von Glas, so legt man beim Erhitzen eine Blechrinne unter, was bei Anwendung eines Porzellanrohrs unnötig ist. Die Vorlage wird durch Wasser gekühlt. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist (Fig. 774), erhitzt man zuerst das Zersetzungsröhr und bringt dann die Salpetersäure in der Retorte durch Untersetzen einer kleinen Lampe zum Sieden. Die Untersalpetersäure kondensiert sich zu einer rotbraunen Flüssigkeit in der Vorlage, doch enthält diese immer noch einen Anteil unzersetzter Salpetersäure. Der Sauerstoff wird in der pneumatischen Wanne im Cylinder aufgefangen.

A. W. HOFMANN (Einleitung in die moderne Chemie, 5. Aufl., S. 202) benutzt zur Ausführung dieses Versuchs eine tubulierte Platinretorte

(dieselbe, welche auch zur Wasserbildung in gröfserem Mafsstabe durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff [S. 367, § 38] gedient hat), indem er in den Tubulus derselben mittels Gips das Rohr eines verschliessbaren gläsernen Tropftrichters einsetzt und das Ende der Abzugsröhre ebenfalls durch Gips mit der U-förmigen Vorlage verkittet. Der Tropftrichter wird bei geschlossenem Hahn mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, der Bauch der Platinretorte zum Glühen erhitzt und hierauf die Säure durch geeignete Stellung des Hahns tropfenweise in die Retorte einfließen gelassen. Die Zersetzung geht sogleich von statten, und die Dämpfe der Untersalpetersäure kondensieren sich in der gekühlten Vorlage. Es ist hierbei zu beachten, daß die Salpetersäure frei von Salzsäure sei, weil sonst das Platin unvermeidlich angegriffen wird.

### § 183. Auflösung (Oxydation) von Metallen durch wässrige Salpetersäure.

- a) Ein Glaskolben von 500 ccm bis 1 l Inhalt mit Sicherheits- und Gasableitungsrohr, eine pneumatische Wanne nebst hohem Fusscylinder. Kupferblechschnitzel oder Kupferblechspäne; gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure.
- b) Vier grosse Becher- und zwei Kelchgläser. Granuliertes Zink, in Stücke zerschnittener Eisendraht, Zinnfolie. Quecksilber, einige Schnitzel chemisch reinen Silbers.

Da die Salpetersäure, wie aus den eben beschriebenen Versuchen hervorgeht, leicht einen Teil ihres Sauerstoffs abgibt, so kann sie als kräftiges Oxydationsmittel dienen und ist infolgedessen geeignet, Metalle, die von anderen (nicht sauerstoffabgebenden) Säuren (verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure) nicht angegriffen werden, aufzulösen oder doch wenigstens zu oxydieren.

a) Auflösung von Kupfer in verdünnter Salpetersäure. Ein wie eine Gasentwickelungsflasche hergerichteter geräumiger Kolben von mindestens 500 ccm Inhalt wird mit etwa 50 g Kupferblechschnitzel beschickt, dann mit dem Stöpsel verschlossen, und das kurze Gasableitungsrohr mit einem längeren Kautschukschlauch verbunden. Letzteren senkt man in das Abzugsrohr des Experimentirtisches oder führt ihn, wenn solches nicht vorhanden ist, ins Freie. Hierauf gießt man durch das Trichterrohr so viel Wasser, daß das Metall davon ganz bedeckt ist, und läßt gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure in nicht zu großer Menge nachfließen. Die Gasentwicklung beginnt nach kurzer Zeit, wodurch sich der Kolben mit roten Dämpfen füllt. Unter Zusatz neuer Salpetersäuremengen lichtet sich der gasförmige Kolbeninhalt allmählich und wird zuletzt nahezu farblos; das aus dem Kautschukschlauch austretende

Gas aber erscheint nach wie vor rot gefärbt. Man zeigt dies entweder durch momentanes Herausheben des Schlauchs aus dem Abzugsrohr oder besser, indem man ihn in einen geräumigen leeren und trockenen Kolben einsetzt, welcher sich alsbald mit roten Dämpfen anfüllt. Man sorge dafür, dass die Gasentwickelung weder zu stürmisch, noch zu träge wird. Um ersteres zu verhüten, begießt man den in eine Krystallisationsschale gestellten Kolben von außen mit Wasser oder verdünnt die nachzugefsende Salpetersäure mit etwas Wasser; wird die Entwicklung dagegen zu träge, so gießt man stärkere Säure nach und schüttelt. Nachdem das Gas in dem Kolben nahezu farblos erscheint, verbinde man den Kautschukschlauch rasch mit einem längeren Gasableitungsrohr und

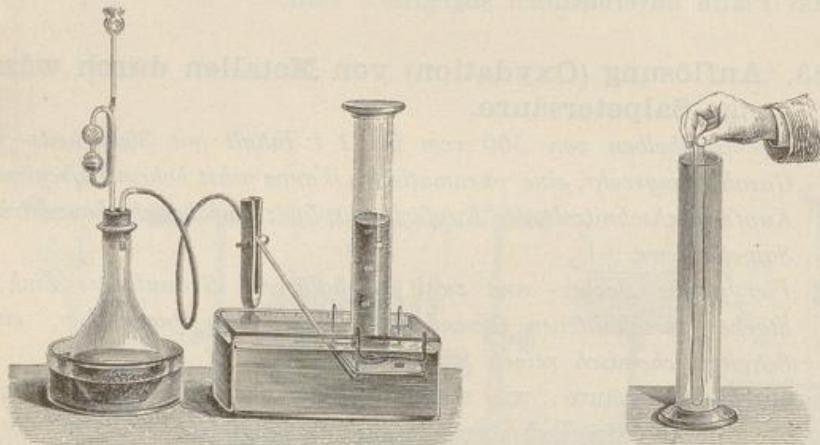


Fig. 775. Zersetzung der Salpetersäure durch Kupfer.

Fig. 776. Oxydation des Stickoxyds.

bringe dieses unter den Cylinder in die pneumatische Wanne (Fig. 775). Ein völlig farbloses Gas steigt im Cylinder auf und füllt diesen nach kurzer Zeit ganz an. Sobald dies erfolgt ist, zieht man den Kautschukschlauch wieder von der Gasableitungsrohre ab und senkt ihn in das Abzugsrohr des Experimentierthisches oder stellt den ganzen Kolben mit herabhängendem Kautschukschlauch vor das Fenster. Nun wird der Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt, aus der pneumatischen Wanne gehoben und aufrecht auf den Tisch gestellt. Man hat inzwischen einen langen, mehrfach zusammengefalteten Streifen Fließpapier mit Lackmuslösung, der man einige Tropfen Kalilauge zugesetzt hat, getränkt, hält diesen dann senkrecht über die den Cylinder bedeckende Glasplatte und senkt ihn, nachdem letztere weggezogen ist, rasch in den Cylinder (Fig. 776). An der Öffnung des Cylinders treten sogleich dicke, rote Dämpfe auf, während das Gas im unteren Teile des Cylinders noch farblos ist. Der

Lackmuspapierstreifen wird, soweit die roten Dämpfe reichen, intensiv gerötet, und indem jene den Cylinder von oben nach unten allmählich fortschreitend ganz ausfüllen, schreitet auch die Rötung des Lackmus in gleichem Mafse fort.

Die Deutung dieser Versuche bietet keinerlei Schwierigkeiten dar. Zunächst ergiebt sich unmittelbar aus der Anschauung, daß die roten Dämpfe ein sekundäres Reaktionsprodukt sind, welches sich durch Einwirkung der Luft (offenbar des Sauerstoffs) auf das durch Zersetzung der Salpetersäure entstehende farblose Gas bildet, da bei Abschluss der Luft eine solche Einwirkung nicht wahrnehmbar ist. Die roten Dämpfe dokumentieren sich demnach als ein höheres Oxyd des Stickstoffs, und hieraus wiederum folgt, daß die Reduktion der Salpetersäure durch Kupfer eine tiefergreifende ist, als die durch bloßes Erhitzen. Zugleich zeigt sich, daß die roten Dämpfe den Charakter einer Säure tragen, während das farblose Gas indifferent ist, und endlich läßt sich aus der Abwesenheit des Sauerstoffs in den gasförmigen Reaktionsprodukten schließen, daß jener zur Auflösung des Kupfers mit verbraucht worden ist. (Man vergleiche hiermit einerseits die Auflösung der Metalle in verdünnter Schwefel- und Salzsäure [§ 148] und andererseits die Auflösung derselben in heißer konzentrierter Schwefelsäure [§ 179].)

Auf Grund dieser Thatsachen läßt sich die Reaktionsgleichung aufstellen.

b) Einwirkung der Salpetersäure auf andere Metalle. Vier große Bechergläser werden beschickt; das erste mit granuliertem Zink, das zweite und dritte mit in kleine Stücke zerschnittenem Eisendraht, das vierte mit Stanniol; außerdem gießt man in ein Kelchglas etwas Quecksilber, und in ein zweites bringt man einige Silberblechschnitzel. Alle Gläser stehen unter dem durch vorheriges Anzünden der Gasflammen gut ventilirten Abzug. Nun gießt man in alle Gläser angemessene Quantitäten von konzentrierter Salpetersäure, nachdem man zuvor den Eisendraht in dem einen Glase mit etwas Wasser übergossen hat. Das Zink bewirkt eine äußerst heftige Reaktion, indem unter heftigem Aufschäumen blaßrot gefärbte Dämpfe entweichen; das Eisen, welches keinen Wasserzusatz bekommen hat, bleibt unangegriffen, das andere Eisen jedoch veranlaßt unter lebhaftem Aufbrausen die Entwicklung dunkelrot gefärbter Dämpfe; das Zinn (Stanniol) bleibt in der Regel eine kurze Zeitlang unangegriffen, dann aber sinkt es unter heftiger Reaktion zu einem weißen Pulver (Zinnoxyd) zusammen, wobei ebenfalls stark rot gefärbte Dämpfe entweichen; Quecksilber und Silber endlich geben eine weniger stürmische Gasentwickelung und lösen sich zu einer klaren Flüssigkeit auf (Fig. 777).

Diese Versuche, im Zusammenhang mit dem unter a) beschriebenen, zeigen, daß die Salpetersäure durch alle die genannten Metalle reduziert wird, doch lassen sich einige Verschiedenheiten erkennen, und zwar nicht nur in Bezug auf die Art des Angriffs, sondern auch in Anbetracht der entstandenen Produkte. Eine wirkliche Lösung erleiden von der konzentrierten Salpetersäure nur das Zink, das Quecksilber und das Silber (wie

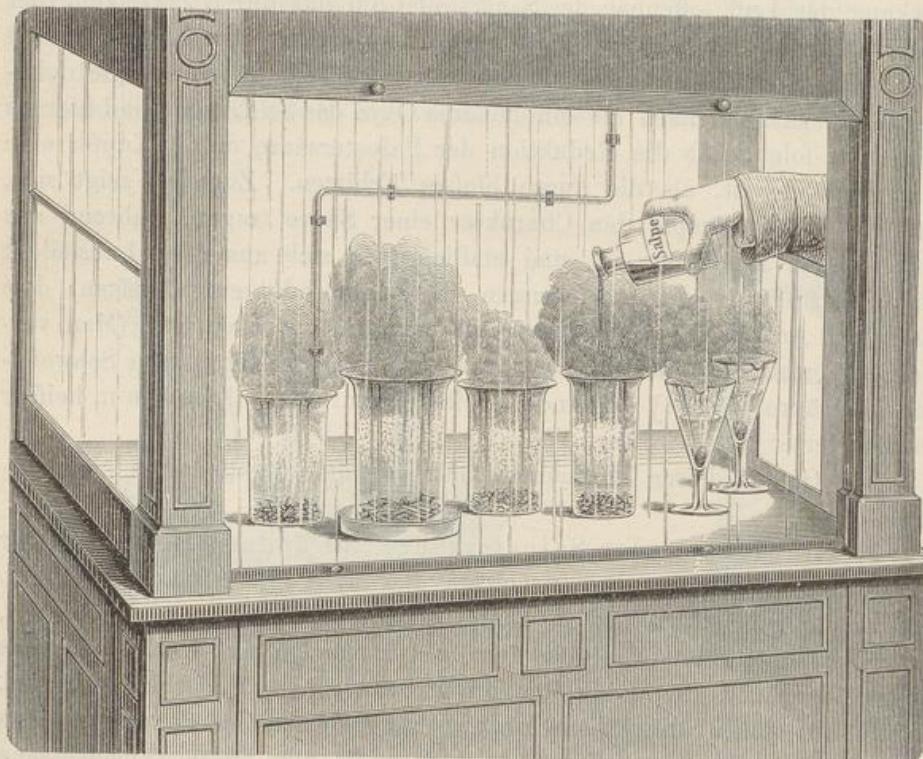


Fig. 777. Einwirkung von Salpetersäure auf Zink, Eisen, Zinn, Quecksilber, Silber etc.

sich durch nachträgliche Verdünnung der Lösungen mit Wasser leicht ergiebt). Auch das Eisen wird gelöst, aber nur von der verdünnten Salpetersäure, während es von der konzentrierten anscheinend nicht angegriffen wird (passives Eisen, dessen Bildung darauf beruht, daß es sich oberflächlich mit einer dünnen Schicht von Eisenoxyduloxyd bedeckt [RAMANN\*], wodurch es für die Säure unangreifbar wird). Das Zinn endlich wird zwar oxydiert (zu Zinnoxyd), aber nicht gelöst.

\* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 14, S. 1430. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 645.

**§ 184. Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen.**

- a) *Ungefärzte Wolle, Federn, gewöhnliche Salpetersäure.*
- b) *Indigolösung, gewöhnliche Salpetersäure.*
- c) *Ein Holzkasten von einigen Litern Inhalt, kleingeschnittenes Heu, höchst konzentrierte Salpetersäure.*
- d) *Ein hohes, weites Cylinderglas, eine kleine Porzellanschale (5—6 ccm Durchmesser) nebst Chamotteuntersatz, ein langgestielter eiserner Löffel, rote rauchende Salpetersäure, englische Schwefelsäure, Terpentinöl.*

a) **Gelbfärbung organischer Substanzen.** Betupft man Federn, Wolle oder Kork mit konzentrierter Salpetersäure, so färben sich diese Substanzen nach einiger Zeit gelb. (Gelbfärbung der Haut und der Nägel an den Händen bei unvorsichtigem Arbeiten mit Salpetersäure.)

b) **Entfärbung von Indigolösung.** Wasser, in einem Probierrörchen, wird durch einige Tropfen Indigolösung (hergestellt durch Verreiben von Indigo mit rauchender Schwefelsäure und Wasser) blau gefärbt, mit Salpetersäure versetzt und wenn nötig etwas erwärmt. Die blaue Farbe verschwindet sofort und macht einer blaßgelben Platz. Diese Reaktion dient zur Erkennung der Salpetersäure. Sie tritt auch ein, wenn man eine kleine Menge eines salpetersauren Salzes, in Wasser gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt und wie oben behandelt.

c) **Entzündung von Heu durch konzentrierte Salpetersäure.** In einen Holzkasten (Cigarrenkasten) von annähernd kubischer Form (Seitenlänge 15—18 cm) bringt man eine mehrere Centimeter hohe Schicht von klein zerschnittenem Heu und begießt dieses mit konzentrierter Salpetersäure, so daß es davon ganz durchfeuchtet, aber nicht naß wird; ein Überschuss ist zu vermeiden. Hierauf deckt man eine zweite Schicht und behandelt diese ebenso, bis der Kasten gefüllt ist. Man beeile sich bei dieser Arbeit, welche man unter dem Abzug oder besser ganz im Freien ausführt. Dann wird der Kasten mit dem Holzdeckel bedeckt und in einem größeren Kasten ganz mit Heu umgeben. Zuerst entweichen reichliche Mengen roter, dann weißlich gefärbter Dämpfe, worauf eine Rauchentwicklung eintritt. Nimmt man jetzt den Deckel ab, so zeigt sich das Innere des Kastens ziemlich stark glühend, und nach Zutritt der Luft schlagen bald Flammen heraus. Man halte Wasser zum Löschen bereit. Damit dieser Versuch gelinge, muß man nach KRAUT\* Löschen bereit. Damit dieser Versuch gelinge, muß man nach KRAUT\* Löschen bereit.

\* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 14, S. 301. — Chem. Centr.-Blatt 1881, S. 291.

dazu nach HAAS auch schon die gewöhnliche konzentrierte Säure des Handels von 1,395 spez. Gew. aus, wenn man für eine möglichst lückenlose Füllung des Holzkastens sorgt und diesen durch gutes Einpacken vor Abkühlung schützt. Wie neuere Versuche des letztgenannten Chemikers\* dargethan haben, vermag selbst noch eine Säure von 1,25 spez. Gew. die Entzündung zu bewirken. Ein mit Heu vollgestopfter kleiner Korb, dessen Inhalt ganz mit der betreffenden Salpetersäure übergossen und mit einem Stein beschwert war, wurde nach  $2\frac{1}{4}$  Stunden in Brand gesetzt.

d) Entzündung von Terpentinöl. Man mische in einem kleinen Porzellanschälchen annähernd gleiche Mengen rote rauchende Salpetersäure und konzentrierte englische Schwefelsäure durch Umrühren mit einem Glasstab, bringe das Schälchen auf einen in einem hohen Cylinderglas befindlichen Chamotteuntersatz und gieße mittels eines langgestielten eisernen Löffels aus der Entfernung einige Tropfen Terpentinöl hinein (im Abzug!). Jeder einfallende Tropfen entzündet sich sofort unter einer Explosion, welche indes, wenn man sich gegen das Verspritzen schützt, völlig gefahrlos ist.

### § 185. Verhalten der Salpetersäure zu Gold und Platin. Königswasser.

*Einige Schnitzel Platinblech, etwas Golddraht. Starke Salpetersäure, Salzsäure.*

Man zeigt, indem man Platin, bzw. Gold in einem Probiergläschen mit Salpetersäure übergießt, daß weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein Angriff auf die Metalle erfolgt, daß aber beide gelöst werden, wenn man sie mit Königswasser (Salpetersalzsäure) gelinde erwärmt. Die Annahme, daß sich hierbei Chloruntersalpetersäure ( $\text{NOCl}_2$ ) bilde, ist neuerdings durch TILDEN\*\* und GOLDSCHMIDT\*\*\* bestritten worden.

### § 186. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

*Einige Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glase. Salpeter, Schwefel und Kohle in kleinen, bis höchstens erbsengroßen Stücken, Schwefelarsen, Schwefelantimon, Eisenpulver.*

a) Entbindung von Sauerstoff aus schmelzendem Salpeter. In einem Probierrörchen aus schwer schmelzbarem Glase wird etwas Salpeter über der Lampe allmählich geschmolzen, wobei man dem Rörchen im Halter eine schräge Stellung giebt. Nachdem die Masse in ruhigen

\* *Die Chemische Industrie*, Bd. 8, S. 173. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 719.

\*\* *Chemical News*, Bd. 29, S. 183. — *Chem. Centr.-Blatt* 1874, S. 370.

\*\*\* *Liebig's Annalen*, Bd. 207, S. 120. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 564 und 1881, S. 291.

Fluſs gekommen ist, giebt man stärkere Hitze, bis der Boden des Rohrs glühend erscheint. Man beobachtet ein langsames, allmählich stärker werdendes Aufsteigen kleiner Gasbläschen. Nachdem dies eine längere Zeit angedauert hat, führt man einen glühenden Span in das Innere des Rohrs bis nahe an die Oberfläche des geschmolzenen Salzes, wodurch sich leicht eine Entflammung des Spans bewirken lässt. Da hierbei keine roten Dämpfe entweichen, muſſt der Rest des Salpetersäuremoleküls mit dem Kali verbunden bleiben, also das Salz einer Säure mit geringerem Sauerstoffgehalt entstehen (daſſ dieses Salz salpetrigsaures Kali ist, wird sich weiter unten durch die Reaktion desselben auf Jodkaliumstärkelösung darthun lassen).

b) Sauerstoffübertragung durch schmelzenden Salpeter auf brennbare Körper. Salpeter wird in einem Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glas zum Schmelzen gebracht, und nach etwas stärkerem Erhitzen wirft man kleine Stücke von Schwefel und Kohle hinein. Der Schwefel schmilzt sogleich und verbrennt mit intensiv glänzendem Lichte, die Kohle entzündet sich bei der Berührung mit dem geschmolzenen Salz und wird heftig emporgesleudert, worauf sie unter fortwährendem Hüpfen vollständig verbrennt. Damit die glühenden Kohlenstücke nicht hinausgeworfen werden, giebt man dem Kölbchen über der Lampe eine geneigte Lage (Fig. 778).

Auch Sulfide (Schwefelantimon, Schwefelarsen) verbrennen auf geschmolzenem Salpeter mit blendendem Glanze, was man zeigt, indem man mit einem kleinen, langgestielten Löffel kleine Portionen davon in das Fläſchchen bringt.

Daſſ endlich auch Metalle oxydiert werden, zeigt sich durch Einschütten von etwas Eisenpulver, welches sich unter Aufschäumen (Stickstoff) löſt (s. unten: Eisenschießpulver). Das Reaktionsprodukt enthält Eisensäure, welche an Kali gebunden ist.

### § 187. Explosive Gemenge aus Salpeter und brennbaren Körpern.

*Salpeter, Schwefel, Holzkohle, Eisenstaub, Schwefelantimon, trockenes kohlensaures Kalium, Sägespäne. Eine Reibschale, mehrere kleine eiserne Schälchen, ein größerer Chamottetiegel als Untersatz.*

a) Schießpulvermischung. 8 Teile Salpeter werden in der Reibschale fein gerieben und dann mit 1 Teil Schwefel und 1 Teil Holzkohle, beide vorher für sich gepulvert, sorgfältig gemischt, wobei man jeden Druck vermeide. Will man jede Gefahr der Entzündung umgehen, so benutzt man zur Mischung nicht das Pistill des Mörsers, sondern eine Federfahne oder einen Holzspan. Dann bringt man etwa einen Eßlöffel

des Gemisches in eine eiserne Schale, welche man auf einen umgekehrten Tiegel setzt, und entzündet es mittels eines Fidibus unter dem Abzug.

b) Eisenschiefspulver. Statt der Kohle kann man auch Eisenstaub anwenden und erhält dann ein „Metallschiefspulver“. Zu diesem Zwecke mische man 1 Teil gepulverten Schwefel, 2 Teile Eisenstaub und 3 Teile gepulverten Salpeter sorgfältig miteinander (A. W. HOFMANN). Die Entzündung findet mit gleicher Lebhaftigkeit statt wie vorher, und durch Auslaugen der erkalteten geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man eine tiefrote Lösung (eisensaures Kali).

c) Indianisches Weifsfeuer. 48 Teile Salpeter,  $13\frac{1}{4}$  Teile Schwefel und  $17\frac{1}{4}$  Teile Schwefelantimon werden unter Anwendung der-

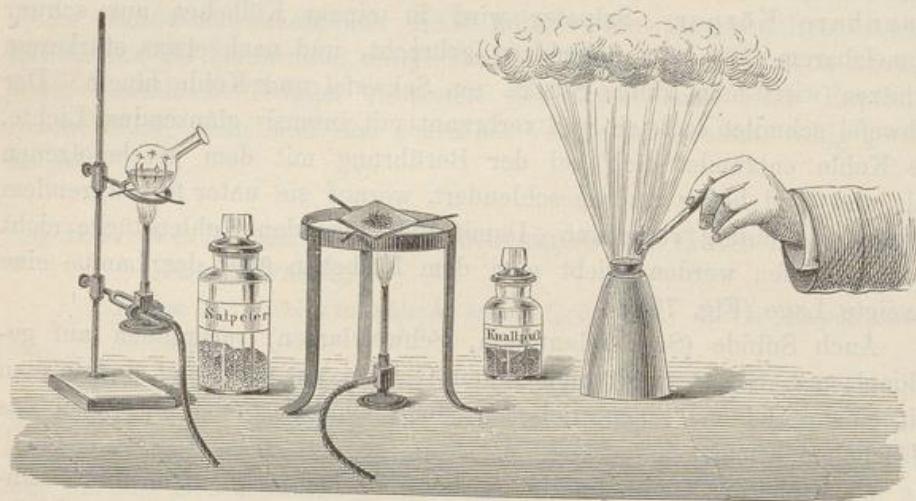


Fig. 778. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

Fig. 779.  
Knallpulver.

Fig. 780.  
BEAUMÉ'scher Schnellfluss.

selben Vorsichtsmaßregeln, wie unter a) gesagt, miteinander gemischt und auf die gleiche Weise entzündet. (Man hüte sich bei Wiederholung dieser Versuche, das pulverige Gemisch in die Eisenschale zu schütten, solange dieselbe noch heiß ist.) Oder man füllt das Gemenge in eine cylindrische Papierkapsel, stellt dieselbe aufrecht in Sand und brennt sie ab.

d) Knallpulver. Durch Mischen von 3 Teilen wohlgetrockneten Salpeters, 1 Teil vollständig entwässerten kohlensauren Kaliums und 1 Teil Schwefel erhält man ein Pulver, welches durch geeignete Erhitzung mit einem sehr heftigen Knall explodiert (Fig. 779). Durch Einwirkung des Schwefels auf das kohlensaure Kalium, welche schon bei gelinder Temperatur stattfindet, bildet sich zuerst Schwefelkalium, welches sich dann bei stärkerem Erhitzen mit dem ebenfalls geschmolzenen Salpeter momen-

tan oxydiert. Man führe den Versuch in der Weise aus, daß man auf einen Dreifuß ein Stück Eisenblech legt und eine starke Messerspitze des Salzes darauf bringt. Man erhitzt nun anfangs durch eine kleine Flamme vorsichtig, bis das Ganze geschmolzen ist, wobei man sich aber dem Apparat nicht allzusehr nähern möge. Ist dies geschehen, so steigert man die Hitze etwas, worauf der Knall erfolgt. Die Explosion ist so heftig, daß das Blech samt dem Drahtdreieck in der Regel tief eingebogen wird. Dabei aber ist sie vollständig gefahrlos.

e) BEAUMÉ'scher Schnellfluss. Unter diesem Namen ist ein Gemenge von 3 Teilen Salpeter, 1 Teil Schwefel und 1 Teil feinem Holzpulver (Sägespäne) bekannt, welches beim Entzünden sprühend abbrennt (Fig. 780). Die Entzündungstemperatur ist eine niedrige, was sich dadurch zeigen läßt, daß man das Gemenge in einer Walnußschale abbrennen kann, welche kaum oberflächlich verkohlt. Trotzdem schmilzt eine kleine Silbermünze, die man vor dem Entzünden hineingedrückt hat, zu einer Kugel zusammen, weil der überschüssige Schwefel, den das Pulver enthält, sich mit dem heißen Metall zu leicht schmelzbarem Schwefelsilber verbindet, aus welchem nachher die Kugel besteht.

f) Auffangung der Verbrennungsgase des Schießpulvers.\* Durch den Kork einer tubulierten Glasmölle von  $1\frac{1}{2}$ , 1 Inhalt geht 1. ein doppelter, mit Guttapercha überzogener Kupferdraht, zwischen dessen unteren Enden ein Stück feiner Platindraht ausgespannt ist, und 2. daneben ein Glasstab, an dessen unterem Ende eine Hülse von  $2\frac{1}{2}$ —3 cm Länge und 0,7 cm innerem Durchmesser (z. B. von Rohr) befestigt ist. Letztere wird mit einem Teig von fein zerriebenem Schießpulver und Alkohol ausgestrichen und festgestopft, so daß nirgends eine Luftblase bleibt. Beide Vorrichtungen befinden sich dicht unter dem Kork, und zwar so, daß der Platindraht den (trockenen) Pulverteig eben berührt. Man füllt nun die Mölle durch Eintauchen in die pneumatische Wanne bis unter die Hülse mit Wasser, hebt sie in die Höhe und stellt sie auf die Brücke der pneumatischen Wanne, dann verbindet man die beiden Guttaperchadrähte mit den Polen einer galvanischen Batterie und schließt den Strom. Die in der Hülse befindliche Pulvermischung wird durch den Platindraht entzündet, und unter ruhigem Aussprühen sinkt der Wasserspiegel, während die Mölle sich mit den Verbrennungsprodukten füllt. Der Versuch gibt eine anschauliche Vorstellung von der

\* VAN HASSELT, *Maandblad*, Bd. 9, S. 74. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 495. (S. die Tafel am Ende des Werks Fig. 5.) Die Detailzeichnung des Halses (5a) zeigt die Befestigung der mit Mehlpulver gefüllten Hülse und die Vorüberführung des zur Entzündung dienenden Platindrahts. Der Stab, an welchem die Hülse befestigt ist, läßt sich mit gelinder Reibung am Kork auf und ab schieben.

Wirkungsweise des Schießpulvers und von der Menge der dabei entwickelten Gase im Verhältnis zum Volum der explosiven Substanz.

g) Entzündungsversuch von Schießpulver zur Demonstration der Torpedowirkung. Man formt eine cylindrische Hülse von Pergament- oder Wachspapier durch mehrfaches Umwickeln eines Holz- oder Glasstabes, schließt dieselbe an der einen Seite mit einem Kork, durch welchen zwei mit Guttapercha überzogene Kupferdrähte gehen, die an



Fig. 781.

