



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Fünfter Abschnitt. Wasserstoffverbindungen (Hydrüre).

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](#)

Fünfter Abschnitt.

Wasserstoffverbindungen (Hydrüre).

ERSTES KAPITEL.

Hydrüre der Halogengruppe.

§ 232. Volumetrische Zusammensetzung des Salzsäure-gases.

Eine zweischenklige Röhre aus starkem Glase mit Hähnen und Stativ (Fig. 829). Natrium, Quecksilber, ein Apparat zur Entwicklung von trockenem Salzsäuregas.

A. W. HOFMANN hat die Einwirkung von Natriumamalgam auf trockenes Salzsäuregas (§ 109) benutzt, um die volumetrische Zusammensetzung, sowie die Kondensationsverhältnisse des Gases zur Anschauung zu bringen. (Einleitung in die moderne Chemie.) Man bedient sich hierzu eines starkwandigen U-Rohrs, welches, wie Figur 828 zeigt, mit zwei Glashähnen versehen ist; der eine schließt den einen Schenkel oben ab, der andere befindet sich nahe an der unteren Biegung. Der zweite Schenkel ist offen. Zur Aufstellung des Rohrs dient ein starkes eisernes Stativ. In dieser Röhre wird die Zersetzung des Salzsäuregases in folgender Weise vorgenommen. Man öffnet den oberen Hahn, während der untere geschlossen ist, und gießt Quecksilber in den offenen Schenkel, so daß sich der andere vollständig damit füllt. Hierauf schließt man den oberen Hahn und öffnet den unteren, bis das Quecksilber aus dem offenen Schenkel in ein untergestelltes Gefäß ausgelaufen ist. Inzwischen hat man einen Salzsäureentwickelungsapparat, welcher mit Chlorcalcium-trockenrohr versehen ist, in Thätigkeit gesetzt. Wenn alle Luft aus dem Entwickelungsgefäß und dem Trockenrohr entfernt ist (was man daran erkennt, daß das Gas vollständig von Wasser absorbiert wird), so senkt

man eine lange, unten umgebogene Glasröhre in den offenen Schenkel, so dass die Blasen des sich entwickelnden Chlorwasserstoffgases in dem geschlossenen Schenkel aufsteigen, bis dieser zum größten Teil damit gefüllt ist. Das Quecksilber, welches hierbei in den anderen Schenkel übertritt, wird durch zeitweiliges Öffnen des unteren Hahns wieder herausgelassen (Fig. 829). Man zieht dann das Gaseinleitungsrohr heraus, beseitigt den Gasentwickelungsapparat, stellt das Niveau durch Öffnen