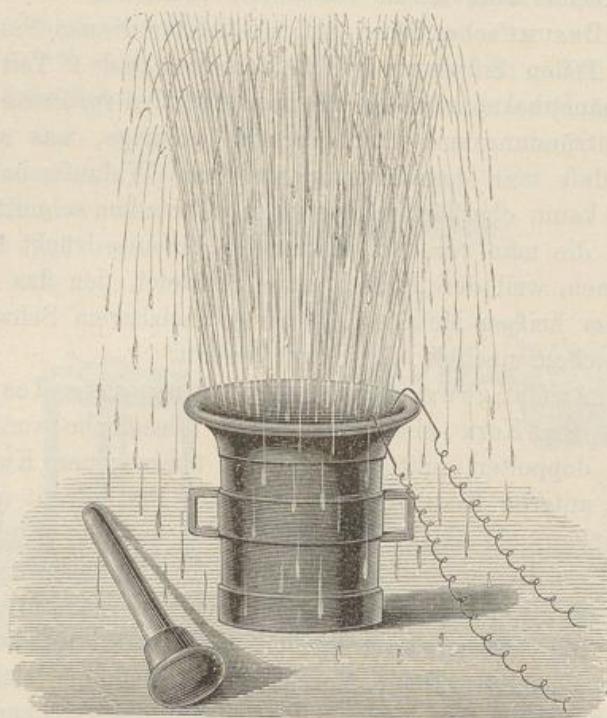


Fig. 782.  
Demonstration der Torpedowirkung.

ihren freien Enden durch einen feinen Platindraht verbunden sind. Dann füllt man die Hülse mit 3 g trockenem Schießpulver, schließt auch das andere Ende mittels eines Korks und bindet beide Enden mittels Bindfadens fest zu. Der Platindraht muß etwa in der Mitte der Hülse stehen (Fig. 781). Das Ganze wird mittels Talges eingefettet, um es für eine kurze Zeit für Wasser undurchdringlich zu machen. Die Kupferdrähte verbindet man mit zwei langen Leitungsdrähten, die zu einer galvanischen Batterie (2—3 BUNSEN'sche oder einige Chromsäureelemente) führen, wirft dann die Hülse in einen großen eisernen Mörser und gießt denselben voll Wasser. Wird der elektrische Strom geschlossen, so entzündet sich

das Pulver mit dumpfem Knall und schleudert das Wasser mit außergewöhnlicher Heftigkeit in die Höhe, wodurch man eine lebendige Vorstellung von der Gewalt der Torpedowirkung gewinnt (Fig. 782).\*

### § 188. Salpetrige Säure.

*Eine Retorte (3) nebst Gasableitungsrohr, eine Krystallisationsschale. Reine konzentrierte Salpetersäure, arsenige Säure, ein Zink- oder Kadmiumstab, Jodkaliumstärkelösung.*

Die salpetrige Säure kann durch Reduktion der Salpetersäure dargestellt werden, entweder durch arsenige Säure oder durch eine organische Substanz (Stärkemehl). Ihre Bereitung in flüssigem Zustande ist indes eine zu umständliche Operation, als daß sie sich zu einem Vorlesungsversuch eignete. Man wird sich damit begnügen können, ihre Bildung und ihre Reaktionen zu zeigen. Zu diesem Zwecke führt man folgende Versuche aus.

a) Reaktionen. Ein salpetersaures Salz (salpetersaures Kalium) wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure stark angesäuert, um die Salpetersäure frei zu machen. Dann röhrt man die Lösung mit einem Zink- oder besser Kadmiumstab um und setzt etwas Jodkaliumstärkelösung zu, welche sofort blau wird. Dass diese auf Abscheidung von Jod aus dem Jodkalium beruhende Reaktion nicht durch die Salpetersäure veranlaßt wird, zeigt man, indem man eine ebenso bereitete Lösung mit der Jodkaliumstärkelösung versetzt, bevor man jene mit dem Kadmiumstäbchen umröhrt. Selbstverständlich muß das angewandte salpetersaure Salz frei von jeder Spur salpetriger Säure sein.

Eine sehr geringe Menge eines salpetrigsauren Salzes wird in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure und dann mit Jodkaliumstärkelösung versetzt; es tritt sofortige Bläbung ein.

b) Bildung. In eine Retorte bringe man etwas arsenige Säure und konzentrierte reine Salpetersäure, von welcher man gezeigt hat, daß sie die Jodkaliumstärkelösung nicht blau färbt. Dann erhitze man die Mischung und leite die sich entwickelnden Dämpfe in Wasser. Durch Zusatz von Jodkaliumstärke zu letzterem kann man bald die Gegenwart von salpetriger Säure nachweisen.

### § 189. Bildung der salpetrigen Säure durch direkte Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff.

- a) Ein Funkeneudiometer, ein Induktionsapparat.
- b) Ein Glasballon von 3—4 l Inhalt. Ein etwa 40 cm langes, zu einer

\* BASAROW, *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 10, S. 25.

*feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr, ein Wasserstoffentwickelungsapparat, Jodkaliumstärkelösung.*

c) *Ein langes Stück Magnesiumband. Ein Kolben von etwa 2 l Inhalt.*

a) Bildung durch den elektrischen Funken. Ein Funkenaudiometer (siehe Fig. 642, S. 485) wird mit der Öffnung nach oben durch einen Retortenhalter festgehalten und die Drähte mit einem Induktionsapparat verbunden. Nachdem die Funken des letzteren einige Minuten lang zwischen den Spitzen der Platindrähte übergesprungen sind, beobachtet man eine schwache Rötung der Luft im Innern der Röhre, und durch Einspritzen von Wasser und Zusatz von etwas Jodkaliumstärkelösung überzeugt man sich von der Bildung salpetriger Säure.

b) Bildung bei der Verbrennung von Wasserstoff. Ein Gasballon wird mit der Öffnung nach unten in senkrechter Lage, doch ein wenig seitlich geneigt, in ein Stativ gespannt und die Gasentwickelungsrohre mit einem Wasserstoffapparat verbunden. Man zündet das aus jener austretende Wasserstoffgas an und reguliert den Strom so, dass die Flamme höchstens 4—5 mm groß ist. Dann führt man das Rohr, durch einen Röhrenhalter getragen, von unten her in den Ballon und lässt die Flamme längere Zeit darin brennen. Das sich bald an den Wänden des Ballons kondensierte Wasser sammelt sich zu Tropfen, die man, sobald sie unten ausfließen, auf einen Streifen blauen Lackmuspapiers tropfen lässt. Dasselbe wird schwach gerötet. Dann unterbricht man den Gasstrom, nimmt den Ballon aus dem Stativ, gießt etwas destilliertes Wasser hinein, schwenkt damit die Wände aus und setzt einige Tropfen Jodkaliumstärkelösung zu, welche durch Blaufärbung die Gegenwart von salpetriger Säure anzeigen.

c) Bildung bei der Verbrennung von Magnesium. Man entzündet ein Magnesiumband von etwa 40 cm Länge und taucht es brennend in einen großen mit Luft gefüllten Glaskolben. Man senkt das Metall immer tiefer bis zur vollständigen Verbrennung. Hierauf gießt man destilliertes Wasser in den Kolben und fügt Jodkaliumstärkelösung zu, wodurch sich die Anwesenheit von salpetriger Säure ergibt (KÄMMERER\*).

d) Bildung bei der Verbrennung flüssiger Brennmaterialien. Nach FIGUIER\*\* bilden sich bei der Verbrennung von Olivenöl, Terpentinöl, Fichtennadelöl und Alkohol stets mehr oder weniger große Mengen

\* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 10, S. 1684. — Chem. Centr.-Blatt 1877, S. 770.

\*\* Journal de Pharmacie et de Chimie [6] Bd. 13, S. 374. — Chem. Centr.-Blatt 1886, S. 337.

von salpetriger Säure und zugleich Salpetersäure. Der Nachweis kann dadurch geschehen, dass man über die Flamme einen grossen Porzellan- oder Glastrichter stülpt und die Verbrennungsprodukte mittels eines Aspirators durch eine gut gekühlte, mit Wasser beschickte Waschflasche (ohne lange Kautschukverbindung mit dem Trichter) saugt. Mittels der bekannten Reagenzien (Jodkaliumstärkepapier und stark verdünnte Indigolösung) lässt sich dann in dem Wasser die Gegenwart der beiden Säuren nachweisen.

#### § 190. Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd).

- a) Eine Retorte (3) mit U-förmiger Vorlage. Salpetersaures Blei; rote rauchende Salpetersäure; eine Kältemischung aus Koch-

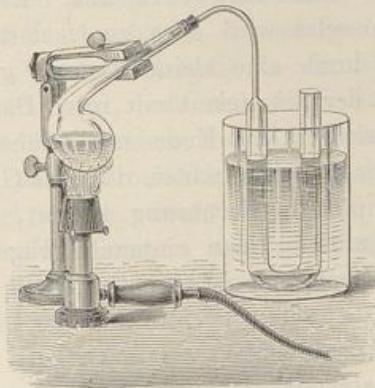


Fig. 783. Darstellung von Unter-  
salpetersäure.

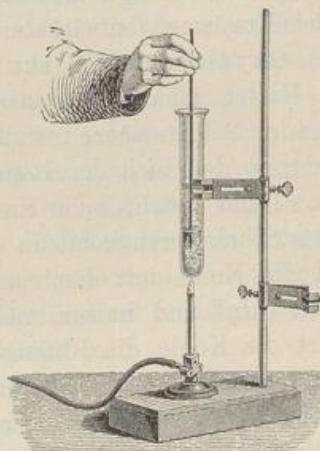


Fig. 784. Oxydation durch rote rauchende  
Salpetersäure.

salz und gestoßenem Eis oder Glaubersalz und konzentrierter Salzsäure.

- b) Ein Stück Sprengkohle, Kalium, ein sogenanntes Verbrennungs- löffelchen. Ein mittelgrosser Fuscyylinder oder ein Kolben von etwa 500 ccm Inhalt.
- c) Flüssige Untersalpetersäure im Kondensationsrohre, ein kleiner Fus- cylinder mit Krystallisationsschale statt pneumatischer Wanne.
- a) Darstellung der Untersalpetersäure. Einige Eßlöffel voll salpetersaures Blei werden in der Reibschale fein zerrieben und in eine Retorte gebracht. Diese befestigt man in einem Retortenhalter, so dass der Hals schräg nach oben gerichtet ist, und verbindet sie mit einem der zur U-förmigen Kondensationsrohr (Fig. 783) oder mit einem von den zur

Kondensation der schwefligen Säure dienenden Apparaten (S. 379) als Vorlage. Letztere wird mit einer Kältemischung umgeben. Man erwärmt nun das salpetersaure Blei mässig, wodurch es alsbald zum Schmelzen kommen wird. (Wenn die Krystalle nicht fein zerrieben sind, so verursachen sie durch Verknistern ein langandauerndes Fortspritzen kleiner Krystallfragmente, was zu verhüten ist.) Die geschmolzene Masse fängt bald an, unter Entwicklung roter Dämpfe stark zu schäumen, deshalb darf die Retorte auch nur zu  $\frac{1}{3}$  mit der Masse gefüllt sein. Die roten Dämpfe kondensieren sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit, während durch das austretende Gas (Sauerstoff) ein glimmender Holzspan entzündet werden kann (s. S. 623).

Auch aus roter rauchender Salpetersäure, welche eine Auflösung von Untersalpetersäure in konzentrierter Salpetersäure ist, lässt sich jene durch gelindes Erwärmen entwickeln.

b) Oxydierende Wirkung der Untersalpetersäure. Ein von einem Halter gehaltenes großes Probierglas wird etwa zu  $\frac{1}{4}$  mit roter rauchender Salpetersäure gefüllt und durch eine kleine Flamme gelinde erwärmt, so dass sich der Raum über der Flüssigkeit mit roten Dämpfen erfüllt. Dann taucht man ein cylindrisches, am Ende zum Glühen gebrachtes Stück Sprengkohle in das Rohr und beobachtet, dass das Glühen, sobald die Kohle mit den roten Dämpfen in Berührung kommt, sofort lebhafter wird und immer zunimmt, je tiefer man eintaucht (Fig. 784). Berührt die Kohle die Flüssigkeit, so tritt eine Flamme auf, und wenn man sie ganz in die Säure eintaucht, so setzt sich die flammende Verbrennung unter starkem Aufwallen der Flüssigkeit fort. Dass es nicht die Salpetersäure, sondern die Untersalpetersäure ist, welche diese Verbrennung veranlaßt, lässt sich darthun, wenn man den Versuch mit gewöhnlicher Salpetersäure wiederholt. Diese bewirkt zwar auch eine Oxydation der Kohle, aber ohne Entflammung.

Kalium verbrennt in gasförmiger Untersalpetersäure. Um dies zu zeigen, wird ein mittelgroßer Fußcylinder oder auch ein Glas kolben (von etwa 500 cem Inhalt) mit Untersalpetersäure gefüllt, indem man die im U-Rohr durch die Kältemischung kondensierte Flüssigkeit (durch vorsichtiges Eintauchen in warmes Wasser) gelinde erwärmt und die entweichenden Dämpfe durch ein langes Glasrohr bis auf den Boden des Gefäßes leitet. Dann bringt man ein kleines Stück Kalium in ein sogenanntes Phosphorlöffelchen, erwärmt es gelinde und vorsichtig über der Flamme und taucht es in das Glas, worauf die Entzündung des Metalls eintritt.

c) Verhalten der Untersalpetersäure zu Wasser. Die Untersalpetersäure trägt ihren Namen mit Unrecht, da sie mit Basen keine

Salze bildet, sondern sich dabei in salpetrige Säure und Salpetersäure umsetzt. Sie sollte deshalb richtiger Stickstoffdioxyd genannt werden. Auch mit Wasser erleidet sie Zersetzung, und zwar in zweierlei Weise: entweder zerfällt sie wie mit Basen in salpetrige Säure und Salpetersäure oder in Stickoxyd und Salpetersäure. Ist wenig Wasser vorhanden und die Temperatur möglichst niedrig, so tritt vorwiegend die erste Reaktion, unter anderen Umständen die zweite ein, doch gehen in der Regel beide nebeneinander. Man leite etwas gasförmige Untersalpetersäure in einen kleinen, mit Wasser gefüllten Fußcylinder, welcher in einer Krystallisationsschale wie in einer pneumatischen Wanne aufgestellt ist. Die Säure entwickelt man entweder durch gelindes Erwärmen von roter rauchender Salpetersäure oder kondensierter flüssiger Säure, doch bringe man die Gasableitungsröhre nicht eher unter die Öffnung des mit Wasser gefüllten Cylinders, als bis die Luft aus dem Entwickelungsgefäß ausgetrieben ist. Die roten Dämpfe werden vom Wasser zum größten Teil verschluckt, welches farblos bleibt. Dabei aber steigt eine gewisse Menge eines farblosen Gases (Stickoxyd) in dem Cylinder auf, dessen Natur dadurch kenntlich wird, daß man nach Beendigung der Destillation durch Aufheben des Cylinders aus dem Wasser etwas Luft eintreten läßt, wodurch gleich wieder rote Dämpfe entstehen, die indes bald vom Wasser absorbiert werden. Man beachte die Vorsicht, das Gasableitungsrohr sofort aus dem Wasser zu nehmen, wenn die Destillation beendet ist, damit nicht Wasser in das Entwickelungsgefäß zurücktritt.

Daß in dem farblosen Sperrwasser der pneumatischen Wanne Salpetersäure vorhanden ist, wird gezeigt, indem man etwas davon in einem Probiergläschchen mit Indigolösung versetzt, die sich sogleich entfärbt; andererseits wird die Gegenwart der salpetrigen Säure durch Zusatz von Jodkaliumstärkelösung, welche sich blau färbt, nachgewiesen.

### § 191. Stickoxyd.

- a) Eine Gasentwickelungsflasche (1 l) zur Darstellung von Stickoxyd, Salpetersäure, Kupferblechschnitzel. Ein Wasserstoffentwickelungsapparat. Ein hoher Fußcylinder nebst Glasplatte.
- b) Derselbe Cylinder. Schwefelkohlenstoff.
- c) Eine hohe, verhältnismäßig enge tubulierte Glasglocke oder ein hoher Fußcylinder mit zwei Hahnrohren, ein mit Sauerstoff gefüllter Gasometer.

Die Darstellung des Stickoxyds aus Salpetersäure und Kupfer ist bereits oben unter § 183, a) beschrieben. Hier folgen einige Versuche, welche zeigen sollen, daß es fähig ist, einerseits Sauerstoff abzugeben (die Verbrennung zu unterhalten), andererseits Sauerstoff aufzunehmen.

a) Verbrennung von Wasserstoff in Stickoxyd. Ein hoher Fufscylinder wird in der pneumatischen Wanne zur Hälfte mit Stickoxyd und dann mit Wasserstoff ganz voll gefüllt. Hierauf hebt man ihn mit einer Glasplatte bedeckt heraus, stellt ihn aufrecht und nähert in dem Augenblick, wo man die Glasplatte abzieht, der oberen Mündung einen brennenden Span. Das Gasgemisch verbrennt ruhig mit heller Flamme.

b) Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd. Ein

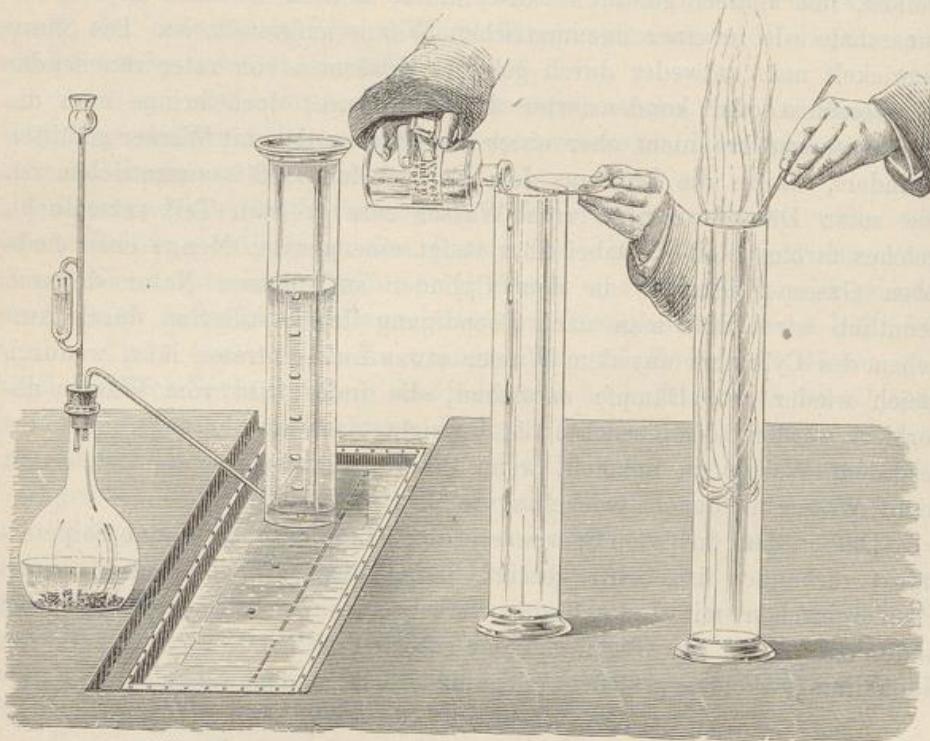


Fig. 785.

Fig. 786.

Fig. 787.

Darstellung von Stickoxyd, Mischung mit Schwefelkohlenstoffdampf und Explosion.

hoher Fufscylinder wird mit Stickoxydgas vollständig gefüllt (Fig. 785), mit einer Glasplatte bedeckt, aus dem Wasser gehoben und aufrecht auf den Tisch gestellt. Hierauf gießt man, indem man die Glasplatte ein wenig lüftet, einige Kubikcentimeter Schwefelkohlenstoff hinein (Fig. 786), bedeckt den Cylinder rasch wieder und schwenkt ihn, während man die Glasplatte festhält, mehrmals hin und her, damit sich der ganze Innenraum mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff sättige. Endlich entzündet man nach Wegziehen der Glasplatte das Gasgemenge mittels eines brennenden Fidibus (Fig. 787). Unter schwacher, vollständig ungefährlicher

Explosion erfüllt sich der ganze Cylinder mit einer blendend leuchtenden, oben hoch herausschlagenden Flamme, welche durch Verbrennung des Schwefelkohlenstoffdampfs auf Kosten des im Stickoxyd enthaltenen Sauerstoffs entsteht. Die Verbrennung ist aber nur eine unvollkommene, da der Schwefel unverbrannt bleibt und die Innenwand des Glaszynders in Form eines gelben Überzugs bedeckt. Man beseitige denselben durch Auswaschen des Cylinders sogleich, da er nach dem Antrocknen sehr schwer wieder zu entfernen ist.

Mit kontinuierlich brennender Flamme lässt sich dieses Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlicht nach BRANDSTETTER\* mit dem in Figur 788 gezeichneten Apparat herstellen. Der einfache Apparat besteht aus einem Messingnäpfchen von circa 3 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, in dessen Centrum am Boden ein fest eingelötetes, im Innern bis zur Mündungshöhe reichendes Messingröhren von Federkielweite geht. Durch das nach unten herausragende Ende wird das Näpfchen vertikal befestigt und durch Schlauch mit einem Gasometer verbunden, welcher Stickoxydgas enthält. Man füllt das Näpfchen mit Schwefelkohlenstoff und lässt dann, nachdem die Flamme infolge Siedens des Schwefelkohlenstoffs zu einem hohen Kegel sich erhoben hat, durch die Öffnung des Gasometers das Gas eintreten. Statt des letzteren kann man auch Sauerstoff verwenden, welcher eine circa 5 Minuten wirkende Flamme mit intensiv violettem Licht erzeugt.

c) Aufnahme von Sauerstoff durch Stickoxyd. Ein hoher, enger, tubulierter Fufscylinder wird mit einem Kork verschlossen, der von einem umgebogenen Glasröhrenchen durchbohrt ist. Letzteres verbindet man mit dem Ausströmungsrohr eines Sauerstoffgasometers, dessen Hahn geschlossen ist. Nun füllt man den Cylinder durch Eintauchen in die pneumatische Wanne ganz mit Wasser, hebt ihn empor und stellt ihn auf die Brücke. Inzwischen war die Entwicklung des Stickoxydgases in der Gasentwickelungsflasche so weit in Gang gebracht, dass die roten Dämpfe aus dem Kolben ganz verschwunden sind (Fig. 789). Man nimmt, sobald dies geschehen, den Kautschuckschlauch und führt ihn unter die tubulierte Glocke, bis letztere ganz mit Stickoxyd gefüllt ist. Hierauf beseitigt man die Gasentwickelungsflasche und lässt durch Öffnen des Gasometerhahns einige Blasen Sauerstoff von oben her eintreten. Im oberen Teile der Glocke treten sofort stark gefärbte, rote Dämpfe auf, während der untere Teil des Kolbeninhalts



Fig. 788.

\* Zeitschrift für phys. und chem. Unterricht, Bd. 9, S. 171. — Chem. Centr.-Blatt 1896, II, S. 410.

ARENDT, Technik. 3. Aufl.

farblos bleibt. Durch die hierbei entwickelte Wärme wird das Gas ausgedehnt, und es kann, wenn der Cylinder nicht tief genug in Wasser taucht, ein Teil des Gases durch die untere Öffnung herausgedrückt werden. Dies muß vermieden werden, und deshalb soll man anfangs nur sehr wenig Sauerstoff eintreten lassen. Als bald hört die Ausdehnung des Gases auf, durch Absorption der roten Dämpfe seitens des Wassers

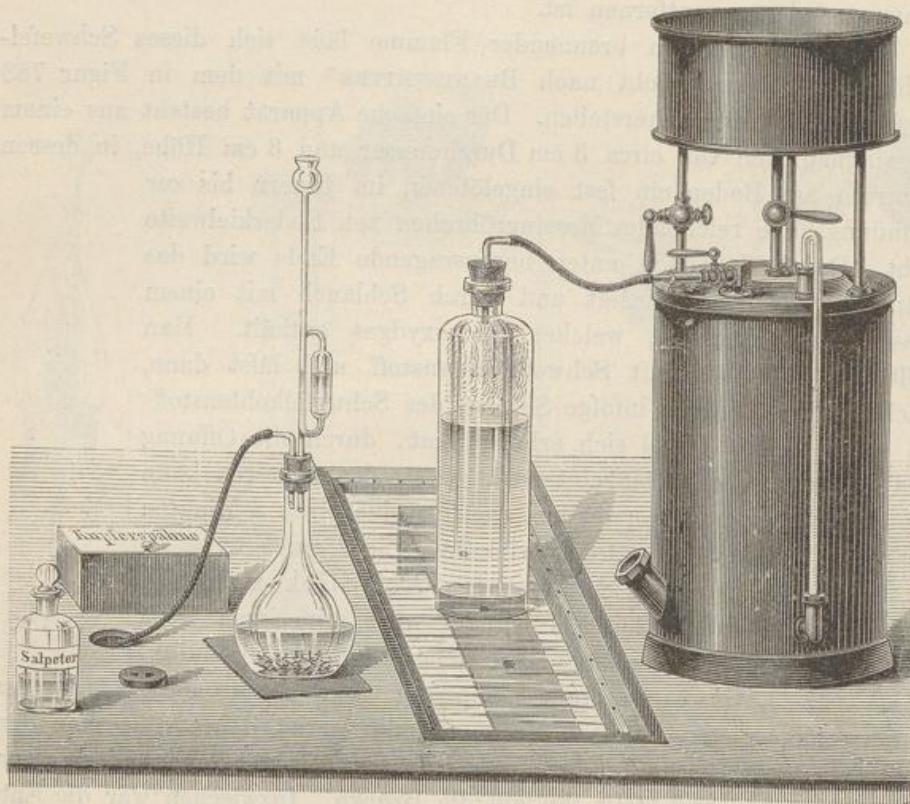


Fig. 789.

Wechselwirkung zwischen Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser.

vermindert sich das Gasvolum, und der Wasserspiegel in der Glocke steigt. Durch Eintritt von neuem Sauerstoff wiederholt sich der Vorgang, während das Wasser immer höher steigt (Fig. 790). Man wartet jedesmal mit dem Öffnen des Hahns so lange, bis der Glockeninhalt wieder vollständig farblos geworden ist. Wendet man geeignete Vorsicht beim Zulassen des Sauerstoffs an, so läßt sich alles Gas zum Verschwinden bringen und die Glocke vollständig mit Wasser füllen, wodurch die Umwandlung des Stickoxyds zuerst in Untersalpeter- und daraus in

salpetrige und Salpetersäure bewiesen wird. Läßt man den Sauerstoff gegen das Ende hin zu rasch eintreten, so gelingt es schwer, das Gas völlig zum Verschwinden zu bringen.

Anstatt der Glasglocke wendet man nach einem Vorschlag von AUSTEN\* zur Ausführung dieses Versuchs mit Vorteil einen hohen Fusceylinder mit Stöpsel an, welcher, wie Figur 791 zeigt, mit Glasröhren versehen ist. Der Cylinder wird mit durch etwas Lackmus und einige Tropfen Kalilauge blau gefärbtem Wasser ganz gefüllt und dann durch das längere Rohr gut durch Kalilauge gewaschenes NO-Gas eingeführt, während das Wasser durch das kurze Rohr abfließt. Man zeigt, daß das Lackmus durch Stickoxyd nicht gerötet wird. Dann läßt man durch das kurze Rohr Sauerstoff einsteigen, verschließt die Hähne, schüttelt, taucht die Rohrenden in Wasser und öffnet den Hahn des kurzen Rohrs. Im übrigen wird der Versuch, wie oben angegeben ist, beendigt. Diese Einrichtung hat die Bequemlichkeit, daß man den Cylinder in der Hand halten und den Vorgang besser demonstrieren kann.

### § 192. Absorption des Stickoxyds durch Salpetersäure, bezw. Eisenvitriol.

- a) Konzentrierte Salpetersäure von 1,5 spez. Gew., mehrere Kelchgläser. Eine Gasentwickelungsflasche für Stickoxyd. Kupferblechschnitzel und gewöhnliche Salpetersäure.
- b) Eisenvitriol.

a) Durch Salpetersäure. Man gieße in ein Kelchglas 50 bis 100 ccm konzentrierte Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. und stelle durch Vermischen mit angemessenen Mengen Wasser noch 3 oder 4 verdünntere Säuren dar von allmählich geringerem spez. Gewicht bis zu 1,1. Von jeder dieser Mischungen gieße man ebenfalls 50—100 ccm je in ein Kelchglas. Dann wird Stickoxyd in der gewöhnlichen Weise dargestellt und dasselbe mittels einer Glasröhre der Reihe nach in die verschiedenen Kelchgläser geleitet. Der Versuch ist unter dem gut ventilirten Abzugsrohre auszuführen. Das Gas wird von den verschiedenen Säuren absorbiert und verwandelt sich unter Reduktion der Salpetersäure (welche in salpetrige Säure übergeht) in Untersalpetersäure. Diese färbt die Säure rot, die salpetrige

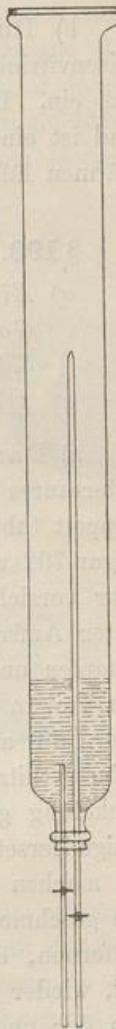


Fig. 791.

\* American Chemical Journal, Bd. 11, S. 270. — Chem. Centr.-Blatt 1889, S. 357.

Säure dagegen grün. Von der Menge des in solcher Weise zersetzen Gases hängt die Farbe der Säure ab. Die höchst konzentrierte Säure wird rot, die weniger konzentrierte gelb, bzw. grün (bei starker Abkühlung durch Eis blau), und die ganz verdünnte Säure bleibt farblos.

b) Durch Eisenvitriol. Man bereitet sich eine kalt gesättigte Eisenvitriollösung und leitet (unter dem Abzug) längere Zeit Stickoxyd-gas ein. Die Flüssigkeit wird dadurch tief dunkelbraun, fast schwarz und ist eine gesättigte Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriol. Durch Erwärmen lässt sich ersteres wieder austreiben.

### § 193. Stickoxydul; Darstellung und Eigenschaften.

a) Eine Retorte (300 ccm) mit tubulierter Kugelvorlage und Gasableitungsrohr, eine pneumatische Wanne, ein Füscylinder. Salpetersaures Ammoniak.

b) Ein Gasentwickelungskolben, Zink, Salpetersäure.

a) Darstellung aus Ammoniumnitrat. Ein Eiöffel voll salpetersaures Ammoniak wird in die Retorte gebracht, diese mit einer doppelt tubulierten Vorlage und einem Gasableitungsrohre verbunden, wie Figur 792 zeigt. Man erhitzt dann die Retorte durch eine kleine Flamme sehr vorsichtig. Das Salz fängt bald zu schmelzen an und entwickelt unter Aufschäumen reichliche Mengen von Gas, welches aus Wasserdämpfen und Stickoxydul besteht. Erstere kondensieren sich zum grössten Teil in der Vorlage; letzteres fängt man im Cylinder auf, nachdem alle Luft aus der Retorte und der Vorlage vertrieben ist. Man darf beim Erhitzen nur sehr mäfsige Wärme anwenden und muß die Entwicklung gut regulieren, da sehr leicht allzustarke, selbst explosionsartige Zersetzung des Salzes eintreten kann, worauf besonders aufmerksam zu machen ist. Das Aufschäumen darf nur ganz mäfsig sein. Sobald die geschmolzene Masse zu steigen beginnt, muß man sogleich die Lampe entfernen, sie aber, sobald die Heftigkeit der Zersetzung nachgelassen hat, wieder unterschieben, damit nicht etwa ein Rücksteigen von Wasser aus der pneumatischen Wanne in die Vorlage oder in die Retorte eintritt. Das Salz verwandelt sich vollständig in die genannten beiden Gase und hinterlässt keinen Rückstand.

Damit der Versuch ganz gefahrlos verläuft, sind einige Vorsichtsmafsregeln anzuwenden. Besonders wichtig ist, daß man das Salz vor dem Einbringen in das Zersetzungsgefäß bei gelinder Wärme vollständig trocknet. Geschieht dies nicht, so kondensiert sich der Wasserdampf im oberen Teile der Retorte, tropft auf die Masse herab und kühlt dieselbe

ab. Die Zersetzung in Stickoxydul tritt erst bei  $220^{\circ}$  ein, deshalb kann sie, solange das Wasser noch nicht vollständig verjagt ist, nur langsam stattfinden. Wenn man in diesem Zeitpunkt die Entwicklung durch Vergrößerung der Flamme beschleunigen will, so wird anfänglich dadurch nur die Verjagung des Wassers beschleunigt, und dann tritt plötzlich eine sehr lebhafte Gasentwickelung ein. Verkleinert man die Flamme nicht gleich, so erfolgt in der Regel eine Explosion. Die Zersetzung des Ammoniumnitrats gehört zu den exothermischen Reaktionen, d. h. sie entwickelt selbst Wärme. Diese addiert sich zu der direkt zugeführten und veranlaßt dann eine sehr plötzliche Zersetzung größerer Mengen von Salz.

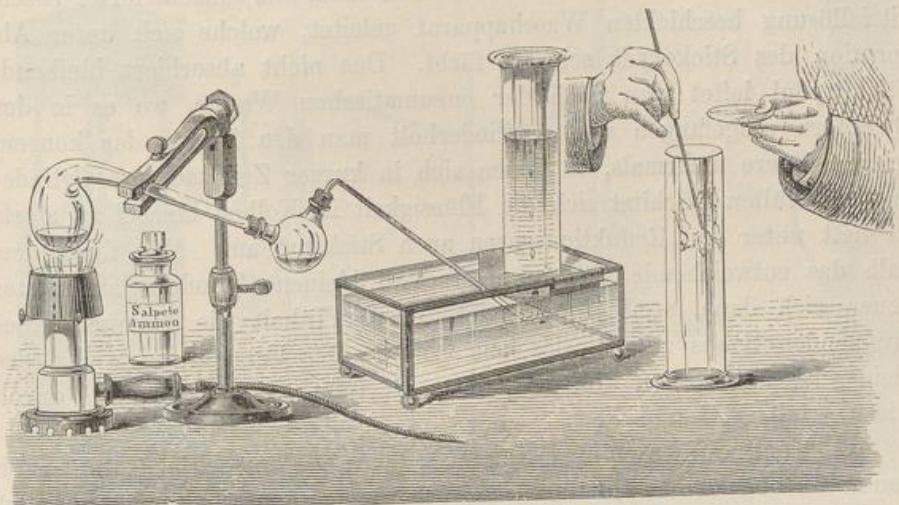


Fig. 792.  
Darstellung und Wirkung des Stickoxyduls.

Hiernach hat man, um die Darstellung des Stickoxyduls gefahrlos zu machen, folgendermaßen zu verfahren. Zuerst trocknet man das Salz in einer Schale vorsichtig aus, dann bringt man es noch warm in die Retorte und erhitzt anfangs mit ganz kleiner Flamme, welche man allmählich steigert, bis die Zersetzung beginnt, und dreht dann die Flamme sofort wieder zurück. Auch darf man die Operation nicht zur vollständigen Zersetzung der ganzen Salzmasse fortführen, weil sonst gegen das Ende leicht eine Überhitzung eintreten kann (CAZENEUVE\*).

\* *Journal de Pharmacie et de Chimie* [5], Bd. 6, S. 67. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 241.

Darstellung aus Salpetersäure und Zink. In anderer Weise lässt sich dasselbe Gas durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zink erzeugen, was gefahrlos ist, und sich für Unterrichtszwecke besonders deshalb empfiehlt, weil sich dadurch die partielle Reduktion der Salpetersäure durch Metalle gut demonstrieren lässt. Man soll nach MARECK\* folgendermassen verfahren: In einem gewöhnlichen Gasentwickelungskolben wird das Zink mit verdünnter Salpetersäure übergossen. Setzt man dann zeitweilig kleinere Portionen konzentrierter Salpetersäure hinzu, so tritt stossweise eine rasche, jedoch bald wieder aufhörende Gasentwickelung unter kochender Bewegung der Flüssigkeit ein. Da sich hierbei der Kolben stark erhitzt, setzt man ihn, wenn nötig, zur Kühlung in Wasser. Die entwickelten Gase werden zunächst in einen mit konzentrierter Eisenvitriollösung beschickten Waschapparat geleitet, welche sich unter Absorption des Stickoxyds schwarz färbt. Das nicht absorbiert bleibende Stickoxydul leitet man nach der pneumatischen Wanne, wo es in den Cylindern aufgefangen wird. Wiederholt man den Zusatz der konzentrierten Säure mehrmals, so lassen sich in kurzer Zeit mehrere Cylinder mit  $N_2O$  füllen. Erhitzt sich die Flüssigkeit im Kolben hierbei zu stark, so tritt unter den Reduktionsgasen auch Stickstoff auf. Man fängt deshalb das entweichende Gas in mehreren kleinen Cylindern auf; unter denen sich dann wohl einer findet, dessen Inhalt die Flamme eines brennenden Spans zum Verlöschen bringt. Der Versuch zeigt also das gleichzeitige Auftreten von  $NO_2$  (rote Dämpfe), NO (Absorption durch Eisenvitriol),  $N_2O$  und N.

b) Verbrennung im Stickoxydul. Dass das Stickoxydul noch Sauerstoff abgeben und dadurch die Verbrennung unterhalten kann, zeigt man, indem man einen glimmenden Span eintaucht, welcher sich darin entzündet und annähernd mit ebenso großer Leichtigkeit wie in Sauerstoff fortbrennt (Fig. 793). Die Entzündung des glimmenden Spans tritt aber nur dann ein, wenn das Gas frei von Stickstoff ist oder doch nur wenig davon enthält, was nur bei ganz vorsichtiger Leitung des Prozesses nach der einen oder anderen Darstellungsweise gelingt. Man führt deshalb statt des glimmenden lieber einen brennenden Span ein, welcher wie in Sauerstoff weiter brennt.

Auch andere Körper verbrennen in Stickoxydul: Schwefel mit roter Flamme, Phosphor wie in reinem Sauerstoff, und eine glühende Stahlspirale verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen. Ferner brennt eine Kerze darin lebhaft fort, ebenso Wasserstoff, der aus einer umgebogenen Röhre brennt.

\* *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 259.

§ 194. Wechselwirkung zwischen Untersalpetersäure, bezw. Stickoxyd und schwefliger Säure. Darstellung der englischen Schwefelsäure.

*Ein Apparat zur Demonstration der Bildung von Schwefelsäure (Fig. 794), dazu eine Gasentwickelungsflasche für Stickoxyd und ein Rohr zur Verbrennung von Schwefel.*

Der zur Demonstration der Schwefelsäure dienende Apparat besteht aus einem grossen, doppelt tubulierten Glasballon (Fig. 794), in dessen

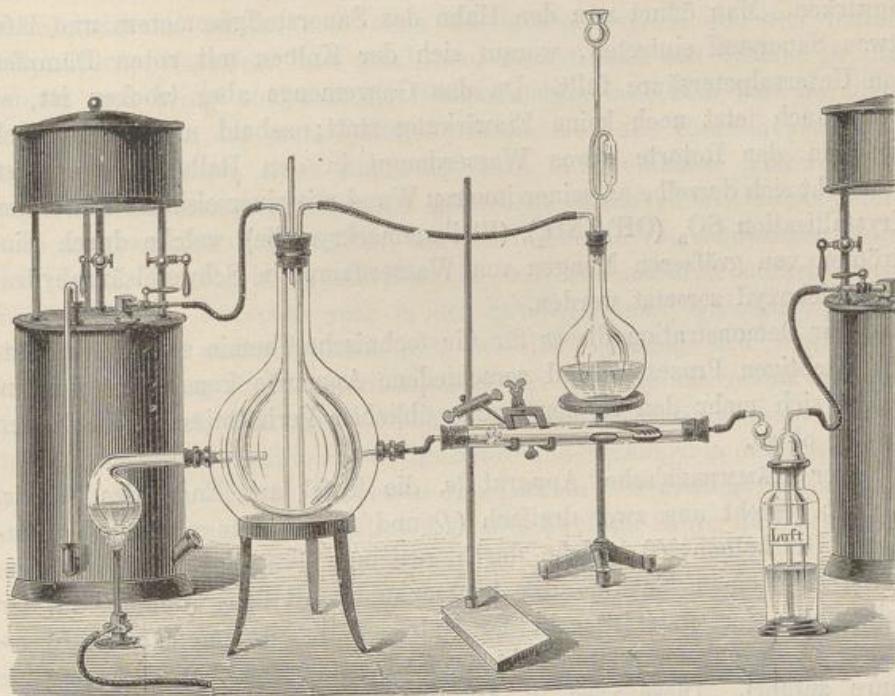


Fig. 794. Darstellung der englischen Schwefelsäure im kleinen.

einen Tubulus eine Retorte eingepaft ist, während durch den anderen ein bis auf den Boden des Kolbens herabreichendes Rohr führt. In den Stöpsel des Ballons sind zwei lange umgebogene Röhren eingepaft, welche bis auf den Boden reichen, und außerdem noch eine dritte längere, beiderseits offene Röhre. Die eine der beiden längeren Röhren ist mit einem Sauerstoffgasometer, die andere mit der Stickoxydentwickelungsflasche verbunden. Das Rohr, welches durch den seitlichen Tubulus führt, steht mit einem weiteren böhmischen Glasrohr in Verbindung, in welchem man in einem Porzellanschiffchen Schwefel im Sauerstoffstrom verbrennt. Der Sauerstoff wird zuvor behufs völliger Trocknung durch eine mit

Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. In der Retorte endlich ist Wasser.

Man beginnt den Versuch damit, daß man den Ballon zuerst durch Verbrennung genügender Mengen von Schwefel ganz mit schwefliger Säure füllt, dann läßt man durch Anlegen des betreffenden Schlauchs etwas Stickoxyd ein (bis dahin war die Flasche, die zur Entwicklung dieses Gases dient, vom Apparat getrennt und der Schlauch in das Abzugsrohr des Experimentiertheiles gesenkt). Der Inhalt des Kolbens bleibt farblos, weil trockenes Stickoxyd und schweflige Säure nicht aufeinander einwirken. Man öffnet nun den Hahn des Sauerstoffgasometers und läßt etwas Sauerstoff eintreten, worauf sich der Kolben mit roten Dämpfen von Untersalpetersäure füllt. Da das Gasgemenge aber trocken ist, so findet auch jetzt noch keine Einwirkung statt; sobald man aber durch Erhitzen der Retorte etwas Wasserdampf in den Ballon treten läßt, überzieht sich derselbe an seiner inneren Wand mit einer eisblumenförmigen Krystallisation  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)$  (Bleikammerkrystalle), welche durch Einströmen von größeren Mengen von Wasserdampf in Schwefelsäurehydrat und Stickoxyd zersetzt werden.

Zur Demonstration dieses für die technische Chemie so außerordentlich wichtigen Prozesses sind verschiedene Apparate konstruiert worden, welche sich mehr den in der Praxis üblichen Verhältnissen anschließen als der obige.

Der KÄMMERER'sche Apparat (s. die Tafel am Ende des Werks, Fig. 22) besteht aus zwei dreifach (*D* und *E*) und einem vierfach tubulierten Glaskolben (*C*), welche durch geeignete Träger gehalten werden. Durch den einen Tubulus des letztgenannten Ballons (welcher in der Reihenfolge der erste ist) geht der Hals der Wasserdampfentwickelungsretorte *G*, durch den zweiten Tubulus, *a*, das Rohr, welches die schweflige Säure zuführt. Diese wird in dem Ballon *A* aus Kupferspänen und Schwefelsäurehydrat entwickelt und durch Schwefelsäure getrocknet, wozu ein mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr und dann noch eine Waschflasche dient. Das dritte Rohr (durch den obersten Tubulus) ist offen und läßt Luft eintreten, kann aber durch Aufschieben eines Kautschukrohrs mit Glasstopfen verschlossen werden. Auf den Boden dieses Ballons wird eine angemessene Menge konzentrierter Salpetersäure von 1,52 spez. Gew. gebracht. Der vierte Tubulus ist durch das Glasrohr *b c* mit dem ersten Tubulus des zweiten Ballons *D* verbunden, durch dessen obersten Tubulus zwei Glaskröpfchen gehen. Durch die eine kann Wasserdampf aus der Kochflasche *H*, durch die andere Luft eingeleitet werden. Ebenso ist der dritte Ballon *E* eingerichtet, der mit *D* durch das Rohr *d e* verbunden ist. Die beiden Luftröhren von *D* und *E* werden ebenso wie die in dem

Hals des ersten Ballons steckende mit Kautschukschlauch und Gummi-stöpsel verschlossen. Der letzte Tubulus des letzten Ballons ist mit einem Gasableitungsrohr *f* verbunden, welches in den Ventilationskanal des Experimentiertisches gesenkt wird.

Wenn man durch Erhitzen der mit Schwefelsäure und Kupferspänen gefüllten Flasche *A* schweflige Säure in den ersten Ballon eintreten lässt (ohne die Wasserretorte zu erhitzen), so bedecken sich dessen Wände alsbald mit einer reichlichen Efflorescenz von Bleikammerkrystallen, indem die schweflige Säure mit der Salpetersäure in Wechselwirkung tritt. Die Wechselwirkung pflanzt sich auch bis in den zweiten und den dritten Ballon fort. Nachdem dies geschehen, erhitzt man das Wasser in der Retorte und bringt dadurch die Bleikammerkrystalle zum Verschwinden. Dann öffnet man das erste Luftrohr, indem man den Kautschukschlauch abzieht und mittels eines Blasebalgs Luft in *C* einbläst, wodurch das aus den Bleikammerkrystallen frei gewordene Stickoxyd in Untersalpetersäure umgewandelt wird, welche mit neuen Mengen von schwefliger Säure und Wasserdämpfen in Wechselwirkung tritt und dadurch entfärbt wird. Währenddessen lässt man auch in den zweiten Ballon Wasserdampf und Luft eintreten, wodurch auch hier derselbe Vorgang sich wiederholt. Die Entwickelung des Wasserdampfs in der Retorte des ersten Ballons wird so reguliert, dass sich hier keine Bleikammerkrystalle mehr bilden, sondern nur unverbrauchte schweflige Säure und Stickoxyd in den mittelsten Ballon eintreten. Durch Einblasen von Luft in den dritten Ballon kann man nun leicht sehen, ob Stickoxyd oder schweflige Säure im Überschuss ist, und danach den Gang regulieren.\*

Eine andere Form des Apparats, welcher sich den in der Technik üblichen Verhältnissen anschliesst, ist von MARECK\*\* angegeben worden und in Figur 795 abgebildet. Die Flasche 1 hat einen Rauminhalt von 10—15 l und ist nahe am Boden mit einem Tubulus versehen. In diesen tritt durch Kork ein bis in die Mitte des Bodens reichendes nach oben gebogenes Rohr für den Wasserdampf ein, welcher in dem Kolben 2 entwickelt wird. Letzterer ist durch ein kurzes Knierohr und einen Gummischlauch mit dem äusseren Ende des Dampfrohrs verbunden, und kann leicht durch Abziehen bzw. Aufstecken des Schlauchs von dem Apparate getrennt und wieder damit verbunden werden. Eine zweite Durchbohrung des Stöpsels im Tubulus dient zur Aufnahme eines nicht zu engen Rohrstücks, welches mit der Glaskugel 3 verbunden ist. Im Innern derselben befinden sich mehrere nicht zu kleine Bimssteinstücke, welche

\* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 9, S. 1545.

\*\* Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 257.

mit starker Salpetersäure getränkt sind, von der man noch etwas durch Drehen über die Kugelwandung verteilt. Die schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel im Luft- oder besser Sauerstoffstrom in der Flasche 4 erzeugt, in welche zu diesem Zwecke ein starker Eisenlöffel mit Draht eingeführt ist. Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wird durch einen unten angebrachten Tubulus aus einem Gasometer eingeführt. Die Öffnung der großen Flasche 1 endlich ist durch einen Kautschukschlauch mit einem Absorptionscyylinder versehen, welcher bohnen-

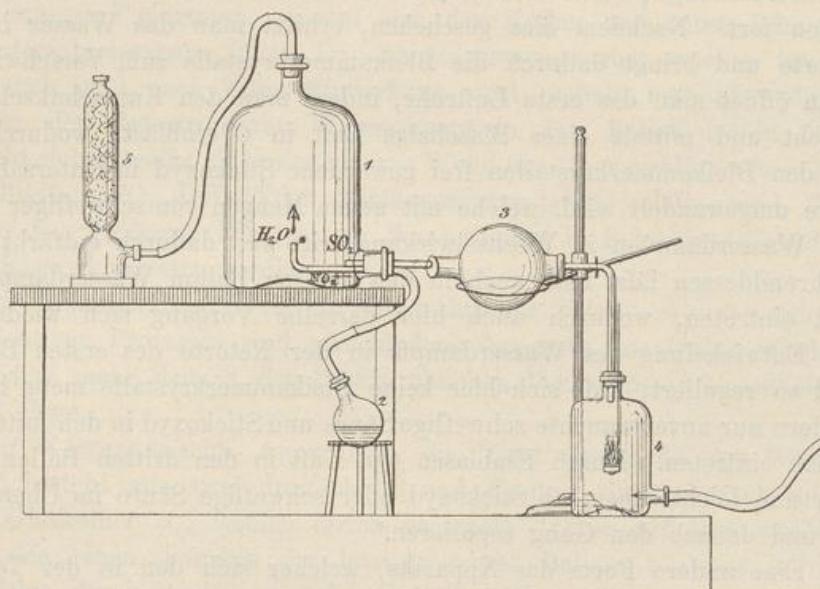


Fig. 795. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach MARECK.

große Koks- oder Bimssteinstückchen, die mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt sind, enthält.

Alle Phasen des Prozesses lassen sich mit dieser Vorrichtung leicht zeigen: Das Auftreten der roten Dämpfe und die Bildung der Bleikammerkrystalle bei Mangel an Wasserdampf, das Verschwinden der letzteren nach Eintritt von Dampf, die Bildung der Kammersäure am Boden der Flasche 1 etc. Sperrt man zuletzt den Gasstrom ab, so dass der Schwefel in der Flasche 4 verlischt, so tritt die Untersalpetersäure, welche den Raum der Kugel 3 erfüllt, in die Verbrennungskammer 4, worauf sich die Wandung derselben sofort mit Bleikammerkrystallen überkleidet. Die in Flasche 5 in den unteren Raum abgetropfte Schwefelsäure dient zur Demonstration des Gay-Lussac-Turms.

WILBRANDT\* empfiehlt den in Figur 796 abgebildeten Apparat. In dem Kolben links wird schweflige Säure entwickelt, welche, nachdem sie eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche passiert hat, in einen mit starker Salpetersäure gefüllten Kugelapparat tritt. Hierbei treten braune Dämpfe von Untersalpetersäure auf, welche in dem zweiten mit Wasser gefüllten Kugelapparat absorbiert werden. Das nunmehr farblose Gas tritt in einen grossen Kolben und färbt sich hier wieder braun, wodurch sich die Gegenwart von Stickoxyd zu erkennen giebt. Im Kugelrohr bleibt Salpetersäure, und, wie die später vorzunehmende Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier ergiebt, auch etwas salpetrige Säure zurück. Leitet man nun Wasserdampf, welchen man aus dem rechtsstehenden Kölbchen

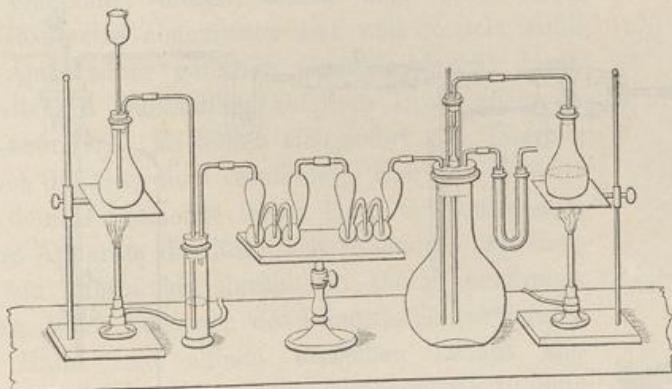


Fig. 796. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach WILBRANDT.

entwickelt, in den Ballon, so entstehen wieder Salpetersäure und Stickoxyd und der Schwefelsäurebildungsprozess beginnt. Der Kolben hat oben einen Aufsatz, welcher so eingerichtet ist, daß der Wasserdampfstrom durch das herausragende Glasrohr Luft einsaugt, wodurch alle Bedingungen für die kontinuierliche Bildung von  $H_2SO_4$  gegeben sind. Verschließt man das Lufteinsaugungsrohr, so bleibt der Kolbeninhalt farblos, und aus dem mit Sperrflüssigkeit versehenen U-Rohr treten braune Dämpfe aus, wodurch ein Verlust an Untersalpetersäure angezeigt wird. Der Versuch ist beendet, wenn die Entwicklung der braunen Dämpfe im ersten Kugelapparat nachlässt; derselbe zeigt sich dann mit Schwefelsäure gefüllt.

\* Zeitschrift für physikal. und chem. Unterricht, Bd. 1, S. 20. — Chem. Centr.-Blatt 1888, S. 166.

F. C. G. MÜLLER\* benutzt zur Demonstration des Bleikammerprozesses den Apparat, der bereits früher bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid beschrieben wurde, indem er das mit Platinasbest gefüllte Rohr beseitigt und statt dessen ein U-Rohr *H* anhängt und dieses mit einer geräumigen Flasche *I* verbindet. Das U-Rohr ist mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, und die Flasche *I* mit einem dreifach durchbohrten Stöpsel verschlossen, in den außer dem Eintrittsrohr für das Gasgemenge noch ein Rohr *K* für den Wasserdampf und ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingesetzt ist, welches mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt wird. Die Darstellung von  $\text{SO}_2$  durch Verbrennen von Schwefel in dem Rohre *F* erfolgt in der früher (S. 524) beschriebenen Weise, wobei zugleich der zur Höheroxydation nötige Sauerstoff mit zugeführt wird.

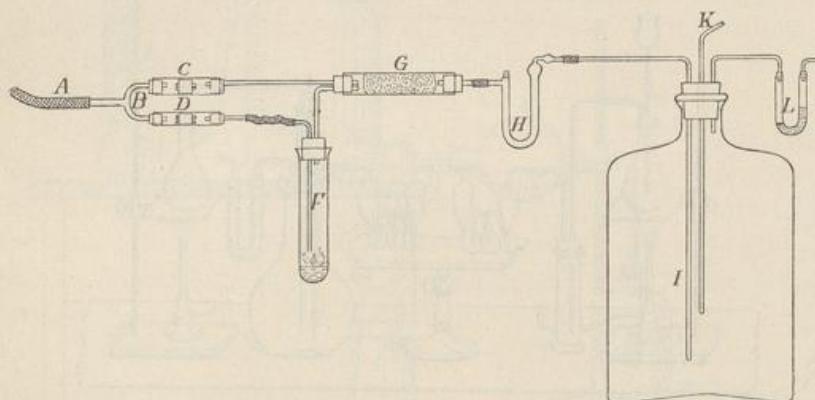


Fig. 797. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach F. C. G. MÜLLER.

Im Anfang des Versuchs erwärmt man *H* ein wenig. Wenn nun dafür gesorgt wird, dass der Wasserkochapparat richtig funktioniert, so geht der Schwefelsäurebildungsprozess so regelmässig von statten, dass durch die Sperrflüssigkeit des Rohres *L* nur wenig Gasblasen aufsteigen.

Um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, setzt man die Flasche *I* in Kühlwasser. Unterbricht man die Einleitung von Wasserdampf, so treten bald weisse Nebel auf, und die innere Wandung der Flasche überzieht sich mit Bleikammerkristallen, während gleichzeitig aus *L* reichliche Mengen Gas entweichen.

Quantitativ lässt sich nach A. W. HOFMANN\*\* die Oxydation und Reduktion des Stickoxyds, und somit die eigentliche Rölle, welche es

\* Zeitschrift für physikal. u. chem. Unterricht, Bd. 3, S. 35. — Chem. Centr.-Blatt 1890, I, S. 100.

\*\* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 15, S. 2656. — Chem. Centr.-Blatt 1883, S. 363.

bei der Schwefelsäurefabrikation spielt, demonstrieren, wenn man sich dazu des in Figur 798 abgebildeten U-Rohrs bedient. Allerdings verlangt die Ausführung dieses Versuchs schon eine große Übung und Geschicklichkeit im Manipulieren mit Gasen und dürfte deshalb weniger Geübten kaum zu empfehlen sein. Das U-Rohr hat einen engeren und einen weiteren Schenkel. Jener trägt unten einen Abflusshahn, dieser oben einen Dreieghahn. Nachdem das ganze Rohr mit Quecksilber gefüllt ist, lässt man etwa 40 ccm Stickoxyd einsaugen und markiert den Stand des Quecksilbers durch einen Gummiring oder einen umgelegten Papierstreifen; dann lässt man in derselben Weise 60 ccm reines Schwefeldioxyd eintreten. Beide Gase reagieren nicht miteinander und mischen sich ohne Veränderung. Es müssen nun 30 ccm reiner und trockener Sauerstoff eingeführt werden, welche man vorher schon in einer Gaspipette abgemessen hat und mittels eines ganz mit Quecksilber gefüllten Gummischlauchs durch den ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Dreieghahn in das Rohr überträgt. Es bilden sich sofort rote Dämpfe, während sich das Gasvolum vermindert. Ehe man Wasserdampf zu dem Gasgemenge treten lässt, muss man zum Schutze des Apparats das Rohr und besonders den Dreieghahn von außen her durch den Dampf erwärmen. Sobald man durch Aufsetzen des Dampfleitungsschlauchs auf den Hahn und Öffnen desselben Dampf eintreten lässt, beobachtet man vorübergehend die Bildung von Bleikammerkrystallen, und gleichzeitig das Verschwinden der roten Dämpfe. Nachdem der Apparat sich wieder vollständig abgekühlt hat, und der Stand des Quecksilbers adjustiert worden ist, hat man im Rohre wieder das ursprüngliche Volum von Stickoxyd und auf dem Quecksilber schwimmt eine Schicht von Schwefelsäure. Hierbei ist zu beachten, dass man nicht zuviel Wasserdampf eintreten lassen darf, weil das Stickoxyd in der sauren Flüssigkeit etwas löslich ist.