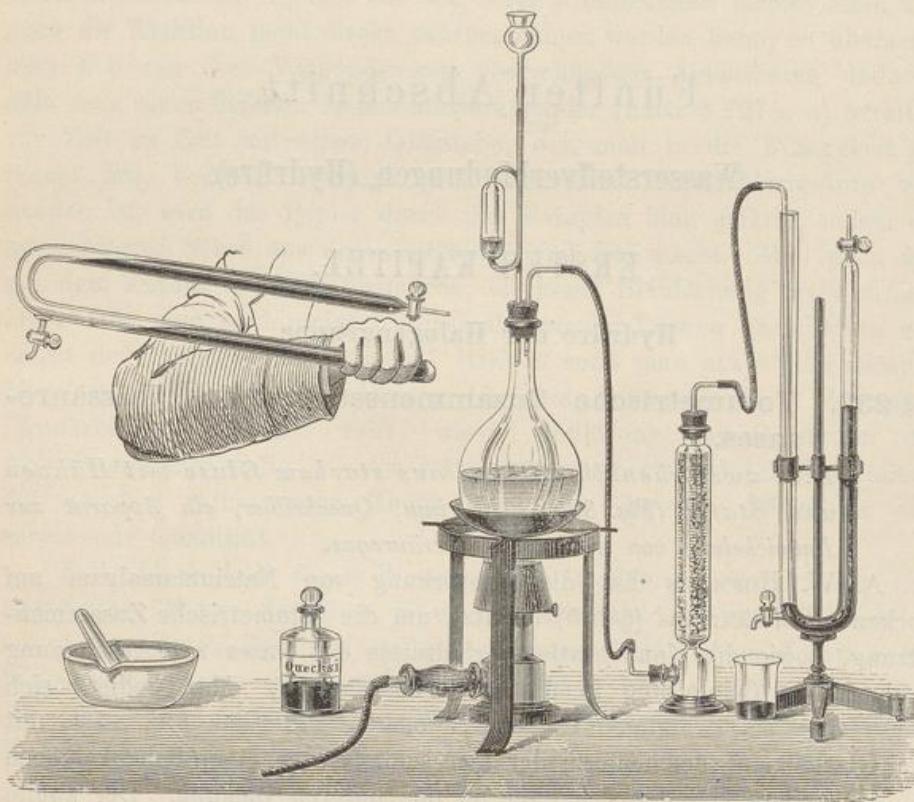


Fig. 828.
Zersetzung von Salzsäure durch Natrium.

Fig. 829.
Füllung des Apparats.

des unteren Hahns, bzw. Nachgießen von Quecksilber in beiden Schenkeln des U-Rohrs gleich und teilt den mit Gas gefüllten Raum durch Überschieben eines Kautschukrings in zwei gleiche Teile. Der offene Schenkel wird nun ganz mit Natriumamalgam, welches man durch Zusammenreiben von 1 Teil Natrium mit 250 Teilen Quecksilber hergestellt hat, angefüllt, worauf man das Rohr aus dem Stativ nimmt, den offenen Schenkel mit dem Daumen fest verschließt und durch Neigen des Rohrs das Amalgamgemenge aus dem einen Schenkel wiederholt in den anderen

übertreten lässt. Hierzu bedient man sich des in Figur 828 und 831 dargestellten Handgriffs. Man muß die Röhre mit festem Griff fassen und darf den Verschluß, solange man schüttelt, nicht lüften. Hierzu gehört eine gewisse Sicherheit, die man sich nur durch längere Übung erwerben kann, namentlich hüte man sich, das Quecksilber zu rasch aus dem einen Schenkel in den anderen überströmen zu lassen. Das Schütteln muß längere Zeit fortgesetzt werden, wenn man sicher sein will, daß die Zersetzung des Gases eine vollständige ist. Zuletzt treibe man alles Gas in den geschlossenen Schenkel zurück und ziehe dann erst den Finger von der Öffnung. Nach dem Wiederaufstellen des Rohrs auf dem Stativ

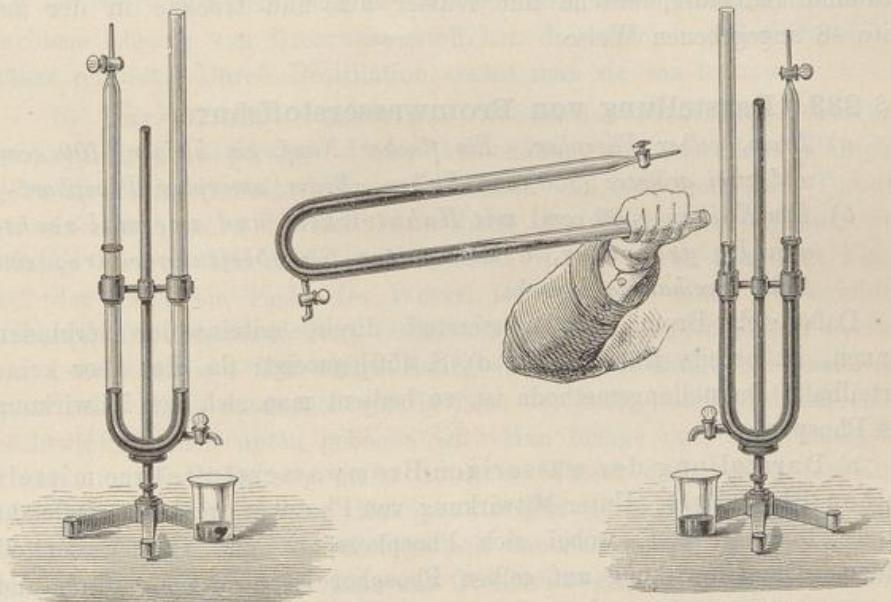


Fig. 830.