Man kann den Versuch nun in derselben Weise wiederholen, doch ist es nach HOFMANN empfehlenswerter, gleich eine vorher bereitete Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (2 Vol. zu 1 Vol.) einzulassen und diese dann durch Wasserdampf in Schwefelsäure zu verwandeln. Nach mehrmaliger Wiederholung vermindert sich das Volum des Stickoxyds allmählich wegen der schon erwähnten Löslichkeit desselben in der Flüssigkeit. Zum Schluss treibt man nach Öffnung des Dreieghahns das Stickoxyd aus, beobachtet dessen Umwandlung in rote Dämpfe und lässt die Schwefelsäure aus dem Seitenrohre des Dreieghahns austreten, um sie durch Barytlösung zu identifizieren.

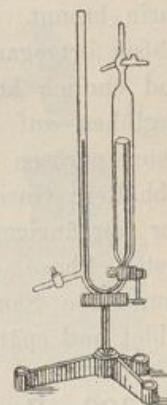


Fig. 798.

### III. Oxyde des Chlors als Oxydationsmittel.

#### § 195. Zersetzung chlorsaurer Salze durch blosses Erhitzen.

*Chlorsaures Kalium, ein Probierglas nebst Halter.*

Ein Probierglas wird etwa zum sechsten Teile mit gepulvertem chlorsauren Kalium gefüllt und in schräger Lage durch einen Probierglashalter festgehalten. Dann erwärmt man vorsichtig durch Untersetzen einer Lampe. Das Salz schmilzt, und bald, nachdem es in ruhigen Flusß gekommen, beginnt die Gasentwickelung, anfangs langsam, allmählich stärker werdend, so daß ein nach einiger Zeit in das Rohr eingeschobener Span sich durch den entbundenen Sauerstoff entzündet und mit lebhaftem Glanze darin brennt. Nachdem die Entwicklung eine Zeitlang ziemlich gleichmäßig fortgegangen ist, wird das geschmolzene Salz allmählich dickflüssiger, und endlich kommt ein Zeitpunkt, wo die ganze Masse unter lebhaftem Eglühen auf einmal große Massen Sauerstoff ausstößt und zu einem festen porösen Rückstande erstarrt, während das Glühen aufhört. Diese lebhaftere Gasentwickelung gegen das Ende der Zersetzung beruht auf der vorgängigen Bildung von überchlorsaurem Kalium, welches in der ersten Phase der Erhitzung durch Einwirkung eines Teils des freiwerdenden Sauerstoffs auf noch unzersetztes chlorsaures Kalium sich bildet und später wieder zersetzt wird.

#### § 196. Zersetzung chlorsaurer Salze durch Erhitzen bei Gegenwart brennbarer Körper.

*Eine der größten Reibschalen (innen nicht glasirt) nebst langgestieltem Pistill (Fig. 799), eine Reibschale mittlerer Größe, mehrere kleine Schälchen aus Eisenblech oder Chamottemasse, eine Handwage. Gepulvertes Kaliumchlorat, Schwefel und Schwefelblumen, gepulvertes Schwefelantimon, Eisenstaub, amorpher Phosphor, gelber Phosphor. Strontiumnitrat, Bariumnitrat, trockenes Natriumcarbonat, gepulverte Holzkohle, kohlensaures Kupfer, Kreide, Borsäure.*

a) Entzündung explosiver Gemenge durch Reibung und Schlag. In einer der größten Reibschalen verreibe man eine kleine Messerspitze Kaliumchlorat, so daß das Salz überall an der Wand der Schale haften bleibt, dann streue man kaum eine Messerspitze Schwefelblumen möglichst gleichmäßig in der Schale aus und reibe mit einem schweren Pistill, welches man an dem obersten Ende seines Stiels faßt, in der Schale umher. Unter fortdauernden kleinen, durchaus ungefährlichen Explosionen entzündet sich das Gemenge, wo es von dem Pistill

getroffen wird, wobei man laute, peitschenknallähnliche Schläge vernimmt (Fig. 799). — Man wasche die Schale sogleich aus und wiederhole den Versuch in ganz derselben Weise, nehme aber statt des Schwefels zuerst amorphen Phosphor und bei einem dritten Versuche Schwefelantimon, aber wiederum nur ganz geringe Mengen. Größerer Sicherheit wegen umwickle man die Hand mit einem Tuche.

Um die Explosion durch Schlag zu bewirken, stelle man ein Gemenge aus gleichen Mengen (nach Augenmaß) von gepulvertem Kaliumchlorat und Schwefelblumen (oder Schwefelantimon) her, indem man beide mittels einer Federfahne auf einem Stück Papier gut miteinander mischt, dann



Fig. 799.

Explosion von Schwefel mit chlorsaurem Kali.

Fig. 800.

wickle man eine ganz kleine Messerspitze davon in etwas Seidenpapier, lege dasselbe auf einen Amboß und schlage mit dem Hammer kräftig auf (Fig. 800).

b) Verbrennen von Phosphor, bezw. Schwefel auf chlorsaurem Kalium. Man füllt einen kleinen Porzellantiegel etwas über die Hälfte mit Kaliumchlorat, drücke mit dem Finger eine Höhlung in das Salz, lege ein Stück gut abgetrockneten Phosphor hinein und entzünde denselben (unter dem Abzug) mittels eines langen Fidibus. Der Phosphor verbrennt mit großer Lebhaftigkeit und mit ähnlichem Glanze, wie in reinem Sauerstoffgas. — Die Verbrennung des Schwefels auf Kaliumchlorat lässt sich zwar in derselben Weise ausführen, wie die auf ge-

schmolzenem Salpeter (§ 187, Fig. 778); weil die Reaktion aber hier eine weit lebhaftere ist als dort und sehr leicht explosionsartig verlaufen kann, so ist die Anstellung des Versuchs in dieser Weise nicht anzuraten. Auf jeden Fall darf, wenn man ihn dennoch ausführen will, das Kaliumchlorat nur mäfsig erhitzt werden, so dass die Sauerstoffentwickelung kaum begonnen hat, auch darf man nur ganz kleine (kaum hirsekorngröse) Stücke Schwefel hineinwerfen, und zwar nur unter Anwendung der Pinzette, endlich darf man dies nicht zu oft wiederholen, da durch die Verbrennung selbst die Hitze sich steigert, auch ohne dass man die Flamme der Lampe verstärkt. In viel einfacherer und ganz ungefährlicher Weise lässt sich aber der Versuch so ausführen, dass man etwas gepulvertes Kaliumchlorat in eine kleine Porzellanschale schüttet, dann in einem eisernen Löffel etwas Schwefel bis zur Entzündung schmilzt und denselben tropfenweise auf das Salz fallen lässt. Die Verbrennung erfolgt dann mit großer Lebhaftigkeit und hohem Glanze.

c) Verbrennung von Metallen durch Kaliumchlorat. Magnesium (3 Teile) oder Eisenstaub (4 Teile) wird mit gepulvertem Kaliumchlorat (5 Teile) vorsichtig gemischt und das Gemenge in einer kleinen Schale aus Eisenblech oder Chamotte mittels eines langen Fidibus entzündet. In beiden Fällen erfolgt lebhafte Verbrennung. Das Magnesium giebt eine große, weisse, starkleuchtende Flamme. Das Eisen veranlaßt ein glänzendes Funkensprühen.

d) Bengalische Flammen. Die hierzu dienenden Mischungen (Sätze) bestehen der Hauptsache nach aus einem innigen Gemenge von Schwefel oder Kohle oder beiden mit gepulvertem Kaliumchlorat, welchem dann eine oder mehrere flammenfärrende Substanzen zugesetzt werden. Alle Materialien müssen zuvor gut getrocknet sein, sie werden jedes für sich fein gepulvert. Beim Mischen verfährt man so, dass man zuerst den Schwefel mit der Kohle und den färbenden Substanzen (falls diese nicht etwa selbst chlorsaure oder salpetersaure Salze sind) in der Reibschale mit dem Pistill innig mischt und zuletzt das Kaliumchlorat zusetzt; sobald dies geschehen ist, vollendet man die Mischung mit einer Federfahne in der Reibschale oder auf einem Bogen Papier. Man kann allerdings auch das Pistill anwenden, darf aber dann dabei keinen Druck ausüben und auf keinen Fall die Porzellanwände der Reibschale mit dem Pistill reiben, da schon durch gelinde Wärmeentwicklung Entzündung eintreten kann. Übrigens verwende man immer nur wenige Gramm Substanz und bewahre das Gemenge nicht auf, sondern verbrenne es sofort in einer Eisen- oder Chamotteschale vollständig. In folgender Tabelle sind einige Sätze für bengalische Flammen zusammengestellt, welche mit verschiedenen Farben abbrennen.

Farbe	Kaliumchlorat	Schwefel	Holzkohle	Strontiumnitrat	Bariumcarbonat	Bariumnitrat	Geglühter Alaun	Cupricarbonat	Kupfer-Ammoniumsulfat	Kreide	Kaliumnitrat	Borsäure	Schwefel-Antimon	Mehlpuiver	Trockene Soda	Natriumnitrat	Trock.-Kaliumcarbonat
Gelb . . . . .	61	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
“ . . . . .	—	24	4	—	—	—	—	—	—	—	63	—	—	—	—	10	—
“ . . . . .	—	16	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	48	—
Hellgrün . . . . .	60	16	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grün . . . . .	73	17	—	—	—	—	62	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
“ . . . . .	18	20	—	—	—	—	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hellblau . . . . .	61	16	—	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dunkelblau . . . . .	60	16	—	—	—	—	—	12	12	—	—	—	—	—	—	—	—
“ “ . . . . .	55	—	18	—	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—
“ “ . . . . .	28	23	—	—	—	—	—	—	10	—	39	—	—	—	—	—	—
Hellviolett . . . . .	54	14	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—	—	—	16
Dunkelviolett . . . . .	60	16	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	12
“ “ . . . . .	27	20	1	—	—	—	—	—	—	20	32	—	—	—	—	—	—
Rosa . . . . .	61	16	—	—	—	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—
Rot . . . . .	8	22	3	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
“ . . . . .	30	18	2	45	—	—	—	—	—	—	60	—	5	—	—	—	—
Weiss . . . . .	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	15	—	—	—	—

## § 197. Verbrennung durch Unterchlorsäure.

a) Ein Kelchglas, ein viermal rechtwinklig gebogenes Rohr (Fig. 801), gepulvertes Kaliumchlorat, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphor.

b) Gestofener Zucker, gepulvertes Kaliumchlorat.

a) Entzündung von Phosphor unter Wasser. Man bringe einige Messerspitzen Kaliumchlorat in ein Kelchglas und gieße Wasser darauf, so daß das Salz am Boden liegen bleibt. Dann werfe man ein erbsengroßes Stück Phosphor hinein, hebe mittels einer gekrümmten Glassöhre durch Eintauchen in ein kleines mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Becherglas unter Zuhalten des anderen Rohrendes mit dem Finger etwa einen Kubikcentimeter davon heraus, tauche die Röhre in das Kelchglas bis auf das chlorsaure Kalium und ziehe den Finger weg. Das Salz wird hierdurch zersetzt und die dabei entstehende Unterchlorsäure entzündet den Phosphor, welcher infolge der entwickelten Wärme schmilzt und unter Ausstoßung kleiner Flämmchen mit deutlich vernehmbarem Prasseln brennt.

b) Entzündung explosiver Gemenge. Man mische 1 Teil gepulverten Zucker mit 3 Teilen gepulvertem Kaliumchlorat vorsichtig

(ohne Druck) im Mörser, schütte das Gemenge auf einen Ziegelstein und berühre es (unter dem Abzug) mit einem in konzentrierte Schwefelsäure getauchten Glasstab. Die hierbei frei werdende Unterchlorsäure bringt das Gemenge zur Explosion.

### § 198. Unterchlorige Säure. Darstellung und Reaktion der freien Säure.

*Ein Literkolben, rotes Quecksilberoxyd, ein Chlorentwickelungsapparat.*

Man fülle einen Literkolben ganz mit Chlor und setze einen gut schließenden Stöpsel auf, welcher mit einem durch Wasser geschlossenen Sicherheitsrohr versehen ist. Dann bringe man etwa 10 g rotes Quecksilberoxyd hinein, gieße etwa 50—80 ccm Wasser auf, verschließe von

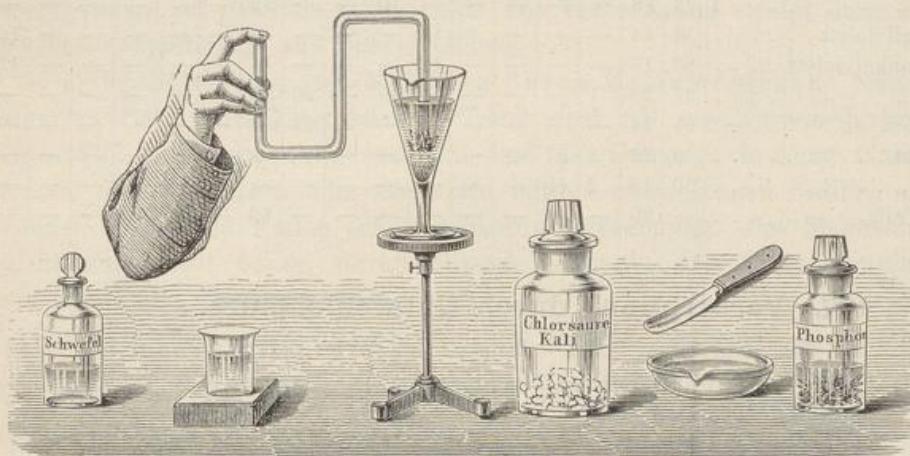


Fig. 801. Oxydation von Phosphor unter Wasser durch Unterchlorsäure.

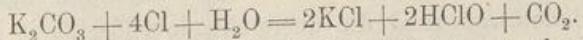
neuem und schüttele lebhaft. Das Quecksilberoxyd geht nach einiger Zeit in eine braune Masse (Quecksilberoxychlorid) über, während sich gleichzeitig in dem Wasser unterchlorige Säure löst. Man gieße die Flüssigkeit von dem Bodensatz klar in ein Kelchglas ab und versetze sie mit einigen Tropfen Lackmuslösung. Diese wird im ersten Moment rot, aber sehr bald verschwindet die Farbe infolge der bleichenden Eigenschaften der unterchlorigen Säure, welche sich, wenn sie mit Wasser und oxydierbaren Körpern in Berührung kommt, in Salzsäure und freien Sauerstoff umsetzt; dieser übt im Entstehungszustande kräftig oxydierende Wirkungen aus und zerstört den Farbstoff. — In einen anderen Teil der Unterchlorigsäurelösung bringt man einige bunt gefärbte Blumenblätter, welche ihre Farbe ebenfalls bald verlieren.

## § 199. Darstellung unterchlorigsaurer Salze.

- a) *Kali- oder Natronlauge; Kalium- oder Natriumcarbonat, ein Chlor-entwickelungsapparat.*  
 b) *Pulverig gelöschter Kalk. Ein weites Glasrohr, ein Chlorentwickelungsapparat.*

a) Unterchlorigsaures Kalium und Natrium. Auch stärkere Basen veranlassen, wenn sie mit Chlor und Wasser in Berührung kommen, die Bildung von unterchloriger Säure. Man verdünne in einem Glaskolben etwa 100 ccm starke Kalilauge mit dem mehrfachen Volum Wasser und leite Chlor ein. Letzteres wird sogleich absorbiert, und die Flüssigkeit bleibt farblos. Man unterbreche den Gasstrom nach einiger Zeit und setze ihn auf keinen Fall so lange fort, bis das Chlor unabsoibiert hindurch geht (in welchem Falle die Flüssigkeit grün erscheint und an Stelle des unterchlorigsauren chlorsaures Salz enthalten würde [s. w. unten Oxydation durch Halogene]). In derselben Weise wie im vorigen § 198 beschrieben, lassen sich die bleichenden Wirkungen der Lösung zur Anschauung bringen, doch muss man dieselbe zuvor mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzen, um die unterchlorige Säure freizumachen. Mit Natronlauge erhält man eine Flüssigkeit von gleichem Verhalten.

Aus den Carbonaten der Alkalien lassen sich ebenfalls Bleichflüssigkeiten herstellen. Man löse 1 Teil Kaliumcarbonat in etwa 8 Teilen Wasser und leite Chlor ein, während man, wenn nötig, die Lösung abkühlt. Hierbei bildet sich freie unterchlorige Säure neben Chlorkalium.



Die Kohlensäure wird anfangs in der Lösung zurückgehalten, indem sich Kaliumdicarbonat bildet. Später wird dieses unter Entweichen der Kohlensäure und Bildung von Chlorkalium zersetzt. Die fertige Lösung (Eau de Javelle) wirkt ohne Säurezusatz bleichend. — Mit Natriumcarbonat erhält man eine Lösung von gleichem Verhalten (Eau de Labarraque).

b) Chlorkalk. Kalk, der durch Übergießen mit nicht zu viel Wasser zu einem feuchten Pulver gelöscht ist, wird in ein weites, an beiden Seiten mit durchbohrten, kurze Röhren tragenden Korken verschließbares Glasrohr gefüllt, und durch Aufklopfen des Rohrs auf den Tisch ein Kanal über dem Pulver erzeugt. Das eine Ende des Rohrs wird mit einem Chlorentwickelungsapparat, das andere mit einem Kautschukschlauch verbunden, welcher in ein Glas mit Wasser taucht. Das Chlor wird, selbst wenn es sich in starkem Strome entwickelt, von dem Kalk vollständig absorbiert, so dass aus dem in das Wasser tauchenden Kautschukschlauch keine oder nur sehr wenig Blasen austreten. Über die Natur

des hierbei entstehenden Produkts herrscht noch nicht völlige Klarheit. Ursprünglich betrachtete man es als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium mit unzersetztem Calciumhydrat; einer anderen Ansicht zufolge hat die bleichende Verbindung die Zusammensetzung  $\text{CaOCl}_2$  und entsteht durch einfache Addition von zwei Chloratomen zu Calciumoxyd; nach einer dritten Ansicht endlich hat der aktive Teil die Zusammensetzung  $\text{CaHClO}_2$ . Jedenfalls ist in der wässerigen Lösung des Chlorkalks, wie sich aus den folgenden Versuchen ergeben wird, unterchlorige Säure enthalten.

### § 200. Eigenschaften des Chlorkalks.

*Eine grofse Reibschale, ein hoher, mit Stöpsel verschließbarer Fußcylinder, ein Glasheber, dessen kürzerer Schenkel am unteren Ende nach oben umgebogen ist. Mehrere Kelchgläser. Chlorkalk, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, ein Kohlensäureentwickelungsapparat.*

Chlorkalk wird in einer grofsen Reibschale mit wenig Wasser übergossen und zu einem dicken Teige so lange verrieben, bis er eine ganz homogene Masse bildet. Dann setzt man allmählich mehr Wasser hinzu, bis unter fortwährendem Reiben eine dünnflüssige Milch entsteht (Fig. 802). Diese giesst man in den Fußcylinder und spült die Reibschale zuletzt mittels der Spritzflasche mit Wasser aus (Fig. 803), so daß der Cylinder beinahe, jedoch nicht ganz gefüllt wird. Hierauf verstöpselt man ihn und läßt ihn 24 Stunden stehen. Der größte Teil der ungelöst gebliebenen Masse wird sich dann abgesetzt haben und bildet eine etwa 6 cm hohe Schicht am Boden, während die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Man spannt nun den Heber mit dem längeren Schenkel in einen Retortenhalter, so daß der kürzere Schenkel eine senkrechte Lage hat. Durch Auf- und Abschieben des Retortenhalters richtet man es so ein, daß, wenn er neben dem Chlorkalkcylinder steht, die umgebogene Öffnung des kürzeren Heberschenkels ein wenig über der Oberfläche des Bodensatzes steht. Dann taucht man jenen in ein Glas mit Wasser, bringt letzteres durch Saugen am anderen Ende zum Ausfluß, verschließt währenddessen das Ausflusende und senkt den kürzeren Schenkel in den Fußcylinder, ohne die Flüssigkeit aufzurühren, worauf man den Finger vom längeren Schenkel abzieht. Die klare Lösung fließt nun ruhig aus und kann in einem untergehaltenen Becherglase aufgefangen werden. Diese verteilt man in mehrere nebeneinander stehende Kelchgläser und stellt damit folgende Versuche an: Die Lösung im ersten Glase erhält keinen weiteren Zusatz, die im zweiten wird mit etwas Salzsäure, die im dritten mit Schwefelsäure, die im vierten mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt, und die Lösung des fünften bleibt zunächst ebenfalls unvermischt. In

jedes Glas bringe man einen Streifen Lackmuspapier oder einen durch Pflanzenfarben gefärbten Papierschnitzel. Die Flüssigkeit des ersten Glases wirkt nicht bleichend, indem der Papierstreifen seine Farbe behält, die des zweiten und dritten Glases, welche nach Zusatz der Säure lebhaft gelblichgrün gefärbt erscheint, bleicht die Farben sogleich, ebenso die des vierten Cylinders, welche nicht gelb, sondern farblos ist. Im fünften

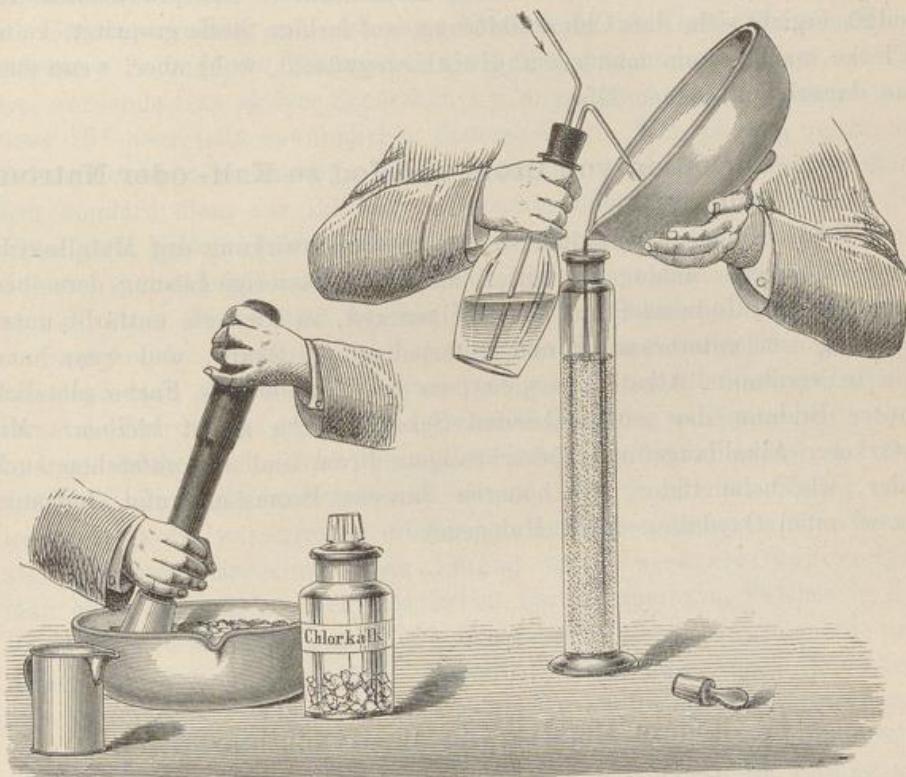


Fig. 802. Reiben von Chlorkalk.

Fig. 803. Auflösen von Chlorkalk.

Cylinder bleibt die Farbe ebenso wie im ersten unverändert. Man leitet nun Kohlensäure ein, wodurch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht und die Farbe auch hier verschwindet.

Diese Versuche ergeben, dass die gebundene unterchlorige Säure keine bleichenden Eigenschaften besitzt (1). Die gelbgrünen Lösungen von (2) und (3) wirken bleichend durch freies Chlor, welches durch Wechselwirkung der freigemachten unterchlorigen Säure und Salzsäure entstanden ist. (Auch die mit Schwefelsäure versetzte Lösung enthält freie Salzsäure durch Zersetzung des in der Chlorkalklösung enthaltenen Chlorcalciums.)

Die Flüssigkeit in (4) enthält kein freies Chlor, sondern nur freie unter-

chlorige Säure, welche, wie bereits in § 198 gezeigt wurde, ebenfalls bleichende Wirkungen besitzt. Endlich geht aus dem Verhalten der Lösung in (5) hervor, daß die unterchlorige Säure auch durch Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit dem Kalk abgeschieden werden kann. Läßt man die Lösung in (1) mit dem gefärbten Papierstreifen über Nacht stehen, so hat sich auch hier die Bleichung vollzogen, und zwar infolge der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure. Als praktisches Resultat ergiebt sich, daß Chlorkalklösung, auf farbige Stoffe gespritzt, keine Flecke macht, wenn man sie sogleich wegwässt, wohl aber, wenn man sie darauf eintrocknen läßt.

### § 201. Verhalten von Brom und Jod zu Kali- oder Natronlauge.

Beide Halogene verhalten sich in ihrer Einwirkung auf Metalloxyde dem Chlor ganz analog. Schüttelt man eine wässrige Lösung derselben (Bromwasser, Jodwasser) mit Quecksilberoxyd, so wird sie entfärbt unter Bildung von unterbromiger und unterjodiger (?) Säure, und wenn man sie in verdünnte Alkalilauge gießt, so verschwindet die Farbe plötzlich unter Bildung der entsprechenden Salze, welche gelöst bleiben. Mit stärkerer Alkalilauge und überschüssigem Brom und Jod entstehen auch hier, wie beim Chlor, die höheren Säuren: Bromsäure und Jodsäure (s. w. unten Oxydation durch Halogene).

## IV. Höhere Metalloxyde als Oxydationsmittel.

### § 202. Bariumsuperoxyd (und Wasserstoffsuperoxyd).

*Reines Bariumoxyd. Ein böhmisches Glasrohr; Sauerstoff.*

Durch Glühen einer größeren Menge Bariumnitrat im Tiegel bis zur vollständigen Zersetzung (s. § 153, S. 557) stellt man reines Bariumoxyd dar. Nach dem Erkalten wird es zerrieben und in ein böhmisches Glasrohr gebracht, welches man in einen Lampenofen legt und mit einem Sauerstoffgasometer verbindet. Das andere Ende wird mit einem Kautschukschlauche verbunden, welcher in ein Gefäß mit Wasser taucht. Man erhitze nun das Rohr zur beginnenden Rotglut und leite Sauerstoff über; derselbe wird rasch absorbiert unter Bildung von Bariumsuperoxyd  $\text{BaO}_2$ . Hierbei ist zu beachten, daß die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werden darf, da der Baryt, wenn er durch Glühen zusammengesintert ist,

keinen Sauerstoff mehr aufnimmt. Auch zersetzt sich das bereits gebildete Superoxyd in stärkerer Hitze wieder in Baryt und Sauerstoff. Man muß die Einwirkung des Sauerstoffs so lange fortsetzen, bis derselbe unabsorbiert das Rohr passiert.

Das Bariumsuperoxyd giebt sein zweites Atom Sauerstoff wieder ab, wenn es mit Säuren behandelt wird. Wirft man etwas davon in ein Körbchen, welches konzentrierte Schwefelsäure enthält, so beginnt bald die Gasentwicklung und wird unter Erwärmung der Flüssigkeit allmählich stärker. Solange die Temperatur nicht über  $50^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  steigt, ist das frei werdende Gas aktiver Sauerstoff (s. w. unten Ozon als Oxydationsmittel), über  $75^{\circ}$  aber tritt gewöhnlicher Sauerstoff auf. Wendet man verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure an, so wird der entbundene Sauerstoff nicht frei, sondern dient zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Man trage zerriebenes Bariumsuperoxyd in verdünnte, gut abgekühlte Salzsäure ein, bis diese nahezu neutralisiert ist, und filtriere. Das Filtrat ist eine Lösung von Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres giebt sein zweites Atom Sauerstoff leicht wieder ab, wenn man die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der hierbei entstehende weiße Niederschlag ist Bariumsuperoxydhydrat, welches sich leicht auswaschen läßt. In frisch bereitetem, noch feuchtem Zustande zersetzt sich dieses mit verdünnten Säuren weit leichter, als die wasserfreie Verbindung, und daher eignet es sich besser als diese zur Darstellung einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Man kann es auch aus dem käuflichen Bariumsuperoxyd, welches in der Regel aus den zu seiner Darstellung dienenden Gefäßen etwas Thonerde und Kieselerde aufgenommen hat, darstellen, wenn man nach THOMSON\* folgendermaßen verfährt. Fein zerriebenes käuflisches Bariumsuperoxyd wird in der oben beschriebenen Weise in verdünnte, gut abgekühlte Salzsäure eingetragen und die filtrierte, ebenfalls gut abgekühlte Lösung zuerst mit so viel Barytwasser versetzt, daß die fremden Oxyde und die Kieselsäure niedergeschlagen werden, dann filtriert man abermals und versetzt das Filtrat mit konzentriertem Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion. Der hierbei erhaltene Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat läßt sich in feuchtem Zustande und in geschlossenen Gefäßen sehr lange unzersetzt aufbewahren. Soll er zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden, so trägt man ihn in verdünnte Schwefelsäure (1:5) ein, bis diese bis auf eine ganz geringe Spur neutralisiert ist, läßt das Bariumsulfat sich größtenteils absetzen und filtriert. Da man das Bariumsuperoxydhydrat leicht auswaschen kann, so kann man das Filtrat wieder mit Barytwasser versetzen und erhält so eine neue Menge davon.

\* *Dingler's Polytechnisches Journal*, Bd. 211, S. 228. — *Chem. Centr.-Blatt* 1874, S. 164.

oxydhydrat unter Wasser aufbewahren und vorrätig halten kann, so lässt sich die Darstellung einer reinen, ziemlich starken Lösung von Wasserstoffsuperoxyd jederzeit leicht ausführen.

Das Wasserstoffsuperoxyd entwickelt schon beim Erwärmen auf 50° reichliche Mengen von Sauerstoff. Sein Verhalten zu höheren und niederen Oxyden wird bei späteren Versuchen zu besprechen sein.

### § 203. Chromsäure als Oxydationsmittel.

a) *Krystallisierte Chromsäure, eine kleine Spirituslampe mit Asbestdocht. Ein Gasentwickelungskolben nebst Trockenrohr mit Ätzkalk, ein Glasrohr, wie Figur 805. Ammoniakflüssigkeit.*

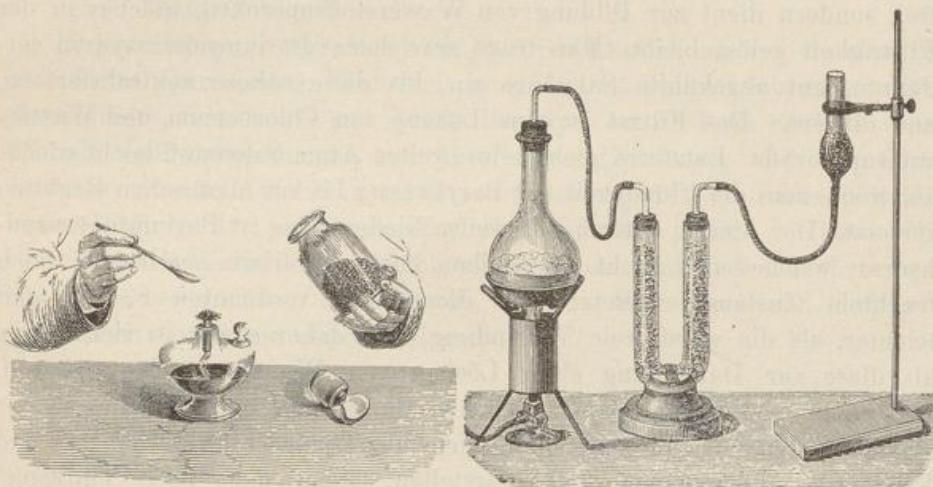


Fig. 804. Oxydation von Alkohol durch Chromsäure.

Fig. 805. Oxydation von Ammoniak durch Chromsäure.

b) *Ammoniumdichromat.*

c) *Ein Glaskolben von 500 ccm Inhalt mit Gasableitungsrohr, ein Kelchglas, Kaliumdichromat, Schwefelsäure, Holzspäne.*

a) Oxydation durch feste Chromsäure. Man drehe aus langfaserigem Asbest einen Docht, ziehe denselben durch die Tülle einer kleinen Spirituslampe, schneide ihn einige Millimeter über der Tülle quer durch und spreize die Enden kreisförmig zu einer Fläche aus. Die Lampe wird mit absolutem Alkohol gefüllt und sobald sich derselbe bis an das Ende des Dochtes hinaufgezogen hat, lege man einige Chromsäurekrystalle auf (Fig. 804). Der verdunstende Alkohol entzündet sich, sobald er mit der Chromsäure in Berührung kommt, wobei letztere in heftiges Glühen gerät und zu grünem Chromoxyd reduziert wird. Bläst man

hierauf die Flamme aus, so setzt sich der Oxydationsprozess unter der Einwirkung des porösen, glühenden Chromoxyds (jetzt aber auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs) fort, doch ist die Verbrennung des Alkohols eine unvollkommene. Auch ohne Anwendung einer Lampe lässt sich der Versuch ausführen, indem man in einer Porzellanschale einen lockeren Fadenasbest bringt, mit absolutem Alkohol schwach befeuchtet und einige Chromsäurekristalle auflegt.

Die Verbrennung von Ammoniak durch feste Chromsäure zeigt man in der durch Figur 805 dargestellten Weise. In ein am Ende kugelförmig erweitertes und zuletzt in ein dünnes Rohr ausgehendes Glasröhrchen (abgeschnittenes Stück von einer Chlorcalciumtrockenröhre) bringt man einige Chromsäurekristalle, so dass die Kugel davon angefüllt wird, verbindet das untere Glasrohr mit einem Trockenrohr, welches mit zerschlagenem Ätzkalk angefüllt ist, und letzteres mit einer Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Gasentwickelungsflasche. Erhitzt man diese, so passiert das entweichende Ammoniakgas die Trockenröhre, wird hier von den beigemengten Wasserdämpfen befreit und kommt völlig trocken mit der Chromsäure in Berührung, welche bald in heftiges Glühen gerät und unter Reduktion zu Chromoxyd das Ammoniakgas verbrennt, was man an dem Austreten reichlicher Wasserdämpfe wahrnimmt.

b) Oxydation durch gebundene Chromsäure. Die in dem Ammoniumdichromat gebundene Chromsäure bewirkt beim Erhitzen des Salzes eine Oxydation des Ammoniummoleküls und reduziert sich dabei zu Chromoxyd. Das Salz ist käuflich zu haben, man kann es aber auch aus Chromsäure und Ammoniak in folgender Weise leicht bereiten. Eine Lösung von Chromsäure wird in zwei Hälften geteilt, die eine Hälfte mit Ammoniak gesättigt und dann die andere wieder zugemischt. Die Lösung stellt man in einer Krystallisationsschale unter eine Glocke neben Schwefelsäure; sie scheidet, indem sie allmählich verdunstet, rote Krystalle aus. Erhitzt man die trockenen Krystalle in einer Porzellanschale oder einem Probierröhrchen, so zersetzen sie sich unter Erythrin und sehr starkem Aufblähen und hinterlassen sehr poröses, grünes Chromoxyd. Wenn man ein Stück Filtrierpapier mit der Lösung des Salzes tränkt, trocknen lässt und dann an einer Stelle des Randes mit einem brennenden Hölzchen berührt, so setzt sich das Glimmen ziemlich rasch durch die ganze Masse des Papiers fort, wobei sich letzteres in schmale grasähnliche Blättchen spaltet.

c) Oxydation durch Chromsäure in wässriger Lösung. Auch die in Wasser gelöste Chromsäure bringt schon bei gewöhnlicher Temperatur, weit stärker aber beim Erwärmen, oxydierende Wirkungen hervor. Um dies zu zeigen, ist es nicht nötig, freie Chromsäure zu lösen; man

erhält vielmehr eine Flüssigkeit von gleicher Wirkung, wenn man eine konzentrierte Lösung von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure versetzt. Taucht man in diese einen Streifen Filtrierpapier, so geht die anfangs rote Farbe rasch in Grün über, indem die Chromsäure ihren Sauerstoff an das Papier abgibt und dieses teilweise oxydiert. Die meisten organischen Substanzen werden von dieser Chromsäuremischung zerstört, indem sie je nach der Konzentration und der Temperatur derselben eine mehr oder weniger vollständige Verbrennung erleiden. Man gieße in einen Literkolben etwa 100 ccm Chromsäuremischung und setze starken Alkohol hinzu; die Flüssigkeit färbt sich bald dunkler, wird olivenbraun, dann dunkelgrün und zuletzt unter Selbsterwärmung und lebhaftem Aufschäumen grün, ein Zeichen, daß ein Teil des Sauerstoffs der Chromsäure zur Oxydation des Alkohols gedient hat. Hält man einen Holzspan in mäßig erwärmte Chromsäuremischung, so braust diese an der Berührungsstelle auf (Kohlensäureentwicklung) und färbt sich braun. Einen Kolben von 300—500 ccm Inhalt fülle man zu  $\frac{1}{3}$  mit Chromsäuremischung, werfe Holzschnitzel oder Kohlenstückchen hinein, verschließe den Kolben mit einem Gasableitungsrohr, senke das Ende des letzteren in Kalkwasser und erwärme den Kolben über der Lampe (Fig. 806). Nach kurzer Zeit beginnt die Oxydation unter Aufbrausen der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure, welche das Kalkwasser in der Vorlage trübt.

#### § 204. Braunstein und Übermangansäure als Oxydationsmittel.

- a) *Gepulverter Braunstein, gepulverte Holzkohle, schweflige Säure, ein Gasentwickelungskolben nebst pneumatischer Wanne und Füscylinder. Ein Porzellantiegel.*
- b) *Braunstein, Kaliumchlorat, Kaliumhydrat, ein Porzellantiegel.*
- c) *Kaliumpermanganat, konzentrierte Schwefelsäure, Natriumsulfit.*
- a) *Entwicklung von Sauerstoff aus Braunstein.* Der Braunstein giebt schon beim Glühen einen Teil seines Sauerstoffs ab, leichter aber, wenn er mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird; im ersten Falle wird er zu Manganoxyd, im letzteren verwandelt er sich in Manganoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Man bringe einige Eßlöffel voll Braunstein in einen Kolben und übergieße das Pulver mit konzentrierter Schwefelsäure, verschließe den Kolben mit einem mit Gasableitungsrohr versehenen durchbohrten Kork und erwärme über der Lampe. Nachdem die Gasentwicklung einige Zeit im Gange ist, führe man den Schlauch unter den Cylinder in der pneumatischen Wanne (Fig. 807), welcher sich mit Sauerstoff füllt. Nach Beendigung der Gas-

entwickelung gieße man den Kolbenrückstand in ein Becherglas, verdünne mit etwas Wasser, lasse absetzen und filtriere. Das blaßrote Filtrat giebt mit Kalilauge einen anfangs weissen, bald hellbraun, zuletzt braun werdenden Niederschlag, welcher sich hierdurch als Manganoxydul zu erkennen giebt, das sich durch den Sauerstoff der Luft in Manganoxyd verwandelt (vergl. § 157, S. 564).

Dass der Braunstein auch beim Glühen Sauerstoff abgiebt, lässt sich zeigen, wenn man etwas gepulverte Holzkohle damit mischt und in einem Tiegel stark erhitzt (Fig. 808). Unter lebhaftem Erglimmen wird die Kohle durch den freiwerdenden Sauerstoff oxydiert.

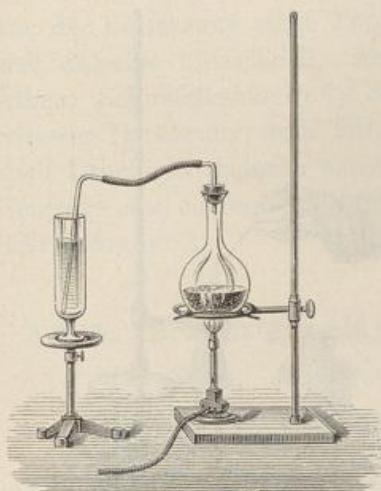


Fig. 806. Oxydation durch Chromsäure in wässriger Lösung.

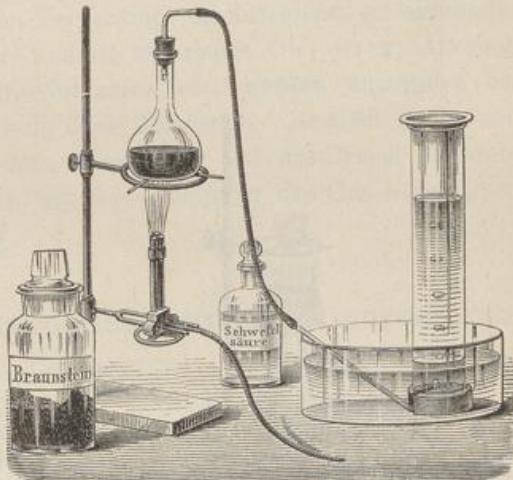


Fig. 807. Entwicklung von Sauerstoff durch Braunstein.

b) Darstellung von Kaliumpermanganat. Man schmilzt in einem Porzellantiegel etwas Kalihydrat und Kaliumchlorat; sobald die Masse ruhig fließt, schüttet man gepulverten Braunstein in kleinen Portionen hinein (Fig. 809) und steigert die Hitze zuletzt bis zu möglichst lebhaftem Glühen der Masse. Diese wird in noch weichem Zustande mit einem eisernen Spatel aus dem Tiegel gestochen und auf einer Porzellanplatte erkalten gelassen. Sie zieht an der Luft begierig Wasser an und zerfließt an der Oberfläche. Das Zerflossene erscheint intensiv grün, ändert die Farbe aber nach kurzer Zeit durch graubraun in rotviolett. Wegen dieses Farbenwechsels wird sie mineralisches Chamäleon genannt. Nach dem Erkalten wird das Chamäleon in nicht zu viel kaltem Wasser gelöst und die klare Flüssigkeit von dem noch ungelösten Bodensatz, der aus Braunstein besteht, getrennt. Sie hat eine sattgrüne Farbe.

Dann wird sie langsam zum Sieden erhitzt, worauf die Farbe in ein schönes violettrot übergeht, während sich gleichzeitig ein brauner Niederschlag von Mangansperoxydhydrat abscheidet.

c) Oxydation durch Übermangansäure. Zur Ausführung dieser Versuche bedient man sich des käuflichen, gut krystallisierten Kaliumpermanganats, welches man in Wasser zu einer tief violettroten Flüssigkeit löst. Diese Lösung ist besonders geeignet, niedere Oxyde in höhere zu verwandeln, z. B. arsenige Säure in Arsensäure, schweflige Säure in Schwefelsäure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Quecksilberoxydul in die entsprechenden Oxyde etc. Soll die Oxydation präzis verlaufen, so muß die

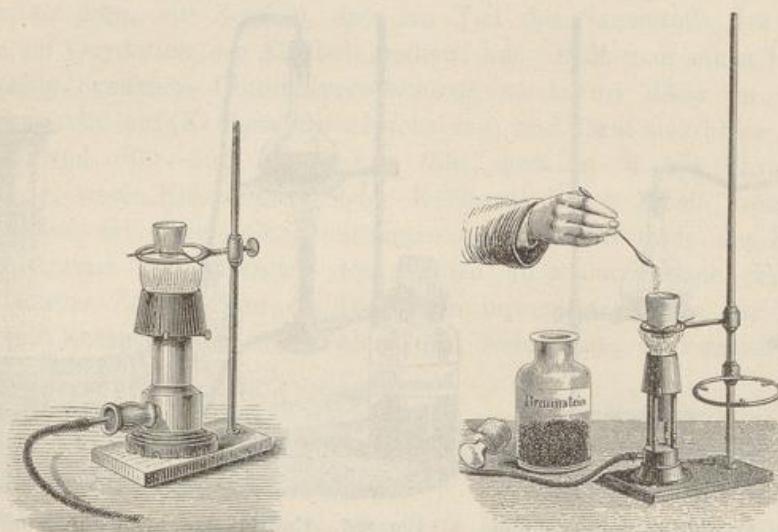


Fig. 808. Oxydation durch Braunstein. Fig. 809. Darstellung der Übermangansäure.

Flüssigkeit (mit Schwefelsäure oder Salzsäure) angesäuert werden. Die freie Übermangansäure reduziert sich dann zu Manganoxydul, welches sich mit der freien Säure verbindet und Mangansulfat, bzw. Manganchlorür giebt. Da beide sehr schwach gefärbt und in verdünnter Lösung nahezu farblos sind, so verschwindet, wenn alle Übermangansäure reduziert war, die Farbe der Lösung vollständig; und ist die Lösung nicht sauer, sondern neutral oder wohl gar durch Zusatz von Alkali alkalisch, so tritt Reduktion nur bis zu Mangansperoxyd ein, es scheidet sich also dann innerhalb der Flüssigkeit ein brauner Niederschlag aus. Unter Umständen kann die Reduktion auch bis zu Mangansäure gehen. Man kann dies am besten mit Anwendung von schwefliger Säure zeigen. Man löse zu diesem Zwecke neutrales Natriumsulfit in Wasser und fülle mit dieser Lösung drei Kelchgläser an, das erste mache man durch Zusatz

von Kalilauge alkalisch, die zweite Lösung lasse man neutral, und die dritte werde mit Schwefelsäure ziemlich stark angesäuert. Versetzt man jede dieser Lösungen mit einigen Tropfen Chamäleonlösung, so trübt sich die erste Lösung durch Abscheidung eines bräunlichen Niederschlags, die zweite wird schön grün (Kaliummanganat), in der dritten endlich verschwindet die Farbe vollständig, und zwar so lange, bis alle schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert ist.

Eine Mischung von trockenem, zerriebenem übermangansauren Kalium mit konzentrierter Schwefelsäure giebt Sauerstoff (Ozon) ab und wirkt als äußerst kräftiges Oxydationsmittel; wenn man in einem Porzellanschälchen einige Gramm des Salzes in der angegebenen Weise mischt und aus der Entfernung einen Tropfen Terpentinöl darauf gießt, so entzündet sich dasselbe blitzschnell. Auch andere ätherische Öle, ferner Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Schwefelblumen etc. werden entzündet bei leisester Berührung, teils mit, teils ohne Explosion. Endlich kann man auch Leuchtgas dadurch entzünden, wenn man auf das frisch bereitete Gemenge aus einem Glasrörchen mit feiner Öffnung das Gas ausströmen läßt (BÖTTGER\*).

#### § 205. Braunstein als Oxydationsmittel für Hydrosäuren.

*Braunstein, Salzsäure, Chlornatrium, Bromkalium, Jodkalium, Schwefelsäure.*

a) Darstellung von Chlor. Durch das im § 204 erörterte Verhalten des Braunsteins findet die so oft in Ausführung gebrachte Entwicklung von Chlor aus freier oder naszierender Salzsäure (Kochsalz mit Schwefelsäure) durch Braunstein ihre Erklärung. Der von dem Braunstein unter dem Einfluß der Säure abgegebene Sauerstoff verbindet sich im Entstehungszustand mit dem Wasserstoff eines anderen Teils der Salzsäure und setzt das Chlor in Freiheit.

b) Darstellung von Brom. 5 g Bromkalium werden zerrieben und mit 10 g gepulvertem Braunstein gemischt. Das Gemenge bringe man in eine geräumige, tubulierte, mit Glasstöpsel zu verschließende Retorte, gieße durch den Tubulus etwa 150 g verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) nach und schüttle tüchtig um. Dann spanne man den Hals der Retorte in den Retortenhalter, schiebe eine Kolbenvorlage über und erwärme. Die sich entwickelnden Bromdämpfe kondensieren sich in der Vorlage, welche man durch Aufgießen von Wasser kühlt.

\* *Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1871—1872, S. 16.* — *Chem. Centr.-Blatt 1879, S. 819.*

c) Darstellung von Jod. 5 g Jodkalium werden ganz so, wie unter a) beschrieben ist, mit Braunstein und Schwefelsäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhitzt. Die Joddämpfe sublimieren zum Teil schon im Halse der Retorte, welcher deshalb nicht zu eng sein darf.

### § 206. Oxydation von Salzsäure durch freien Sauerstoff.

*Ein Apparat zur Entwicklung von Salzsäure, ein Luftgasometer, eine dreihalsige Waschflasche, ein Verbrennungsrohr, eine zweite Waschflasche mit Wasser, ein Fuscylinder mit langem Gas-einleitungsrohre.*

Es ist hier der Ort, einer Reaktion zu gedenken, die zu einer Methode der industriellen Darstellung des Chlors geführt hat, bei welcher weitere Materialien als die zur Entwicklung nötige Salzsäure im wesentlichen nicht verbraucht werden.

Nach OXLAND\* zersetzt sich ein Gemenge von Salzsäuregas und Sauerstoff (oder Luft), wenn man es über erhitzte poröse Substanzen (Ziegelsteine) leitet, in Wasser und freies Chlor (die umgekehrte Reaktion siehe § 118, a). Die Ausbeute ist aber, wie DEACON\*\* gezeigt hat, eine weit ergiebigere, wenn man die poröse Substanz zuvor mit gewissen Salzen imprägniert. Am besten eignet sich dazu der Kupfervitriol, welcher im entwässerten Zustande bei einer gewissen Temperatur die Zersetzung wesentlich erleichtert. Zur Demonstration dieses Vorgangs dient folgender Versuch.

Chlorbereitung nach DEACON. Der hierzu dienende Apparat (Fig. 810) besteht aus einem Kolben zur Salzsäureentwicklung aus Kochsalz und Schwefelsäure, welcher in der in § 166 beschriebenen Weise beschickt wird, und einem großen mit Luft gefüllten Gasometer. Das Salzsäuregas und die Luft werden in eine kleine dreihalsige, etwas Wasser\*\*\* enthaltende Flasche geleitet, worin sie sich mischen, und passieren dann ein Verbrennungsrohr, das mit der mit Kupfervitriol durchtränkten porösen Masse gefüllt ist. Um diese darzustellen, stößt man Bimsstein zu pfefferkerngrossen Stücken, siebt das Pulver ab, übergießt jene in einer Porzellanschale mit einer konzentrierten Lösung von Kupfervitriol, welche man zur Trockne dampft. Unter Umrühren setzt man dann die Erhitzung weiter fort, bis der Kupfervitriol entwässert ist, und füllt die Masse noch warm in das Rohr. Die aus diesem austretenden

\* Chemical Gazette 1845, S. 439. — Chem. Centr.-Blatt 1846, S. 320.

\*\* Chemical-News, Bd. 22, S. 157. — Chem. Centr.-Blatt 1870, S. 723.

\*\*\* Die Wassermenge darf nicht zu groß sein, damit nicht zu viel Salzsäure absorbiert wird. In der Abbildung ist der Wasserstand in der Waschflasche durch ein Versehen des Zeichners viel zu hoch angegeben.

Gase passieren zuerst eine mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche und treten dann durch ein langes Gasableitungsrohr in einen Fufscylinder. Um den Prozess in Gang zu setzen, leitet man die Salzsäureentwicklung durch Eingießen von konzentrierter Schwefelsäure durch das Trichterrohr ein und öffnet, nachdem diese im Gange ist, den Gasometer. Das Salzsäuregas wird in der zweiten Waschflasche vollständig absorbiert.

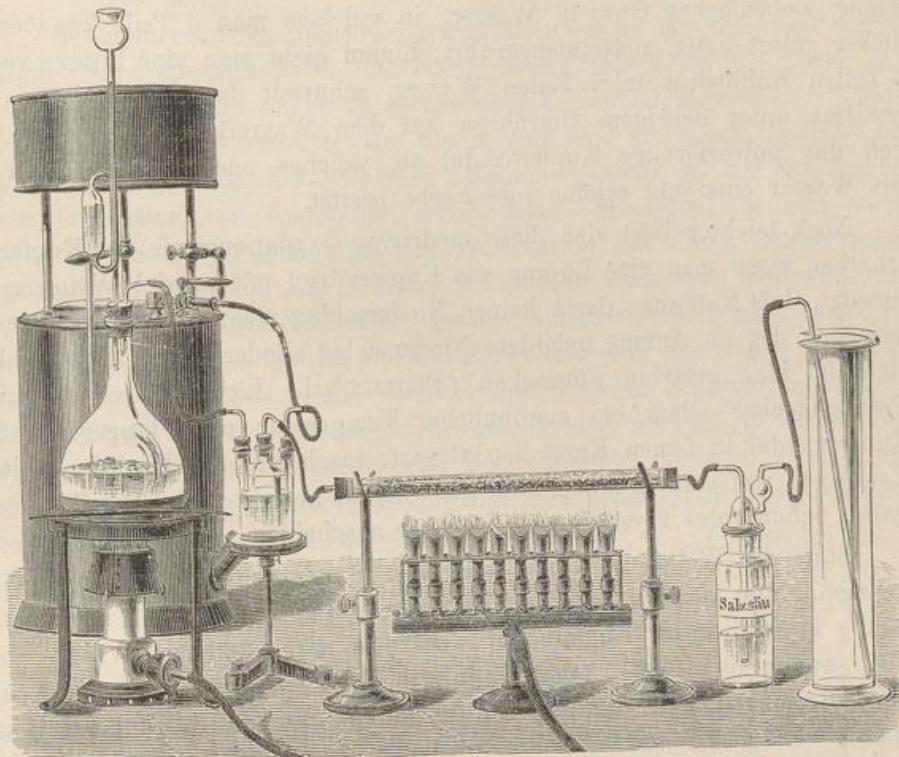


Fig. 810. Chlorbereitung nach DEACON.

Dann erhitzt man das Verbrennungsrohr durch eine untergesetzte Lampe vorsichtig auf höchstens  $400^{\circ}$  (nicht zum Glühen). Sobald die richtige Temperatur erreicht ist, beobachtet man das Auftreten von Chlor in der Waschflasche und später auch im Fufscylinder.

### § 207. Kupferoxyd als Oxydationsmittel.

*Kupfervitriol, Kalilauge, Traubenzucker, Weinsäure.*

Das Kupferoxyd hat die Eigenschaft, unter geeigneten Bedingungen einen Teil seines Sauerstoffs an gewisse organische Substanzen abzugeben und sich selbst hierbei zu Kupferoxydul zu reduzieren. Das meiste

Interesse bietet in dieser Hinsicht sein Verhalten zu Traubenzucker, weil sich hierauf eine viel benutzte Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers gründet.

Man gieße eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol in überschüssige Kalilauge, wasche den Niederschlag durch Dekantieren mit kaltem Wasser, bringe ihn dann auf ein Filter und presse ihn nach dem Abtropfen gelinde aus. Hierauf wird er in noch feuchtem Zustande mit seinem siebenfachen Gewicht Wasser, in welchem man 3 Teile Traubenzucker gelöst hatte, zusammengerührt; hierzu giebt man eine Lösung von 2 Teilen Kalihydrat in 7 Teilen Wasser, schüttelt das Ganze um und erwärmt unter fleißigem Umrühren auf dem Wasserbade. Dabei setzt sich das pulverförmige Kupferoxydul ab, welches nach dem Ausspülen mit Wasser eine sehr schöne rote Farbe besitzt.

Noch leichter lässt sich diese niedrigere Oxydationsstufe des Kupfers erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit so viel Weinsäure versetzt, dass Kalilauge darin keinen Niederschlag mehr hervorbringt und dass sich der im Anfang gebildete Niederschlag wieder löst. Man erhält eine tief blau gefärbte Flüssigkeit (FEHLING'sche Lösung), welche mit Traubenzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit Kupferoxydul in feinen Krystallen absetzt; rasch geht die Reaktion beim Erwärmen von statt, wobei sich das Oxydul als ein anfangs gelbliches, später schön rotes krystallinisches Pulver abscheidet.

Statt der Weinsäure kann man nach SCHMIEDEBERG\* auch Mannit nehmen. Man verfährt dann zur Darstellung der Kupferlösung wie folgt: 34,6 g krystallisiertes Kupfersulfat werden in circa 200 ccm Wasser gelöst; weiter löst man 16,0 g Mannit in circa 100 ccm Wasser, mischt beide Lösungen und fügt zu der Mischung 480 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,145 hinzu. Alsdann wird die Lösung auf 1 l verdünnt. Ist die Mischung aus reinem Mannit hergestellt, so hat sie vor der mit Weinsäure bereiteten den Vorzug großer Haltbarkeit und lässt sich noch nach monatelangem Aufbewahren unverändert benutzen.

Auch als Carbonat lässt sich das Kupfer in eine Lösung bringen, welche leicht durch Traubenzucker reduziert wird. Eine Vorschrift zur Darstellung derselben wurde zuerst von SOLDAINI (1876) gegeben, welcher empfahl, eine Lösung von Kupfersulfat mit einer anderen von Kalium-dicarbonat zu versetzen, wobei das lösliche Kupferkaliumcarbonat entsteht. Besser ist es, nach OST hierzu eine gemischte Lösung von Kaliummono- und -dicarbonat anzuwenden. Von ersterem Salze wendet man 250 g,

\* *Chemiker-Zeitung* 1885, S. 1432. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 960

von letzterem 100 g an, löst beide in Wasser und setzt dann eine Lösung von 23,5 g krystallisiertem Kupfersulfat hinzu, worauf das Ganze auf 1 Liter verdünnt wird.

### § 208. Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel.

*Bleisuperoxyd, ein Apparat zur Entwickelung von schwefliger Säure, eine Waschflasche mit Schwefelsäure, ein Kugelrohr (wie zu § 203, Fig. 805.)*

Wohlgetrocknetes Bleisuperoxyd giebt, wenn es mit trockener schwefliger Säure zusammentrifft, die Hälfte seines Sauerstoffs ab; dieser oxydiert die schweflige Säure zu Schwefelsäure, welche sich mit dem reduzierten Bleioxyd verbindet. Um dieses Verhalten zu zeigen, bedient man sich eines Apparats, der gerade so zusammengestellt ist, wie der, welcher zur Oxydation von Ammoniak durch feste Chromsäure benutzt wurde (Fig. 805, S. 664); doch muß das Trockenrohr mit durch Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt sein, wofür man auch eine Schwefelsäure-Trockenflasche anwenden kann. In das Kugelrohr wirft man zuerst ein kleines Stückchen Bimsstein, um die Eintrittsöffnung der engen Glasröhre locker zu verschließen, und schüttet das trockene Bleisuperoxyd locker ein. Sobald im Kolben die Entwickelung der schwefligen Säure (aus Kupferschnitzeln und konzentrierter Schwefelsäure) begonnen hat, erhitzt sich das Bleisuperoxyd beträchtlich und geht schließlich unter Erglühen in weißes schwefelsaures Blei über.

## ZWEITES KAPITEL.

### Reduktionsmittel.

Wie höhere Oxyde unter Abgabe eines Teils ihres Sauerstoffs oxydierend auf niedere Oxyde oder Elemente einwirken können, so lassen sich auch Elemente (Metalle) und niedere Oxyde zur Reduktion von höheren Oxyden (oder Haloiden) benutzen, wobei jene dann eine Oxydation erleiden: sie verhalten sich als Reduktionsmittel.

## I. Partielle Reduktion durch Metalle.

### § 209. Reduktion von Ferrisalzen durch Eisen, Kupfer oder Zink.

*Eisenchlorid, Ammoniak, Salzsäure, Eisendraht in Stücken oder Eisenpulver, Kupferpulver, Zinkspäne oder Zinkpulver, mehrere Kolben von 200—500 ccm Inhalt.*

a) Reduktion von Eisenchlorid. 100 ccm Eisenchloridlösung werden in einem Kolben mit etwas Wasser verdünnt und mit dem gleichen Volum Salzsäure versetzt. Hierauf schüttet man Eisendrahtstücke oder Eisenpulver (welches energischer wirkt) hinein und erwärmt das Gefäß gelinde. Die Reduktion geht unter Wasserstoffentbindung von statt. Nach Beendigung der Gasentwicklung verschließt man den Kolben mit einem Stöpsel und läßt die Flüssigkeit erkalten. Die intensiv rotgelbe Farbe des Eisenchlorids ist in die blaßgrüne des Eisenchlorürs übergegangen. Das zugesetzte Eisen hat sich also zum Teil auf Kosten der freien Säure (Wasserstoffentwicklung), zum anderen Teil auf Kosten des Eisenchlorids, dem ein Teil seines Chlors entzogen worden ist, zu Eisenchlorür gelöst. Die Reduktion ist, wenn eine hinreichende Menge Eisen vorhanden war, eine vollständige.

In einen zweiten Kolben bringt man abermals 100 ccm Eisenchloridlösung, vermischt dieselbe mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und setzt Zinkspäne oder Zinkstaub zu. Der Prozeß verläuft in ähnlicher Weise, und das Resultat ist auch hier eine Lösung von Eisenchlorür, welche selbstverständlich zugleich Zinkchlorid enthält.

Das Eisenchlorid wird auch durch pulverförmiges Kupfer reduziert, welches man durch galvanische Reduktion eines Kupferoxydsalzes (§ 174, S. 604) erhält. Versetzt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Eisenchlorid mit Salzsäure und schüttet kleine Mengen Kupferpulver ein, so löst sich letzteres rasch auf und verschwindet, solange überschüssiges Eisenchlorid vorhanden ist, wobei die dunkelgelbe Farbe des letzteren mehr und mehr in Grün übergeht. Die Flüssigkeit enthält dann Eisenchlorür und Kupferchlorid.

b) Reduktion von Ferrisulfat. Um dieses zu bereiten fällt man in einem Kolben 100 ccm Eisenchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak, läßt absetzen, dekantiert durch Auswaschen, wobei man den Kolben schräg stellt (S. 161, Fig. 211), und löst den braunen Niederschlag durch Zusatz von überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure. Eine gleiche Menge von Eisenchlorid behandelt man in einem zweiten Kolben in ganz gleicher Weise. Die eine Lösung wird hierauf mit Eisendrahtstücken oder Eisen-

pulver, die andere mit Zinkspänen oder Zinkpulver versetzt. Auch hier findet in beiden Fällen vollständige Reduktion zu Ferrosulfat statt, dessen Lösung nach dem Klären der Flüssigkeit blaßblaugrün erscheint.

### § 210. Farbenreaktionen der Ferro- und Ferrisalze.

*Eisenchlorid, Ferrosulfat, gelbes Blutlaugensalz, Rhodankalium, übermangansaures Kalium.*

Die durch die letztgenannten drei Salze bewirkten Farbenreaktionen werden zur Unterscheidung von Ferro- und Ferrisalzen benutzt. Ferrosalze geben mit gelbem Blutlaugensalz einen weißen Niederschlag, erleiden mit Rhodankalium keine Färbung und verändern die rote Farbe des Kaliumpermanganats nicht.

Ferrisalze dagegen geben mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, mit Rhodankalium eine rote Färbung und bringen die violettrote Farbe des Permanganats zum Verschwinden.

a) Ferrosalze. Einige Krystalle von reinem Ferrosulfat werden in destilliertem Wasser gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt und die Lösung in drei Probiergläschchen verteilt. Die erste Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Blutlaugensalz. War sie frei von jeder Spur Ferrosalz, so ist ihr Niederschlag rein weiß, verändert aber beim Stehen (durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft) rasch seine Farbe durch hellblau in dunkelblau. In der Regel aber wird der Niederschlag gleich blaßblau gefärbt erscheinen, weil die Eisenvitriollösung selbst Sauerstoff aus der Luft anzieht, wodurch sich gleich von vornherein eine gewisse Menge von Ferrisulfat bildet. Will man diese Störung vermeiden, so mußt man den Versuch in ähnlicher Weise ausführen, wie die Fällung der Eisenoxydusalze durch Kali (siehe § 157, S. 563), nur wird man hier statt der Kalilösung, wie sich von selbst versteht, Wasser anzuwenden haben, welches mit einigen Tropfen gelben Blutlaugensalzes versetzt ist.

In das zweite Glas bringt man einige Tropfen Rhodankalium und beobachtet auch hier, wenn die Lösung frei von jeder Spur Ferrisalz war, keine Farbenänderung. Es sind also hier dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beachten, wie beim Blutlaugensalz.

Die Lösung im dritten Probierglas wird mit einigen Tropfen Permanganat versetzt, dessen Farbe sofort verschwindet infolge der Reduktion zu Manganosalz. Die Entfärbung dauert, wenn man neue Mengen des Reagens zusetzt, so lange fort, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd umgewandelt ist, dann erst hört die Reduktion des Permanganats auf, und die Farbe desselben bleibt bestehen.

b) Ferrisalze. Eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid oder Ferrisulfat (aus Eisenchlorid in der unter § 209 b) beschriebenen Weise

dargestellt) wird mit Salzsäure, bezw. Schwefelsäure versetzt und wiederum in drei Teile geteilt. Die erste Lösung bekommt einen Zusatz von gelbem Blutlaugensalz und giebt einen tiefblauen Niederschlag. Die zweite wird mit einigen Tropfen Rhodankalium versetzt und färbt sich dunkelrot. Die dritte endlich verändert die Farbe des Kaliumpermanganats nicht, wird also gleich durch den ersten Tropfen blaßrotviolett gefärbt.

### § 211. Reduktion von Chromchlorid durch Zink.

*Krystallisiertes grünes Chromchlorid; granuliertes Zink.*

Krystallisiertes Chromchlorid ( $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ ), welches keine freie Säure enthält, wird in der drei- bis fünffachen Menge Wasser gelöst\* und die Lösung in eine Flasche gebracht, welche fast ganz mit granuliertem Zink gefüllt ist. Die Flasche muß von der Lösung ganz angefüllt sein. Man verschließt sie dann mit einem Korken, durch welchen eine gebogene Glasmöhre geführt ist, die man unter eine in Wasser umgekehrte Glasmöhre bringt. Es tritt eine Wasserstoffentwicklung ein, die nach einigen Stunden nachläßt. Die undurchsichtige grüne Lösung wird bläulichgrün und zuletzt hellblau und durchsichtig; sie enthält jetzt Chromchlorür, welches sich an der Luft rasch oxydiert (LÖWEL\*\*). Der Versuch ist umständlich und giebt nach meinen Erfahrungen ein sehr zweifelhaftes Resultat.

### § 212. Reduktion von Cuprisalzen durch Kupfer.

*Kupferspäne, Schwefelsäure, Ammoniakflüssigkeit, ein flacher Napf, ein Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, eine Krystallisationsschale.*

Kupfer absorbiert in Berührung mit Luft und Ammoniakflüssigkeit rasch Sauerstoff und verwandelt sich in eine Lösung von Kupferoxyd-ammoniak (siehe § 53, S. 395). Man bereitet dieselbe, indem man in einem flachen Napf Kupferspäne mit Ammoniakflüssigkeit übergießt und einige Zeit an der Luft stehen läßt (Fig. 811). Man kann aber auch eine Kupfervitriollösung mit so viel Ammoniak versetzen, daß sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder löst (§ 157, S. 566). Die tiefblaue Lösung wird in einen Kolben gebracht, den man zuvor ganz mit Kupferspänen vollgestopft hat. Wird dieser davon nicht völlig gefüllt,

\* Das pfirsichblütre, sublimierte, wasserfreie Chromchlorid ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird aber leicht löslich, wenn es eine Spur Chromchlorür enthält. Man röhre das Chlorid mit Wasser an, erwärme bis nahe zum Sieden und setze eine kleine Messerspitze Zinkstaub zu, worauf sich in einem Moment die ganze Salzmenge unter Grünfärbung der Flüssigkeit löst.

\*\* *Annales de Chimie et de Physique* [3], Bd. 40, S. 42. — *Chem. Centr.-Blatt* 1854, S. 263.

so gießt man bis an den Rand destilliertes Wasser nach, verstöpselt, schüttelt um und stellt ihn verkehrt in eine Krystallisationsschale mit Wasser, damit jeder etwaige Luftzutritt durch den Stöpsel verhütet wird (Fig. 812). So vorbereitet, bleibt der Apparat einige Stunden stehen, bis sich die blaue Flüssigkeit ganz entfärbt hat. Sie ist jetzt eine Auflösung von Kupferoxydul in Ammoniak. Das metallische Kupfer hat sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit auf Kosten des Kupferoxyds oxydiert, welches seinerseits zu Kupferoxydul reduziert worden ist. Wird die Lösung mit der Luft in Berührung gebracht, so nimmt sie rasch Sauerstoff auf und färbt sich wieder blau, was man dadurch zeigt, daß man sie aus einiger Höhe in eine flache Schale gießt.

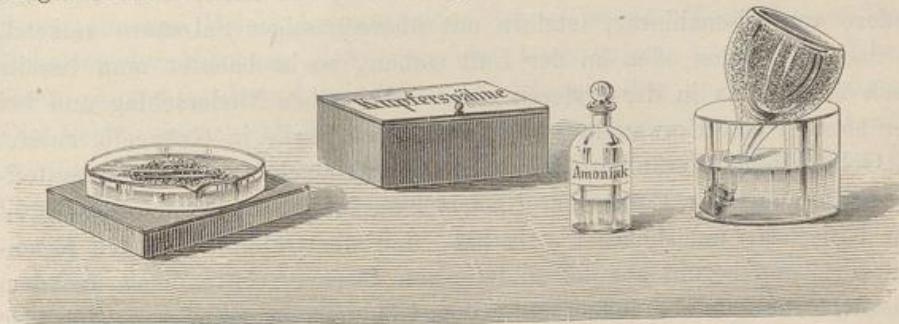


Fig. 811. Darstellung von Kupferoxydammoniak.

Fig. 812. Reduktion von Kupferlösung durch Kupfer.

### § 213. Reduktion von Uranchlorid durch Kupfer oder Zinn.

*Uranoxyd, Kupferdrehspäne, Zinnfolie, Salzsäure.*

Gelbes Uranoxyd wird mit überschüssiger Salzsäure übergossen, worin es sich bald zu einer schön gelben Flüssigkeit (Uranchlorid) löst. Man teilt dieselbe in zwei Teile, bringt in den einen Kupferdrehspäne und in den anderen Zinnfolie (setzt auch zur Beschleunigung der Reaktion einige Tropfen Platinchlorid zu). Schon nach kurzer Zeit wird die gelbe Lösung grünlich und nimmt zuletzt eine sattgrüne Färbung an. Sie enthält jetzt Uranchlorür und daneben Zinnchlorür, bzw. Kupferchlorür, welche alle drei gelöst sind. Das Kupferchlorür oder wenigstens der größere Teil desselben läßt sich abscheiden, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Die weißen Krystalle sind in Wasser und Salzsäure schwer löslich; trennt man sie durch Dekantieren und übergießt sie mit konzentrierter Salzsäure, so lösen sie sich wieder auf.

## II. Partielle Reduktion durch niedere Oxyde und Chloride.

### § 214. Ferrosalze und Eisenchlorür als Reduktionsmittel.

*Ferrosulfat, übermangansaures Kalium, Salpetersäure, salpetersaures Kalium.*

Die Eisenoxydulsalze, sowie das Eisenchlorür können wegen der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der sie Sauerstoff aufnehmen, um sich in Ferrisalze, bzw. Eisenchlorid zu verwandeln, als Reduktionsmittel für verschiedene höhere Oxyde dienen, welche dadurch in niedere Oxyde umgewandelt werden. Läßt man eine Lösung von Eisenvitriol und einer anderen von Eisenchlorür, letztere mit überschüssiger Salzsäure versetzt, in flachen Schalen offen an der Luft stehen, so beobachtet man bereits nach 24 Stunden in der ersten einen ockergelben Niederschlag und bei der zweiten eine Umwandlung der grasgrünen Farbe in Grüngelb, zuletzt in Gelb. Beide Veränderungen haben ihre Ursachen in der Sauerstoffabsorption aus der Luft. Der Niederschlag in der Eisenvitriollösung ist ein basisches, unlösliches Ferrisulfat, und die Gelbfärbung der Eisenchlorürlösung beruht auf der Bildung von Eisenchlorid, welches aus dem Eisenchlorür entsteht, indem unter dem Einflusse des Sauerstoffs die freie Salzsäure das Chlor liefert und Wasser gebildet wird.

a) Reduktion von Kaliumpermanganat. Man löse einige Kry-stalle des Salzes in etwa 100 ccm destilliertem Wasser, füge etwas Salz- oder Schwefelsäure hinzu und tröpfle unter Umrühren zu der mehr oder weniger stark violett gefärbten Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von Eisenvitriol. Die Farbe wird allmählich blasser und verschwindet zuletzt ganz, indem die freie Übermangansäure zu Manganoxydul reduziert wird, welches mit der überschüssigen Salz- oder Schwefelsäure ein kaum gefärbtes Mangansalz gibt.

Der Versuch kann auch in umgekehrter Weise ausgeführt werden, indem man die Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure ansäuert und die Permanganatlösung in einem dünnen Strahle zufliessen läßt. Letztere wird so lange entfärbt, bis das Ferrosalz vollständig in Ferrisalz umgewandelt ist. Zu beiden Reaktionen läßt sich mit gleichem Erfolge statt des Eisenvitriols Eisenchlorür anwenden. (In dieser Weise wird die Chamäleonlösung zur Massanalyse benutzt.)

b) Reduktion von Salpetersäure. Man bringe in einen Literkolben 100—200 ccm einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol, säure dieselbe stark mit Schwefelsäure an, erwärme auf einem Schutzblech über der Lampe bis nahe zum Sieden und setze allmählich konzentrierte Salpetersäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkel, und

nachdem sie eine gewisse Menge Säure aufgenommen hat, schwarz; auf weiteren Zusatz folgt dann unter starkem Aufschäumen eine sehr lebhafte Entwicklung roter Dämpfe, während die schwarze Lösung die gelbe Farbe des Ferrisulfats annimmt. Während der ersten Phase der Reaktion ist die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert worden, welches, wie bekannt (§ 192), von der Eisensulfatlösung unter Schwarzfärbung derselben absorbiert wird und nach dem Entweichen mit dem Sauerstoff der Luft sofort Unteralpetersäure bildet.

Auf diesem Verhalten beruht eine Methode zur Auffindung der Salpetersäure. Man löse in einem Probierröhrchen einige Krystalle von salpetersaurem Kalium in wenig Wasser und versetze die Lösung mit ihrem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem völligen Erkalten der Mischung gieße man eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol vorsichtig darauf, so daß beide Flüssigkeiten ungemischt bleiben. Die Berührungsschicht färbt sich zuerst purpurfarben und dann braun; mischt man durch Umschütteln, so erscheint die ganze Flüssigkeit gefärbt, und zwar um so dunkler braun, je mehr Salpetersäure vorhanden ist.

### § 215. Kupferchlorür und Zinnchlorür als Reduktionsmittel.

*Kupferchlorür, Zinnchlorür, reine Salzsäure, Kaliumpermanganat, Salpetersäure.*

Eine Lösung von Kupferchlorür in überschüssiger Salzsäure verhält sich zu Übermangansäure und Salpetersäure ebenso wie eine Eisenvitriolösung, nur mit dem Unterschied, daß die Salpetersäure sogleich unter Entwicklung roter Dämpfe reduziert wird und nicht erst eine Schwarzfärbung der Flüssigkeit verursacht. Man verwendet zu diesen Reduktionen das krystallinische Kupferchlorür, welches bei der Reduktion von Uranchlorid durch metallisches Kupfer als Nebenprodukt erhalten wurde (§ 213).

Einige Gramm desselben werden mit so viel konzentrierter Salzsäure übergossen, daß sie sich eben darin lösen, die Lösung in zwei Probierröhrchen verteilt und in dem einen mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, in dem anderen mit Kaliumpermanganatlösung versetzt.

Dieselben Versuche lassen sich mit demselben Erfolge unter Anwendung von Zinnchlorür, welches man in Wasser löst und mit Salzsäure versetzt, ausführen.

### § 216. Chromchlorür als Reduktionsmittel.

Eine nach § 211 bereitete Chromchlorürlösung wirkt, wie LÖWEL angiebt, energisch reduzierend; sie giebt mit einer Lösung von Queck-

silberchlorid einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, scheidet aus Kupfervitriollösung Kupferoxydul, aus einer grünen verdünnten Lösung von Kupferchlorid weisses krystallinisches Kupferchlorür und aus Zinnlösungen metallisches Zinn ab (LÖWEL\*).

### § 217. Uranchlorür als Reduktionsmittel.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid in Wasser oder von Eisenoxyd in verdünnter Salzsäure tropfenweise mit einer grünen Lösung von Uranchlorür (nach § 213 bereitet), so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem die Ferrosalze zu Ferrisalzen reduziert und das Uranchlorür in gelbes Uranchlorid verwandelt wird. Hat man die Eisenlösung zuvor durch Zusatz von einigen Tropfen Rhodankalium rot gefärbt, so bleibt die Färbung so lange bestehen, bis alles Ferrisalz reduziert ist, dann verschwindet sie plötzlich und macht einer Gelbfärbung Platz.

### § 218. Schweflige Säure als Reduktionsmittel.

*Schwefligsäures Natrium, Eisenchlorid, reine Schwefelsäure, übermangansaures Kalium.*

Die Wechselwirkung zwischen Kaliumpermanganat und schwefliger Säure ist bereits oben (S. 668) beschrieben. Man kann diesen Versuch auch in der Weise ausführen, daß man wie bei der Reduktion der Ferrisalze (ebendas.) das schwefligsäure Natrium in Wasser löst, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und nun unter Umrühren einen dünnen Strahl von Permanganatlösung zufliessen läßt, dessen Farbe so lange verschwindet, bis die Oxydation zu Schwefelsäure vollendet ist.

Daß auch Ferrilösungen durch die schweflige Säure reduziert werden, wird erkannt, wenn man etwas Eisenchlorid in einem Kölbchen in so viel Wasser löst, daß die Flüssigkeit nur blaßgelb gefärbt erscheint, und einige Tropfen Rhodankalium zusetzt, wodurch Rotfärbung eintritt. Erwärmst man nun die Flüssigkeit und setzt eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte, ziemlich konzentrierte Lösung von schwefligsäurem Natrium in genügender Menge hinzu, so verschwindet die rote Farbe, ein Zeichen, daß das Ferrisalz vollständig zu Ferrosalz reduziert ist.

### § 219. Hydroschweflige Säure als Reduktionsmittel.

*Ein Apparat zur Darstellung schwefliger Säure, Zinkspäne, Indigolösung und andere Pflanzenfarbstoffe.*

Die hydroschweflige Säure (SCHÜTZENBERGER) bildet sich, wenn wässrige schweflige Säure mit Zink oder Eisen in Berührung kommt.

\* *Chem. Centr.-Blatt* 1854, S. 263.

Man bereite eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure, indem man diese nach § 179 durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer entwickelt und in Wasser leitet. Diese Lösung bringt man in einen Kolben mit granuliertem Zink zusammen, wodurch die schweflige Säure in eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels umgewandelt wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich mit Zink und färbt sich gelb, und das Zink löst sich zum Teil auf. In der abgegossenen Lösung ist freie hydroschweflige Säure enthalten, welche indes schon nach kurzer Zeit unter Absetzung von Schwefel Zersetzung erleidet. Man muß sie daher in frisch bereitetem Zustande verwenden. Ihre energisch reduzierende Kraft ergiebt sich aus ihrem Verhalten zu Kupfersalzlösungen, aus denen sie ein Gemenge von metallischem Kupfer und Kupferwasserstoff fällt; desgleichen wird aus Quecksilber- und Silbersalzen Metall abgeschieden. Sie besitzt ferner ein bedeutend größeres Bleichungsvermögen als die schweflige Säure, indem Indigolösung, Lackmus und andere Pflanzenstoffe fast momentan entfärbt werden.

### § 220. Oxalsäure als Reduktionsmittel.

*Krystallisierte Oxalsäure, Schwefelsäure, übermangansaures Kalium, Braunstein.*

a) Reduktion von Übermangansäure durch Oxalsäure. Die Oxalsäure entzieht gewissen höheren Oxyden unter geeigneten Umständen einen Teil ihres Sauerstoffs und oxydiert sich dabei zu Kohlensäure. Sie entfärbt das Kaliumpermanganat. Man löse eine geringe Menge Oxalsäure in Wasser, setze überschüssige Salzsäure hinzu und erwärme gelinde. Dann gieße man eine kleine Menge Kaliumpermanganatlösung hinzu und rühre gut um. Die Farbe der letzteren verschwindet im Anfange nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit. Auf neuen Zusatz wiederholt sich dieselbe Erscheinung, doch erfolgt jetzt die Entfärbung schon etwas rascher und so fort, bis zuletzt, wenn alle Oxalsäure reduziert ist, die rote Farbe nicht mehr verschwindet.

b) Reduktion von Braunstein durch Oxalsäure. Dass die Oxalsäure bei derartigen Reduktionen höherer Oxyde zu Kohlensäure oxydiert wird, ergiebt sich aus ihrem Verhalten zu Braunstein. Man bringe in einen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, der mit Kork und Gasableitungsrohr verschließbar ist, etwas gepulverten Braunstein und etwa die gleiche Menge krystallisierte Oxalsäure, übergieße die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure, verschließe den Kolben und senke das Gasableitungsrohr in ein Kelchglas, das mit Kalkwasser oder besser einer Mischung von Chlorbariumlösung und Ammoniak gefüllt ist. Schon in der Kälte beginnt die Kohlensäureentwickelung und wird schlieflich

durch Erwärmen vollendet. Der Braunstein wird hierbei zu Manganoxydul reduziert, welches sich in der Schwefelsäure löst. Der Sauerstoff aber entwickelt sich nicht wie bei dem im § 204 a) beschriebenen Versuche frei, sondern wird sogleich zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht. Hierauf gründet sich eine Methode zur Wertbestimmung des Braunsteins, welcher nie aus reinem Mangansuperoxyd besteht. Man führt zu diesem Zwecke den Versuch in einem wägbaren Kölbchen aus, welches mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, durch das die sich entwickelnde Kohlensäure entweicht, indem sie darin ihr Wasser zurücklässt. Der Gewichtsverlust, den der Kolben nach vollendeter Reaktion erlitten hat, entspricht dem Gewicht der entwickelten Kohlensäure, und hieraus berechnet sich der Gehalt des Braunsteins an reinem Mangansuperoxyd.

c) Reduktion von Goldchlorid durch Oxalsäure. Kocht man in einem Probiergläschen eine verdünnte Lösung von Goldchlorid mit Oxalsäure, so scheidet sich das Gold in metallischem Zustande als feines Pulver aus.

d) Reduktion von Quecksilberchlorid durch Oxalsäure. Eine Lösung von Quecksilberchlorid, mit Oxalsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, scheidet weißes unlösliches Quecksilberchlorür ab; doch entsteht, wenn man das Kochen nicht sehr lange fortsetzt, nur eine unbedeutende Trübung. Stellt man aber die gemischte Lösung in das direkte Sonnenlicht, so geht die Reduktion sehr rasch von statten; schon nach einigen Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von Quecksilberchlorür, und zwar in Form von perlmuttenglänzenden Blättchen, die durch den lebhaften Reflex der Sonnenstrahlen, denen sie ihr Dasein verdanken, einen schönen Anblick gewähren (SCHORAS).

e) Reduktion von Uranoxydsalzen durch Oxalsäure. Eine Lösung von oxalsaurem Uranoxydammoniak entwickelt schon im zerstreuten Tageslicht bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure, und zwar mit um so größerer Intensität, je heller die Beleuchtung ist. Dieses Verhalten hat von MONCKHOVEN\* zur Konstruktion eines Photometers benutzt, welches für Photographen zur Bestimmung der Intensität des Tageslichts dienen soll. Man löse 50 g trockenes kohlensaures Uranoxydammoniak in 30 g Oxalsäure und 200 ccm Wasser und bringe die Lösung in eine Flasche, welche davon ganz gefüllt wird. Man verschließe sie mittels eines durchbohrten Korks mit langem, aufgesetzten Kapillarrohr, welches man einige Millimeter durch den Kork hindurchschiebt. Die Kohlensäure, deren Entwicklung im Tageslicht sogleich beginnt, sammelt sich unter dem Kork an und drückt die Flüssigkeit in der Röhre hinauf.

\* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 129. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 689.

Aus der Höhe, welche die Flüssigkeitssäule in der Röhre innerhalb einer bestimmten Zeit erreicht, schließt man auf die Intensität des Lichts. Man kann über die Glasmöhre einen Papierstreifen schieben und darauf eine empirische Skala anbringen. Wenn das Licht stark und das Rohr eng ist, so steigt die Flüssigkeit in der Minute um mehrere Centimeter. Bedeckt man das Instrument mit einer Pappkapsel, so hört die Kohlensäureentwicklung auf. Da die Farbe der Flüssigkeit bläsig ist, thut man gut, dieselbe mit etwas Anilinviolett zu färben, um sie besser in der Röhre sehen zu können. — H. W. VOGEL\* erhebt verschiedene Einwendungen gegen die Genauigkeit dieses Instruments. Seine Versuche haben ergeben, daß die Kohlensäureentwicklung nicht früher beginnt, als bis die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist; auch ohne Belichtung kann ein Steigen stattfinden, wenn die Temperatur steigt, wobei ein Teil der absorbierten Kohlensäure frei wird; endlich hört das Steigen nicht sofort auf, wenn das Licht abgeschlossen wird, sondern setzt sich freiwillig noch eine Zeitlang fort.

### § 221. Arsenige Säure als Reduktionsmittel.

*Arsenige Säure, übermangansaures Kalium, Salpetersäure.*

Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure entfärbt Chamäleon und oxydiert sich dabei zu Arsenäure. Salpetersäure wird durch sie zu salpetriger Säure (Untersalpetersäure) reduziert. Man bringe in einen geräumigen Kolben einige 100 ccm konzentrierter Salpetersäure, schütte eine angemessene Menge gepulverte arsenige Säure hinein und erhitzte den Kolben auf einem Schutzblech, worauf sich bald die Entwicklung roter Dämpfe zeigt.

---

## DRITTES KAPITEL.

### Halogene, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

#### I. Oxydation durch Halogene.

Halogene können vermöge ihrer Eigenschaft, aus gewissen Oxyden unter geeigneten Umständen Sauerstoff zu deplacieren, indirekt als Oxydationsmittel dienen, da der naszierende Sauerstoff bekanntlich eine

\* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 163. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 769.

größere Aktivität besitzt als der freie. Geht die Reaktion innerhalb wässriger Lösungen von statt, so wird hierbei in der Regel das Wasser unter Bildung einer Hydrosäure zersetzt.

## § 222. Austreibung von freiem Sauerstoff durch Chlor-

- a) Zwei Literholben, der eine zur Chlorentwickelung eingerichtet (oder ein Kipp'scher Chlorapparat), der andere mit Kork verschliessbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und ein kurzes Gasableitungsrohr geht, ein Fuscyylinder mit pneumatischer Wanne. — Äznatron, salpetersaures Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür.

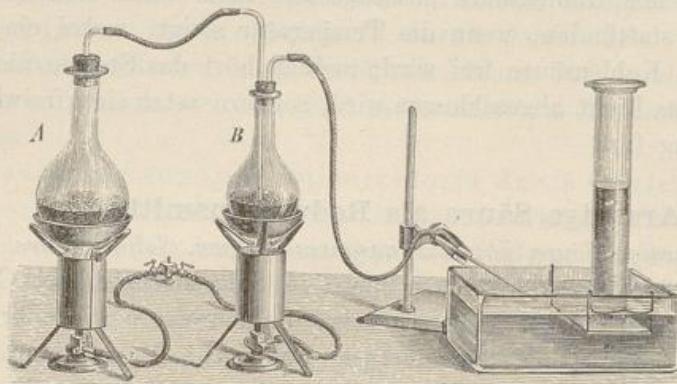


Fig. 813. Austreibung von Sauerstoff durch Chlor aus Natronlauge.

- b) Eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalium oder Natrium, Chloralkal, Kobaltchlorür.

a) Einwirkung von Chlor auf Alkalien bei Gegenwart von Kobaltoxyd. In einen mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen Literkolben *B* (Fig. 813) bringt man 50—100 g Äznatron, gießt einige 100 ccm destilliertes Wasser auf und setzt einige Tropfen salpetersaures Kokaltoxydul oder Kobaltchlorür hinzu, wodurch ein hellblauer Niederschlag entsteht; dann verbindet man das Gaseinleitungsrohr durch einen Kautschukschlauch mit dem Chlorentwickelungsapparat und erhitzt zuerst den das Natron enthaltenden Kolben bis nahe zum Sieden der Lösung (Fig. 813), worauf man die Chlorentwicklung in Gang setzt. Durch das eintretende Chlor wird das blaue Kobaltoxydul rasch in schwarzes Kobaltoxyd umgewandelt, und unter dessen Einfluß überträgt sich das Chlor an das in der Flüssigkeit gelöste Natron, indem es dieses in Chlornatrium verwandelt und den Sauerstoff frei macht, der aus dem

Gasableitungsrohr entweicht. Sobald die Luft aus dem Kolben vertrieben ist, fängt man das sich entwickelnde Gas in der pneumatischen Wanne auf. Selbst bei ziemlich lebhafter Chlorentwickelung wird alles Chlor im zweiten Kolben gebunden, und der gasförmige Inhalt desselben erscheint vollkommen farblos, während der des Chlorentwickelungsapparats fortwährend stark grün gefärbt ist. Dies dauert so lange fort, bis alles Natriumhydrat in Chlornatrium verwandelt ist; erst dann geht, wenn die Chlorentwickelung länger fortgesetzt wird, das Chlor frei durch die Flüssigkeit; zuletzt resultiert eine Lösung von Chlornatrium, in welcher

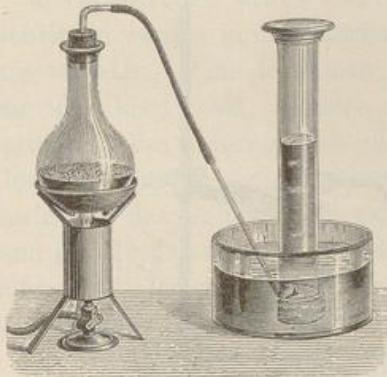


Fig. 814. Entwicklung von Sauerstoff aus Chlorkalk.

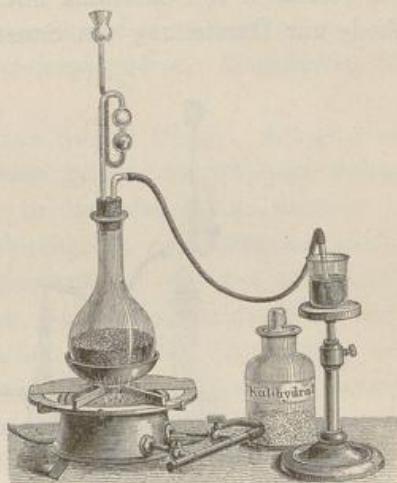


Fig. 815. Einwirkung von Chlor auf Kali.

die geringe Menge von Kobaltoxyd suspendiert ist. Wenn man erwägt, daß verdünnte Natronlösung durch freies, nicht überschüssiges Chlor in unterchlorigsaures Natrium und Chlornatrium umgewandelt wird (§ 199), so kann die Rolle des Kobaltoxyds nur darin bestehen, daß es dem jedenfalls auch hier zuerst gebildeten unterchlorigsauren Natrium ( $\text{NaOCl}$ ) seinen Sauerstoff sofort entzieht, um sich dadurch höher (zu Kobalsäure  $\text{CoO}_3$  [?]) zu oxydieren, daß diese aber unter den Versuchsbedingungen dieses Plus von Sauerstoff nicht zu halten vermag, sondern gleich wieder in Kobaltoxyd und freien Sauerstoff zerfällt. Durch eine solche Annahme wird es erklärlich, daß ganz geringe Mengen Kobaltoxyd ausreichend sind, um die Umwandlung beliebig großer Mengen von Natriumhydrat in Chlornatrium zu bewirken. Dafs in der That die Bildung des unterchlorigsauren Salzes die erste Phase des Prozesses ist, gewinnt durch folgenden Versuch an Wahrscheinlichkeit.

b) Entwicklung von Sauerstoff aus unterchlorigsauren Salzen durch Kobaltoxyd. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium oder Kalium (nach § 199 bereitet) oder eine völlig klare Lösung von Chlorkalk (§ 200) wird in einem Literkolben mit einigen Tropfen Kobaltchlorür versetzt, derselbe mit einem Gasableitungsrohr verschlossen und erhitzt. Unter ruhiger Sauerstoffentwickelung (Fig. 814) verwandeln sich die unterchlorigsauren Salze in Chloride. Man braucht bei Anwendung von Chlorkalk die Lösung nicht notwendig zu klären, sondern kann auch gleich die verdünnte milchige Flüssigkeit anwenden, welche man durch Verreiben von Chlorkalk mit Wasser erhält. Dies ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Sauerstoff.

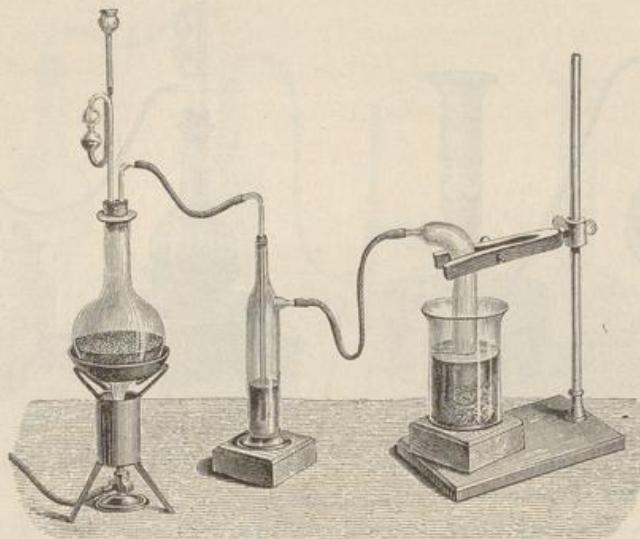


Fig. 816. Darstellung von chlorsaurem Kalium.

### § 223. Übertragung von Sauerstoff durch Chlor; Darstellung chlorsaurer Salze.

*Kalilauge, ein Chlorentwickelungsapparat, ein Becherglas. — Brom.*

Man leite in verdünnte Kalilauge bis zur völligen Sättigung Chlor ein (Fig. 815). Sobald kein Chlor mehr absorbiert wird, unterbreche man den Versuch, beseitige den Chlorapparat und dünne die Lösung ein, bis sich eine reichliche Krystallisation daraus abgeschieden hat. Die Krystalle werden durch Filtrieren der Mutterlauge und Abpressen zwischen Fließpapier getrennt und bei mäfsiger Wärme getrocknet. Sie zeigen alle Eigenschaften des chlorsauren Kaliums. — Wendet man konzentrierte Kalilauge an, so scheiden sich schon während des Einleitens von Chlor

Krystalle von chlorsaurem Kalium ab, da diese von der geringen Wassermenge nicht in Lösung erhalten werden können. Man muß in diesem Falle ein möglichst weites Gaseinleitungsrohr anwenden, damit die Krystalle dasselbe nicht verstopfen (Fig. 816).

Bei diesem Versuche erscheint das Chlor als ein Mittel zur indirekten Übertragung von Sauerstoff, wodurch die Bildung eines sehr sauerstoffreichen Moleküls ( $\text{KHO}_3$ ) veranlaßt wird.

#### § 224. Umwandlung niederer Oxyde in höhere durch Chlor.

*Ferrosulfat, Manganosulfat, essigsäures Blei; Schwefelsäure, kohlensaures Natrium; ein Chlorentwickelungsapparat. Eisenchlorid; Chlorkalk; Arsentrioxyd.*

a) Oxydation eines Ferrosalzes durch Chlor. Einige Gramm Eisenvitriol werden in destilliertem Wasser gelöst und mit freier Schwefelsäure versetzt. Dann leite man Chlor in die Lösung, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird, sondern frei durchgeht, und erwärme nach der Beseitigung des Chlorapparats die Flüssigkeit, um das von ihr absorbierte Chlor zu verjagen. Sie erscheint dann rötlichgelb, während sie vor der Einwirkung des Chlors die blaßblaugrüne Farbe des Eisenvitriols zeigte. Wenn die Oxydation eine vollständige war, so muß ein Tropfen Chamäleonlösung eine bleibend rote Färbung hervorbringen, was als ein Zeichen gilt, daß kein Eisenoxydul in der Flüssigkeit mehr vorhanden ist.

b) Oxydation von Manganoxydul durch Chlor. Daß das Manganoxydul durch Chlor in saurer Lösung nicht (wie das Eisenoxydul) höher oxydiert wird, ergibt sich aus der Einwirkung von Salzsäure (oder Kochsalz und Schwefelsäure) auf Braunstein, welcher dadurch zu Manganoxydul reduziert wird, obgleich sich innerhalb der Mischung freies Chlor entwickelt. In alkalischer Lösung aber bilden sich die höheren Oxydationsstufen des Mangans. Man versetze eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul oder Manganchlorür mit überschüssigem kohlensauren Natrium, wodurch ein Niederschlag von weißem kohlensaurem Manganoxydul entsteht. Leitet man in dieses Gemenge Chlorgas ein, so wird dasselbe vollständig absorbiert, und die Farbe des Niederschlags ändert sich allmählich aus weiß in hellbraun und dunkelbraun (Manganoxyd- und Manganperoxydhydrat) und wird zuletzt karminrot. Zugleich verschwindet der Niederschlag allmählich unter Entwicklung von Kohlensäure, und zuletzt resultiert eine klare Lösung von übermangansaurem Natrium.

c) Oxydation von Bleioxyd zu Bleisuperoxyd durch Chlor. Eine Lösung von essigsäurem Bleioxyd versetze man mit überschüssigem kohlensauren Natrium und leite in das Gemenge Chlorgas ein, welches

davon vollständig absorbiert wird. Der weisse Niederschlag färbt sich unter Entwickelung von Kohlensäure dunkler und wird zuletzt schwarzbraun.

d) Bildung von Eisensäure (Calciumferrat). Chlorkalk wird mit Eisenchloridlösung übergossen und mit etwas Wasser erhitzt. Man erhält eine schöne rote Lösung von Calciumferrat, welche mit Bariumchlorid einen purpurroten Niederschlag (Bariumferrat) giebt. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Manganosulfat.

e) Oxydation von Arsentrichlorid zu Arsenpentachlorid. Wenn man gepulvertes Arsentrioxyd durch Kochen mit Wasser auflöst und Chlorgas einleitet, oder auch eine kleine Menge der Lösung mit starkem Chlorwasser übergießt, so läßt sich in jener nach dem Erkalten durch Silbernitrat die Gegenwart von Arsensäure nachweisen (rotbrauner Niederschlag).

### § 225. Bleichen durch freies Chlor.

*Ein Chlorentwickelungsapparat, eine Schwefelsäuretrockenflasche, ein Absorptionsturm mit Chlorcalcium, ein hoher, weiter Fufscylinder, mit doppelt durchbohrtem Kork verschließbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und zwei kurze Gasableitungsrohren geführt sind. Ein Kolben zur Entwicklung von Wasserdampf.*

Dafs die bleichenden Wirkungen des freien Chlors auf eine durch dasselbe bewirkte indirekte Oxydation zurückzuführen sind, geht daraus hervor, dafs die Gegenwart von Wasser hierzu notwendig ist. Diese wird in Berührung mit der organischen (oxydierbaren) Substanz durch das Chlor zersetzt, welches mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet, während der naszierende Sauerstoff die Farbstoffe oxydirt.

Man benutzt, um dies zu zeigen, den in Figur 817 abgebildeten Apparat. Der zweite Fufscylinder stellt die Bleichkammer vor. Er muß vor dem Gebrauche völlig ausgetrocknet sein, und die in ihm aufzuhängenden, zu bleichenden Gegenstände müssen vorher längere Zeit in einem Luftbade bei 100—110° gut ausgetrocknet werden. Man hängt sie noch warm in den Cylinder und verschließt diesen sofort. Das in seinem Kork steckende kurze umgebogene Gasableitungsrohr wird mittels eines Kautschukschlauchs mit einem Kolben verbunden, in welchem Wasser zum Sieden gebracht werden kann. Über das Kautschukrohr ist ein Schraubenquetschhahn geschoben und ebenso über ein zweites Kautschukrohr, welches auf einer zur Abführung des Wasserdampfs aus dem Kolben bestimmten Glasröhre steckt. Der Kork des weiten Fufscylinders hat endlich noch ein zweites Gasableitungsrohr, welches zur Abführung des überschüssigen Chlors dient. Man beschickt nun den Chlorentwickelungs-

apparat mit einem trockenen Gemenge von Kochsalz und Braunstein, stellt den ganzen Apparat so zusammen, wie es die Figur zeigt, und gießt durch das Sicherheitsrohr eine noch warme Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, worauf die Chlorentwickelung alsbald beginnt. (Bequemer ist die Benutzung eines KIPP'schen Chlorapparats.) Währenddessen muß der mittlere Quetschhahn verschlossen, der am Ende befindliche aber offen sein. Jetzt setzt man auch unter den Wasserkolben

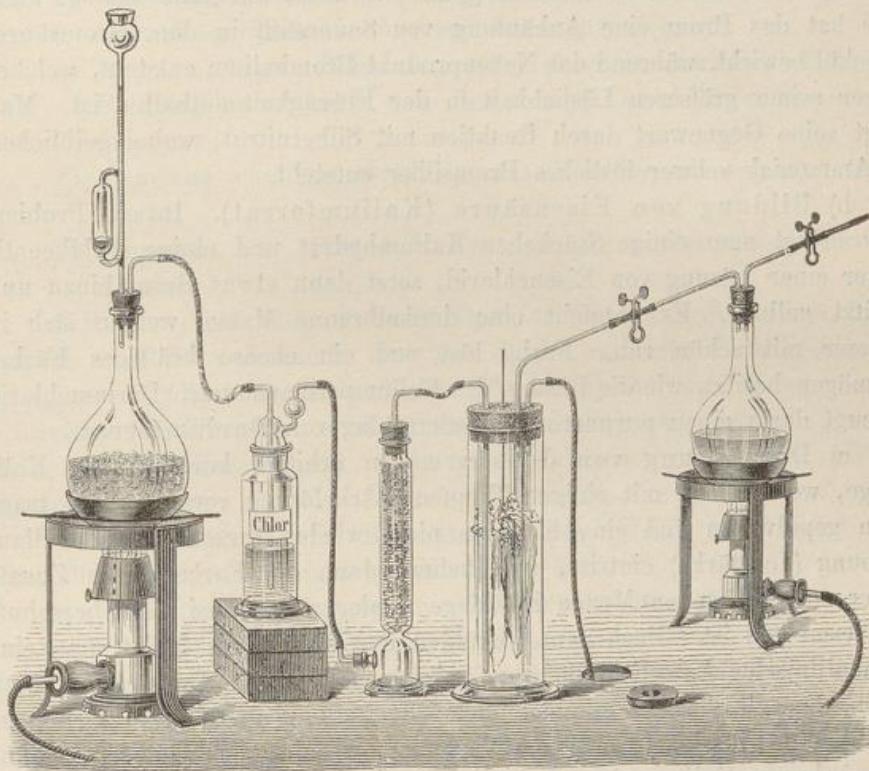


Fig. 817. Bleichen durch Chlor.

eine Lampe und erhitzt das Wasser zum Sieden, so daß die Dämpfe aus dem Kautschukrohr ins Freie entweichen, aber nicht in den Bleichylinder gelangen können. Dieser füllt sich bald ganz mit Chlor, ohne daß die Farben eine Änderung erleiden. Sobald man aber den mittleren Quetschhahn öffnet und den anderen verschließt, treten Wasserdämpfe in den Cylinder, und die Entfärbung tritt ein (HEUMANN).

#### § 226. Übertragung von Sauerstoff durch Brom und Jod.

*Brom, Jod, starke Kalilauge, Eisenchlorid; einige kleine Kölbchen von 100—200 ccm.*

ARENDT, Technik. 3. Aufl.

a) Darstellung von Bromsäure. In ein kleines Kölbchen bringe man etwas konzentrierte Kalilauge und setze unter Umschütteln so lange Brom zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt erscheint. Dann erhitze man zum Sieden und stelle das Kölbchen in kaltes Wasser; nach dem Abkühlen findet man einen Absatz von krystallinchem bromsaurem Kalium, während das gleichzeitig gebildete leicht lösliche Bromkalium in der Flüssigkeit enthalten ist. Dieser Vorgang ist dem bei der Darstellung des chlorsauren Kaliums (§ 223) verlaufenden ganz analog; auch hier hat das Brom eine Anhäufung von Sauerstoff in dem Bromsäuremoleköl bewirkt, während das Nebenprodukt Bromkalium entsteht, welches wegen seiner gröfseren Löslichkeit in der Flüssigkeit enthalten ist. Man zeigt seine Gegenwart durch Reaktion mit Silbernitrat, wobei gelbliches, in Ammoniak schwer lösliches Bromsilber entsteht.

b) Bildung von Eisensäure (Kaliumferrat). In ein Probierglas bringt man einige Stückchen Kaliumhydrat und einige Kubikcentimeter einer Lösung von Eisenchlorid, setzt dann etwas Brom hinzu und erhitzt gelinde. Es entsteht eine dunkelbraune Masse, welche sich in Wasser mit schön roter Farbe löst und ein ebenso kräftiges Färbevermögen besitzt, wie die Lösung des Kaliumpermanganats. Bariumchlorid erzeugt darin einen purpurroten Niederschlag von Bariumferrat.

c) Darstellung von Jodsäure. In erhitzte konzentrierte Kalilauge, welche man mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt hat, trage man gepulvertes Jod ein, bis eine nicht wieder verschwindende Blaufärbung (Jodstärke) eintritt, und nehme dann die Farbe durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kalilauge wieder weg, wobei ein Überschuss zu vermeiden ist. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit findet man eine krystallinische Ausscheidung von jodsaurem Kalium. Da weder dieses, noch das gleichzeitig mitentstandene Jodkalium auf Stärke wirkt, so bleibt die Flüssigkeit farblos. Versetzt man aber das Gemenge, ohne das jodsame Kalium abzuscheiden, mit einer hinreichenden Menge von Salz- oder Schwefelsäure, so tritt die Blaufärbung wieder ein, da jetzt die gleichzeitig abgeschiedene Jodwasserstoff- und Jodsäure durch Wechselzersetzung Wasser und freies Jod bilden, welches sich sofort mit der Stärke verbindet. Durch erneuten Zusatz von Kali verschwindet die Farbe und wird durch Säure abermals hervorgerufen etc.

## II. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

### § 227. Darstellung und Eigenschaften des Ozons.

- a) *Jodkaliumstärkepapier, Indigopapier, Bleipapier, Schwefelbleipapier.*
- b) *Zweischenklicher Wasserzersetzungsapparat nach Krebs.*
- c) *Ballon zur langsamen Verbrennung von Phosphor. Luftpumpe, Eis.*
- d) *Ozonisationsröhre mit dünnen eingeschmolzenen Drähten; oder: Ozonisationsröhre mit Stanniolbelegen.*
- e) *Apparat zur Demonstration der Kontraktion bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff nach Shenstone und Cundall.*
- f) *Apparat zur Ozonbildung aus Kaliumpermanganat nach Krebs.*
- g) *Apparat zur Ozonbildung aus Bariumsuperoxyd nach Krebs.*

a) Reaktionen des Ozons. Ozon scheidet aus Jodkalium freies Jod ab und färbt demnach eine mit Stärke versetzte Jodkaliumlösung blau; es oxydiert frisch gefälltes Bleioxydhydrat zu Bleisuperoxyd, Schwefelblei zu Bleisulfat, entfärbt die Indigolösung und überzieht blankes Silber (unter Wasser) mit einer grauschwarzen Schicht von Silbersuperoxyd.

Reagenspapiere zur Erkennung des Ozons stellt man mit Hilfe dieser Materialien in folgender Weise her.

α) *Jodkaliumstärkepapier.* Man rühre etwa 1 g Stärke mit kaltem Wasser an, bringe in eine Porzellanschale 100 ccm Wasser zum Sieden, gieße die angerührte Stärke unter Umrühren hinein und löse darin außerdem 0,5 g reines (jodsäurefreies) Jodkalium auf. Mit dieser Lösung werden Papierstreifen getränkt und getrocknet.

β) *Indigopapier.* 1 g fein gepulverter Indigo wird in 5 g konzentrierter Schwefelsäure, welche in einem Kolben von 200 ccm enthalten ist, eingetragen und unter Umschütteln aufgelöst, wobei man, wenn eine zu starke Erwärmung eintritt, durch Eintauchen in Wasser abkühlen muss. Man lasse die Lösung einige Stunden stehen, verdünne sie dann mit 100 ccm Wasser, filtriere und hebe sie zum Gebrauche auf. Das Reagenspapier wird, wenn es zur Benutzung kommen soll, jedesmal frisch bereitet, indem man Fließpapier in die Indigolösung taucht.

γ) *Bleipapier.* Auch dieses wird unmittelbar vor dem Gebrauch bereitet und in feuchtem Zustande angewendet, indem man eine Lösung von essigsaurem Blei mit etwas Kali versetzt. Die Anwendung eines Überschusses von letzterem ist zu vermeiden. Man lässt das Bleihydroxyd

absetzen, wäscht durch einmaliges Dekantieren aus und benutzt den milchigen Bodensatz zum Eintauchen des Papiers.

δ) Schwefelbleipapier. Ein Streifen Filtrierpapier wird unmittelbar vor dem Gebrauche in eine Lösung von Bleiessig getaucht und dann in den Luftraum eines Becherglases gehalten, in welchem man einige Stücke Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen hat.

b) Ozonbildung bei der Elektrolyse des Wassers. Der hierbei am positiven Pole auftretende Sauerstoff ist ozonhaltig. Wenn man einen zweischenkligen Wasserzersetzungsapparat (Fig. 818) mit Wasser, welches mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert und mit etwas Jodkaliumstärkelösung versetzt ist, füllt, so färbt sich, sobald die Zersetzung begonnen hat, die Flüssigkeit in dem Schenkel, in welchem sich der Sauerstoff abscheidet, blau. Läßt man die Zersetzung von reinem, nur mit Schwefelsäure angesäuertem und nicht mit Jodkaliumstärke versetzten Wasser längere Zeit andauern, bis das Rohr ganz mit Sauerstoff gefüllt ist, und hebt es dann, nachdem man es mit einer Glasplatte bedeckt hat, aus dem Wasser, so läßt sich der Ozongehalt sowohl aus dem Geruch als auch durch Eintauchen eines der genannten Reagenspapiere er-

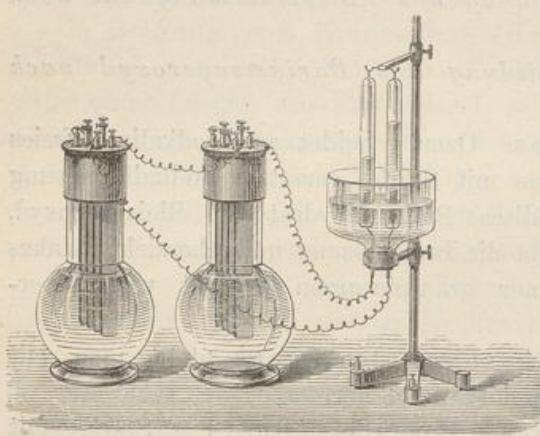


Fig. 818. Bildung von Ozon bei der Elektrolyse.

kennen. Endlich kann man die Ozonbildung bei der Elektrolyse auch durch den in Figur 632, S. 478, dargestellten Apparat nachweisen, wenn man das Gas aus dem Zersetzungsgläschen mittels einer Glasröhre in Jodkaliumstärkelösung leitet. Der Stöpsel des Gläschens darf nicht aus Kautschuk sein; auch darf man kein Kautschukrohr zur Ableitung des Gases verwenden, da diese Substanz das Ozon sehr lebhaft absorbiert.

Bequemer ist der in Figur 819 abgebildete, von KREBS\* beschriebene Apparat, dessen Einrichtung sich aus der Abbildung ergiebt. Es sind hierbei alle Kautschuk- und Korkverbindungen vermieden. Die Platin-elektrode *b* wird mit dem positiven, und *a* mit dem negativen Pol verbunden. Das nach unten umgebogene Rohr *c* dient zur Ableitung des

\* *Wiedemann's Annalen*, Bd. 22, S. 139. — *Chem. Centr.-Blatt* 1884, S. 662.

ozonisierten Sauerstoffs. Die verdünnte Schwefelsäure wird durch *a* eingegossen, so dass sie die beiden Platinbleche eben bedeckt. Die Öffnung von *c* lässt man in ein untergestelltes Reagensglas tauchen und gießt, nachdem die Zersetzung einige Minuten gedauert hat, eine verdünnte Jodkaliumstärkelösung hinein; diese muss blau werden, nicht braun; geschieht letzteres, so fehlt es an Stärke.

c) Ozonbildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. In einen sogenannten Schwefelsäureballon bringt man einige Stangen Phosphor, übergießt dieselben mit etwas Wasser, so dass sie davon nicht vollständig bedeckt werden, verschließt den Kolben lose und lässt ihn etwa 12 Stunden lang stehen (Fig. 820). Die Bildung reichlicher Mengen von Ozon erkennt man nicht nur an dem starken Geruch,

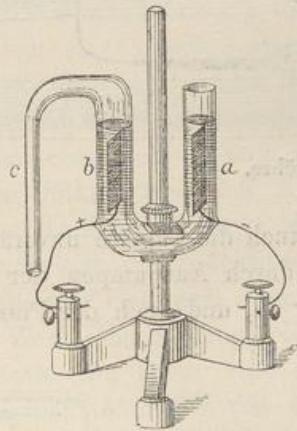


Fig. 819.  
Ozonapparat nach KREBS.



Fig. 820. Darstellung von Ozon  
durch Phosphor.

sondern auch durch Einsenken langer Streifen der genannten Reagenspapiere.

Die Ozonbildung durch Phosphor wird durch mäßige Wärme begünstigt, hört aber bei hoher Temperatur auf. In der Nähe eines warmen Ofens braucht der Ballon nicht 12 Stunden lang zu stehen, vielmehr lässt sich schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde Ozon durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen, wenn man einen kleineren (etwa 3—4 l fassenden) Ballon anwendet, wie vorher beschrieben mit Phosphor und Wasser beschickt und den Ballon so aufstellt, dass seine Außenwand durch die strahlende Wärme des Ofens lauwarm wird.

In der Nähe des Gefrierpunkts findet keine Ozonbildung statt, und der Phosphor leuchtet auch nicht, doch nur bei gewöhnlichem Luftdruck; bei verminderter Luftdruck dagegen treten beide Er-

scheinungen wieder auf. Dieses kann man nach ENGEL\* in folgender Weise zeigen.

In eine Flasche bringt man ein Stück feuchten Phosphor, verschließt dieselbe mit einem Glasstöpsel und setzt sie in eine mit zerstoßenem Eis gefüllte Schale. Ist das Glasgefäß genügend abgekühlt, so setzt man es auf den Teller einer Luftpumpe, bedeckt es mit einer Glocke, in deren Innern zuvor ozonometrische Papiere angebracht worden sind, und

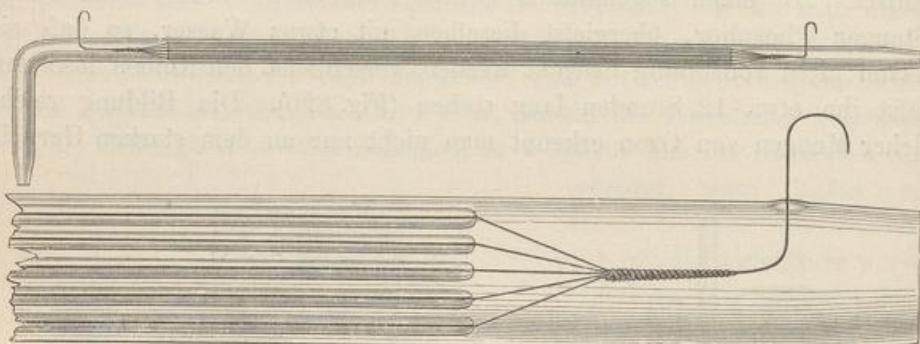


Fig. 821. Ozonisationsröhre.

zeigt, daß der Phosphor nicht leuchtet und auch die Papiere unverändert bleiben. Vermindert man aber den Druck durch Auspumpen der Luft, so zeigen sofort die Papiere die Ozonbildung an, und auch der Phosphor beginnt zu leuchten.

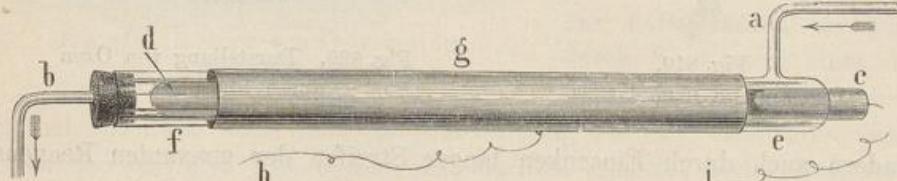


Fig. 822. Ozonisationsröhre.

d) Ozonbildung durch dunkle elektrische Entladung. Verbindet man die Pole eines Induktionsapparats mit langen Drähten oder Metallflächen, welche durch eine isolierende Glas- und Sauerstoffschicht voneinander getrennt sind, so geht die Elektrizität durch letztere ohne Funkenbildung hindurch (dunkle oder stille Entladung, elektrisches Effluvium), wobei Ozon gebildet wird. Wir bilden mehrere hierzu geeignete Apparate ab.

\* *Bulletin de la Société de Chimie de Paris*, Bd. 44, S. 426. — *Chem. Centr.-Blatt* 1886, S. 33.

In eine 1—1,5 cm weite Röhre (Fig. 821) ist eine Anzahl enger Glasröhren eingeschoben, in welche dünne Kupferdrähte eingeschmolzen sind, so dass letztere an der einen Seite frei herausragen, während an der anderen Seite die Röhren einfach zugeschmolzen sind. Die eine Hälfte der Röhren ist nach der einen, die andere Hälfte nach der anderen Seite gelagert, die freien Enden der Kupferdrähte werden an beiden Seiten zusammengedreht und mit starken Platindrähten verbunden, welche durch die Glaswände der weiteren Röhre durchgeschmolzen sind. Verbindet man nun die Platindrähte mit den Polen eines kräftigen Induktionsapparats und leitet Sauerstoff in das nicht gekrümmte Ende der Röhre ein, während das gekrümmte direkt (ohne Kautschukschlauch) in eine Lösung von Jodkaliumstärke taucht, so tritt Blaufärbung ein.

Eine etwa 1,5 cm weite Glasröhre *ef* (Fig. 822) ist von außen mit einem Stanniolüberzug *g* bekleidet, eine andere 1 cm weite *cd* in jene an dem einen Ende *e* eingeschmolzen und innen ebenfalls mit Stanniol ausgekleidet. Die beiden Belegungen können mit den Poldrähten *i* und *h* eines Induktionsapparats verbunden werden. Durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr *a* kann man in den Raum zwischen der weiten und engen Röhre Sauerstoff einleiten, welcher durch die Röhre *b*, die in einem Korkstöpsel steckt, wieder austritt. Wenn während der Sauerstoffentwicklung der Induktionsapparat in Thätigkeit gesetzt wird, so ist das austretende Gas stark ozonisiert.

Zwei sehr wirkungsvolle und leicht in Thätigkeit zu setzende Ozonapparate von TECLU sind in Figur 823 und 824 abgebildet. Sie geben mit einem Induktor von etwa 4 cm Funkenlänge momentan reichliche Mengen durch Jodkaliumstärke nachweisbares Ozon. Ihr Gebrauch erhellt ohne weiteres aus den Figuren.

e) Die bei der Ozonbildung stattfindende Kontraktion des Sauerstoffs (Übergang von 3 Molekül  $O_2$  in 2 Molekül  $O_3$ ) lässt sich nach SHENSTONE und CUNDALL\* folgendermassen zur Anschauung bringen. In Figur 825 ist *A* ein weites Glasrohr, in welches ein zweites *B* bei *C* eingeschmolzen ist. Der Raum zwischen beiden beträgt 1 mm. Das Rohr *A* ist zwischen *h* und *h* mit Stanniol umgeben, im übrigen ist die Konstruktion aus der Figur ersichtlich. Die durch das punktierte Viereck *FFFF* eingeschlossenen Teile des Apparats können in einen Cylinder mit Wasser getaucht werden, nachdem durch die Öffnung *E* ein sehr dünnwandiges, mit Terpentinöl gefülltes, zugeschmolzenes Glaskügelchen eingeschoben und die Öffnung mit einem gut schließenden

\* *Journal of the Chemical Society*, Bd. 51, S. 625. — *Chem. Centr.-Blatt* 1887, S. 1131.

Kork dicht verschlossen ist. *B* wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und durch *G* trockener Sauerstoff geleitet, welcher durch das gebogene Rohr *h* nach *O* strömt und durch *H* austritt. Um den Strom besser beobachten zu können, bringt man in die untere Biegung des Rohrs *PL* einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Nachdem alle Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn *K* und gießt durch *H* so viel konzentrierte, durch Indigo blau gefärbte Schwefelsäure, daß ihr oberer Spiegel bei *L* steht; diese dient als Indikator für die Volumveränderungen in *A*. Nachdem alles soweit vorbereitet ist, verbindet man die verdünnte Schwefelsäure in *B* einerseits und den Stanniol um *A* andererseits mit den Polen



Fig. 823.

FRANZ HUGERSHOFF, LEIPZIG.

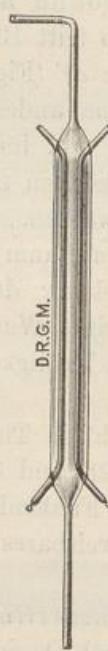


Fig. 824.

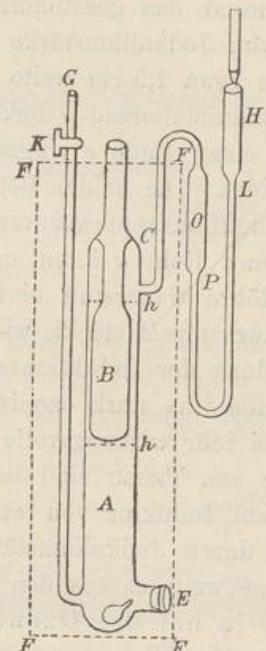


Fig. 825.  
Kontraktion bei der Ozonbildung.

eines kräftigen Induktionsapparats, worauf anfänglich eine kleine Ausdehnung, bald aber eine Zusammenziehung des Gases beobachtet werden kann. Man nimmt hierauf den Apparat aus dem Wasser, zerbricht durch Schütteln das Glaskölbchen, senkt den Apparat wieder in das Wasser ein und beobachtet die abermalige Zusammenziehung, welche durch die von dem Terpentinöl bewirkte Absorption des Ozons veranlaßt wird. Die Menge der gefärbten Schwefelsäure darf nur so viel betragen, daß sie vor dem Zerbrechen des Kölbchens nicht höher als *P* steht und nach der Absorption des Ozons in der Erweiterung *O* Platz hat, damit sie nicht nach *A* dringt.

f) Ozonbildung durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mittels Schwefelsäure. Ein hierzu geeigneter Apparat röhrt von KREBS\* her. Figur 826 zeigt einen dünnwandigen, 8 cm hohen und 4 cm weiten Glascylinder mit gleich dickem Boden mit gut eingeschliffener Kappe, welche in ein nach unten gebogenes Rohr verlängert ist. Man gießt zuerst etwas konzentrierte Schwefelsäure in den Cylinder, so dass dieselbe etwa 1—2 cm hoch darin steht und schüttet dann höchstens 2 Gewichtsteile getrocknetes und zerriebenes Kaliumpermanganat auf 3 Gewichtsteile Schwefelsäure hinein. Mehr von diesem Salze anzuwenden, ist wegen Explosionsgefahr nicht zu empfehlen; auch darf man nicht umgekehrt die Schwefelsäure auf das Salz gießen.

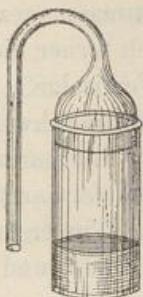


Fig. 826. Ozonbildung durch Zersetzung  
von Kaliumpermanganat.



Fig. 827.  
von Bariumsuperoxyd.

Um die stark oxydierende Wirkung des hierbei entwickelten Ozons zu zeigen, spritzt man nach CLEMENS WINKLER\* etwa 50 ccm Äther auf den Fußboden und bringt den Glasstab, den man in das Permanganatgemisch eingetaucht hat, in den Ätherdampf. Sofort entzündet sich dieser und eine mächtige, ohne Gefahr schnell verschwindende Flamme breitet sich auf dem Fußboden aus.

g) Ozonbildung durch Zersetzung von Bariumsuperoxyd mittels Schwefelsäure. Hierzu dient der in Figur 827 abgebildete Apparat nach KREBS. Man wendet das Bariumsuperoxyd als getrocknetes Hydrat, wie es aus dem käuflichen Präparat nach der auf Seite 663 beschriebenen Weise erhalten wird, an und schüttet davon etwa 2 cm hoch

\* A. a. O.

\*\* Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 1, S. 82. — Chem. Centr.-Blatt 1892, I, S. 584.

in den Cylinder, welchen man mit der eingeschliffenen Glaskappe bedeckt. Der auf dieser angeschmolzene Hahntrichter wird mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, welche man durch Öffnung des Hahns langsam herabtropfen läßt. Größerer Vorsicht halber kann man den Apparat in Kühlwasser stellen.

In beiden Fällen geschieht der Nachweis des Ozons in der oben beschriebenen Weise durch Jodkaliumstärkelösung.

### § 228. Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu niederen und höheren Oxyden.

*Wasserstoffsuperoxyd, Eisenvitriol, ein Apparat zur Entwicklung schwefliger Säure, übermangansaures Kalium, gepulverter Braunstein.*

a) Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel. Dafs das Wasserstoffsuperoxyd leicht einen Teil seines Sauerstoffs abgibt und dadurch zur Bildung höherer Oxyde aus niederm Anlaß giebt, ist bereits früher (S. 664) durch seine Einwirkung auf Barytwasser gezeigt, wobei bekanntlich Bariumsuperoxyd entsteht. Es verwandelt ferner die schweflige Säure in Schwefelsäure und Ferrosalze leicht in Ferrisalze.

Eine frisch bereitete schwefelsäurefreie Lösung von schwefliger Säure in Wasser wird mit etwas reiner Salzsäure und Chlorbarium versetzt, wobei sie klar bleiben muß (Abwesenheit von Schwefelsäure), dann fügt man eine nach § 202, S. 663, bereitete Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzu (welche ebenfalls frei von Schwefelsäure sein muß) und beobachtet die sofortige Bildung eines Niederschlags von Bariumsulfat.

Versetzt man eine Lösung von Eisenvitriol (möglichst frei von Oxydsalz) mit etwas Schwefelsäure und dann mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht die blaßgrünliche Färbung in Gelb über, und durch Ammoniak wird braunes Eiseinoxid gefällt.

b) Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel. Gegen gewisse Oxyde verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd wie ein Reduktionsmittel, indem es jene zur Abgabe von Sauerstoff veranlaßt, dabei aber auch zugleich sein zweites Atom Sauerstoff hergibt. Wird fein gepulverter Braunstein mit stark verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt er auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter Aufbrausen Sauerstoff und wird dabei zu Manganoxydul reduziert, dessen Gegenwart sich in der Lösung nachweisen läßt. (Methode zur Darstellung des Sauerstoffs nach BAUMANN S. 342.) Ebenso wird eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden zu Metall reduziert.

## VIERTES KAPITEL.

Anwendung der partiellen Reduktionen und Oxydationen zur  
Massanalyse.

Wenn beim experimentellen Unterrichte die Prinzipien der Massanalyse erörtert werden sollen, so kann es sich nur darum handeln, durch Vorführung einiger Probeversuche den Verlauf und die Ausführung der Operation zu zeigen. Es ist deshalb nicht nötig, mit genau abgewogenen Mengen zu arbeiten, obgleich es immerhin ratsam ist, Lösungen zu verwenden, welche annähernd dem Konzentrationsgrade entsprechen, den man bei der praktischen Ausführung der Analyse einzuhalten pflegt. In diesem Sinne sind die weiter unten zu machenden Angaben über die Gewichtsverhältnisse zu verstehen.

## § 229. Chamäleon gegen Oxalsäure und Eisenoxydul.

Eine Chamäleonbürette, weicher Eisendraht, Ammoniumeisensulfat, Oxalsäure, übermangansaures Kalium. Kupferchlorür, Kupfervitriol, Manganchlorür, Zinnchlorür, salpetersaures Kalium.

a) Titerstellung des Chamaleons. Man löse 0,5 g krystallisierte Oxalsäure in etwa 100 ccm destilliertem Wasser und füge einige Kubikcentimeter reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu, dann bereite man eine ziemlich verdünnte, doch noch stark gefärbte Lösung von übermangansaurem Kalium und fülle damit die Chamäleonbürette bis zum Nullpunkt an. Nun erwärme man die Oxalsäurelösung auf etwa  $40^{\circ}$  und setze aus der Bürette Chamäleonlösung hinzu. Im Anfang bleibt die rote Farbe eine Zeitlang bestehen und verschwindet erst nach einiger Zeit. Ist die Flüssigkeit konzentrierter und möglichst stark mit Schwefelsäure angesäuert, so geht die Entfärbung rascher von statten. Hierbei verwandelt sich zuerst die rote Farbe in Braunrot, dann in Hellbraun, Gelb, und geht zuletzt ins Farblose über. Bei erneuertem Zusatz von Chamäleon erfolgt, wie bereits oben § 220, S. 681, erwähnt, die Entfärbung immer rascher. Zuletzt setze man das Reagens nur tropfenweise zu, bis eine rosenrote Färbung stehen bleibt. Ist dies geschehen, so lese man an der Bürette die verbrauchten Kubikcentimeter des Chamaleons ab und stelle dadurch das Oxydationsvermögen (den Gehalt an disponiblem Sauerstoff) der Chamäleonlösung fest. Da 1 Mol. krystallisierte Oxalsäure ( $C_2H_4O_2 + 2H_2O = 126$ ) 1 Atom Sauerstoff ( $O = 16$ ) braucht, so findet man leicht den titrimetrischen Wert von 1 ccm Chamäleonlösung.

Die Titerstellung kann auch durch Eisen oder Eisenoxydulsalz bewirkt werden. Man wäge ein 0,28 g schweres Stück weichen Eisen draht (wie er zum Verbinden von Flaschen benutzt wird) ab und löse denselben in verdünnter Schwefelsäure auf, indem man ihn in einem kleinen Kochflächchen mit aufgesetztem, engem, offenem Glasrohre mit der Säure erhitzt, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Nach dem Abkühlen titriert man in dem Fläschchen selbst, indem man aus der Bürette so lange unter Umschütteln Chamäleon zufliessen lässt, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Die Berechnung des Titers erfolgt hier auf Grund der Thatsache, dass zwei Atome Fe, welche durch die Schwefelsäure bereits zu  $2\text{FeO}$  oxydiert waren, noch ein Atom O zur höheren Oxydation brauchen, also  $112\text{Fe}:16\text{O}$ . Hieraus berechnet sich der Gehalt von 1 ccm Chamäleonlösung an disponiblem Sauerstoff.

Endlich lässt sich auch Ammoniumferrosulfat (welches in verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahrt werden kann) zur Titerstellung benutzen. Das Salz hat die Formel  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 392$  und braucht zur Oxydation  $\frac{1}{2}$  Atom O = 8. Der Titer des Chamäleons berechnet sich also nach dem Verhältnis 392:8.

Waren die zur Titerstellung angewendeten Substanzen rein, so muss man bei allen drei Versuchen das gleiche Resultat erhalten.

b) Titrierung mittels Chamäleon. Nachdem in der unter a) angegebenen Weise der Titer der Chamäleonlösung genau bestimmt ist, kann man zur Titrierung eines Salzes oder überhaupt einer Substanz schreiten, welche in saurer Lösung durch übermangansaures Kalium oxydierbar ist. Hierher gehören unter anderem: die Oxydulsalze und Chlorüre des Eisens, Kupfers, Mangans und Zinns, sowie die schweflige Säure in ihren Salzen. Man löse eine abgewogene Menge der betreffenden Substanzen in Wasser, säure mit verdünnter Schwefelsäure an und titriere in der unter a) beschriebenen Weise, wonach sich dann aus dem bekannten Gehalte der Chamäleonlösung an disponiblem Sauerstoff und aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter leicht die Menge der untersuchten Substanz berechnen lässt.

Aber auch höhere Oxyde oder Chloride der genannten Metalle können mit Chamäleon titriert werden, wenn man sie zuvor durch ein geeignetes Reduktionsmittel in die niederen Oxyde umwandelt. Man versetze z. B. eine Lösung Eisenchlorid mit etwas Salzsäure und granuliertem Zink in einem Gefäß, welches in geeigneter Weise zu verschließen ist, damit der atmosphärische Sauerstoff nicht störend einwirke. Nach vollendeter Reduktion titriere man in gewöhnlicher Weise. Bei Kupferoxydsalzen kann man in folgender Weise verfahren. Das Salz wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Traubenzuckerlösung und Kali-

lange versetzt und erhitzt, bis alles Oxyd zu pulverförmigem roten Oxydul reduziert ist (S. 672, § 207). Man dekantiere, wasche aus, setze Eisenchlorid und Salzsäure zu, wodurch eine entsprechende Menge des Chlorids zu Chlorür reduziert wird, und titriere nunmehr das Eisen mit Chamäleon. Die verbrauchten Kubikcentimeter von letzterem werden auf Kupfersalz umgerechnet.

Diese indirekte Methode lässt sich auch noch in anderer Weise zur Bestimmung niederer Oxyde oder Chloride benutzen, welche für sich weniger gut mit Chamäleon titriert werden können, z. B. Zinnchlorür. Man löst zu diesem Zwecke eine bekannte Menge, z. B. 0,5 g reinen Eisendraht in Salzsäure unter Zusatz von genügenden Mengen Salpetersäure, um alles Eisen in Chlorid zu verwandeln, dampft im Wasserbade zur Entfernung der freien Salpetersäure ein, verdünnt unter abermaligem Zusatz von Salzsäure mit Wasser und setzt eine abgewogene Menge des zu titrierenden Zinnchlorürs hinzu, welches unter Reduktion einer entsprechenden Menge Eisenchlorid in Zinnchlorid übergeht. (Die Menge des ersten muss selbstverständlich im Vergleiche mit der des Zinnchlorürs eine überschüssige sein.) Nun kann man mit Chamäleon das reduzierte Eisen titrieren und daraus leicht das Zinn berechnen.

Auf ähnliche Weise lässt sich auch die Salpetersäure mit Chamäleonlösung titrieren, wenn man sie zuvor durch Eisenvitriol reduziert. Eine bekannte Menge von reinem Eisenvitriol oder Ammoniumeisensulfat wird in einem Körbchen unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln, um den oxydierenden Einfluss der Luft abzuhalten, zuerst mit Schwefelsäure und dann mit der Substanz, in welcher die Salpetersäure bestimmt werden soll, z. B. Kaliumnitrat, versetzt und gekocht. Das Eisensalz muss ausreichend sein, um alle Salpetersäure vollständig zu reduzieren. Man lässt dann Chamäleon bis zur bleibenden Rotfärbung zufliessen und subtrahiert die verbrauchten Kubikcentimeter von derjenigen Menge, welche nötig gewesen wäre, um das Eisensalz ohne Zusatz des Nitrats zu oxydieren. Die Differenz entspricht der Menge des letzteren.

Endlich sei durch ein Beispiel gezeigt, in welcher Weise auch Oxyde, die sich gegen Chamäleon ganz indifferent verhalten, damit titriert werden können, wenn sie nur mit einer der titrimetrischen Substanzen, z. B. mit Oxalsäure, bestimmte Verbindungen eingehen, in welchem Falle man dann letztere titriert. Hat man in einer Lösung, welche Kalk und außerdem kein anderes durch Oxalsäure fällbares Oxyd enthält, den ersten zu bestimmen, so neutralisiert man sie, falls sie freie Salzsäure oder Salpetersäure enthält, mit Ammoniak, säuert durch etwas Essigsäure an und fällt den Kalk durch überschüssige Oxalsäure, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht ihn mit Wasser gehörig aus und

spritz ihn dann in noch feuchtem Zustande durch das durchgestoßene Filter in das Becherglas, während man ersteres mit verdünnter Salzsäure nachwäscht, wodurch zugleich der Niederschlag wieder gelöst wird. Die auf ein angemessenes Volum gebrachte, freie Oxalsäure enthaltende Lösung wird nun mit Chamäleon titriert und aus der verbrauchten Flüssigkeitsmenge der Kalk berechnet. In derselben Weise läßt sich das Bleioxyd bestimmen.

### § 230. Jod gegen unterschweflighaures Natrium.

*Jod, Jodkalium, Stärkelösung, unterschweflighaures Natrium, Braunstein, Salzsäure. Eine kleine tubulierte Retorte (2) mit Vorlage.*

Eine Lösung von unterschweflighaurem Natrium absorbiert freies Jod, indem die Säure dadurch zu Tetrathionsäure oxydiert wird. Da das Jod mit Stärkelösung eine intensiv blaue Färbung giebt und diese sofort verschwindet, sobald alles freie Jod verbraucht ist, so eignet sich die Reaktion vorteilhaft zu gewissen massanalytischen Bestimmungen.

a) Titerstellung der Lösungen. Das Jod wendet man am besten in seiner Lösung in Jodkalium an. Etwa 6 g Jod bringe man in eine Flasche von 500 ccm Inhalt, welche 10 g reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst enthält. Nachdem durch öfteres Umschütteln die Lösung des Jods bewirkt ist, fülle man die Flasche mit destilliertem Wasser voll. Berührung mit Kautschuk oder Kork ist zu vermeiden. Dann stelle man eine andere Lösung von unterschweflighaurem Natrium her, indem man 12 g des Salzes ebenfalls in 500 ccm Wasser löst; beide Flüssigkeiten müssen aufeinander eingestellt werden. Zu diesem Zwecke bringe man mittels einer Pipette 10 ccm der letzteren in ein Becherglas und setze etwas Stärkelösung (1 Teil Stärke in 100 Teilen heißem Wasser gelöst) hinzu. Nun lasse man aus einer Fußbürette (ohne Kautschuk) unter Umrühren Jodlösung einfließen, deren Farbe vollständig verschwindet, bis durch den letzten Tropfen bleibende Blaufärbung bewirkt wird. Hieraus ergiebt sich die Menge freies Jod, welche für eine gewisse Menge unterschweflighaures Natrium verbraucht wird. Die Titerstellung kann auch in umgekehrter Weise erfolgen, indem man 10 ccm Jodlösung durch Stärke blau färbt und dann mit unterschweflighaurem Natrium bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Im letzteren Falle bedient man sich einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette.

b) Bestimmung von freiem Chlor und von höheren Oxyden, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln. Das Verhalten des unterschweflighauren Natriums zu Jod gewinnt besonders dadurch ein Interesse, daß es auch zur Bestimmung des freien Chlors dienen kann, da letzteres

in einer Lösung von Jodkalium freies Jod abscheidet, welches nun mit unterschweflighaarem Natrium gemessen werden kann. Um die Ausführung einer solchen Prüfung zu zeigen, bringe man in eine kleine Retorte etwas Braunstein, übergieße denselben mit verdünnter Salzsäure und tauche den Hals der Retorte in eine Vorlage, welche eine Lösung von reinem Jodkalium enthält. Die Menge des Salzes muß groß genug sein, um alles freie Chlor, welches sie aufzunehmen bestimmt ist, zu absorbieren und alles dadurch abgeschiedene Jod in Lösung zu erhalten. Man erwärme nun die Retorte durch Unterstellen einer kleinen Lampe, bis die Chlorentwickelung beendigt ist. Dann gieße man die Flüssigkeit aus der Vorlage in ein Becherglas, spüle mit etwas destilliertem Wasser nach, farbe mit Stärkelösung blau und titriere mit unterschweflighaarem Natrium.

### § 231. Jod gegen arsenige Säure.

*Arsenige Säure, reines kohlensaures Natrium, eine Jodlösung in Jodkalium, Eau de Javelle, Chlorkalk, Jodkaliumstärkepapier.*

a) Titerstellung. Wenn arsenige Säure in überschüssigem kohlensauren Natrium aufgelöst wird, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Jodstärke entfärbt, indem sich Jodnatrium und arsensaures Natrium bilden. Beide Lösungen lassen sich also titrimetrisch aufeinander stellen. Die Jodlösung bereite man nach der im § 230 angegebenen Weise. Zur Herstellung der anderen Lösung bringe man 1,5 g arsenige Säure in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, füge 6 g krystallisiertes reines kohlensaures Natrium und 100 ccm Wasser hinzu und erhitze die Flüssigkeit bis zum Sieden. Nachdem ein Teil der Säure unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst worden ist, setze man nochmals 6 g krystallisiertes kohlensaures Natrium hinzu und kochte bis zur vollständigen Lösung, wobei man das verdampfende Wasser wieder ersetzt. Hierauf fülle man den Kolben mit kaltem, destilliertem Wasser voll und filtriere. Beide Lösungen werden aufeinander eingestellt, indem man 10 ccm der Arsenlösung in ein Becherglas giebt, mit etwas Stärkelösung versetzt und so lange aus der Bürette Jodlösung in dünnem Strahl einfließen läßt, bis die Blaufärbung der Stärke nicht mehr verschwindet.

b) Chlorimetrie. Die Bedeutung dieser Reaktion muß namentlich in ihrer Benutzung zur Bestimmung des disponiblen Chlors in Bleichsalzen erblickt werden. Die arsenige Säure wird nämlich auch durch unterchlorige Säure vollständig in Arsensäure umgewandelt, wobei das disponibile Chlor bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium in Chlor-natrium übergeht. Wird demnach ein Bleichsalz (unterchlorigsaures Natrium oder Chlorkalk) mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natrium versetzt, so wird ein entsprechender Anteil der arsenigen

Säure oxydiert, und wenn man die Arsenlösung zuvor abgemessen hatte und nachher den verbleibenden Rest der arsenigen Säure mit Jodlösung titriert, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge der durch das Chlor oxydierten Substanz und hieraus der Gehalt des Bleichsalzes an disponiblem Chlor.

Man bringe in ein Becherglas etwas Eau de Javelle und lasse aus der Bürette so viel Arsenlösung zuffliessen, dass die unterchlorige Säure dadurch vollständig zerstört ist. Da beide Flüssigkeiten farblos sind, und auch die Reaktion nicht direkt wahrgenommen werden kann, so überzeugt man sich von dem Vorhandensein überschüssiger Arsenlösung dadurch, dass man einen Streifen Jodkaliumstärkepapier [nach § 227a, a) bereitet] von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe, den man in die Flüssigkeit getaucht hat, betupft. Solange noch unzersetzte Unterchlorigsäure vorhanden ist, wird das Papier durch das Betupfen blau gefärbt, indem die unterchlorige Säure aus dem Jodkalium Jod frei macht. Man muss also mit dem Zusatz so lange fortfahren, bis keine Blaufärbung mehr erfolgt. Dann lässt man noch einige Kubikcentimeter der Lösung nachfließen und merkt den Stand in der Bürette. Hierauf setzt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit Jodlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Blaufärbung. Da man weiß, wieviel Jodlösung zur Oxydation der Arsenlösung notwendig gewesen wäre, so erhält man durch Subtraktion der wirklich verbrauchten Menge von jener die dem Bleichsalz entsprechende Quantität.

Soll Chlorkalk in dieser Weise geprüft werden, so verreibt man eine abgewogene Menge desselben in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem homogenen Brei und stellt dann unter allmählichem Zusatz neuer Wassermengen eine dünne milchige Flüssigkeit her, welche man, nachdem man sie vorsichtig in ein Becherglas gebracht hat, in derselben Weise behandelt.