Fig. 831.

Fig. 832.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Salzsäure.

stellt man durch Nachgießen von Quecksilber und, wenn nötig, durch Öffnen des Hahns das Niveau in beiden Schenkeln wieder her und kann nun beobachten, daß das Volum des rückständigen Gases (Wasserstoff) die Hälfte des ursprünglichen beträgt.

A. W. HOFMANN hat selbst auf eine Fehlerquelle hingewiesen, welche bei diesem Versuche leicht die Veranlassung sein kann, daß das Resultat nicht ganz genau ausfällt. Wenn man nämlich nach dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases das Glasrohr, durch welches dieses eingeführt wurde, herauszieht, so füllt sich auch der offene Schenkel mit Chlorwasserstoff, welcher rasch Feuchtigkeit anzieht und an der inneren Glaswand haften bleibt. Hierdurch erhält man etwas zu viel Wasserstoff. Diese Fehler-

45*

quelle lässt sich leicht vermeiden, wenn man die Füllung des Rohrs in der Weise vornimmt, dass man den Kautschukschlauch des Gasentwickelungsapparats direkt über das Rohr des oberen Hahns schiebt und letzteren dann sogleich öffnet. Man muss sich vorher überzeugt haben, dass der Kautschukschlauch dicht schliesst, damit nicht beim Sinken des Quecksilbers Luft mit eingezogen wird. Das beim Füllen in den offenen Schenkel eintretende Quecksilber wird auch hier wieder durch Öffnen des Hahns abgelassen.

Nach Beendigung des Versuchs gieße man das mit dem Natriumamalgam vermischt Quecksilber in eine Porzellanschale, zersetze es durch verdünnte Salzsäure, wasche mit Wasser aus und trockne in der auf Seite 48 angegebenen Weise.

§ 233. Darstellung von Bromwasserstoffsäure.

- a) *Brom, gelber Phosphor. Ein flacher Napf, ein kleiner (100 ccm) und zwei grössere (300 ccm) Kolben. Brom, amorpher Phosphor.*
- b) *Ein Kolben (500 ccm) mit Hahntrichter und zweimal rechtwinklig gebogener, 6 mm weiter Gasableitungsröhre, eine kleine zweihalsige Flasche.*

Dass sich Brom und Wasserstoff direkt miteinander verbinden können, ist bereits früher [§ 84, d), S. 450] gezeigt; da dies aber keine vorteilhafte Darstellungsmethode ist, so bedient man sich der Mitwirkung des Phosphors.

a) Darstellung der wässerigen Bromwasserstoffsäure mittels gelben Phosphors. Unter Mitwirkung von Phosphor wird Wasser leicht durch Brom zersetzt, wobei sich Phosphorsäure und Bromwasserstoff bilden. Die Einwirkung auf gelben Phosphor ist höchst energisch und kann nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln zur Ausführung gebracht werden. Dahin gehört vor allem, dass man eine direkte Berührung des Phosphors mit flüssigem, unverdünntem Brom vermeidet oder eine solche nur mit sehr kleinen Quantitäten bewirkt. Man gieße zu diesem Zwecke in einen flachen Napf mit ebenem Boden etwas Wasser und einige Kubikcentimeter Brom, welches sich zum Teil darin löst. Dann granuliere man in einem kleinen Kochfläschchen etwas Phosphor, indem man denselben unter Wasser schmilzt und, nachdem er geschmolzen, mit dem Wasser bis zum Erkalten schüttelt. Hiervon bringe man nach und nach kleine Portionen in den Napf (Teller) und bewirke durch Neigen, dass die Phosphorkörner immer nur mit einer ganz dünnen Schicht der Flüssigkeit in Berührung kommen; dies setzt man so lange fort, bis alles Brom verschwunden ist, was man an der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit erkennt. Man hat jetzt eine verdünnte Lösung von Brom-

wasserstoffsäure, welche man in einen gröfseren Kolben gießt, doch mit der Vorsicht, dass nicht Stücke unverbrauchten Phosphors mit hinein kommen. Hierauf setze man einige Kubikcentimeter Brom hinzu und schüttele. Die Bromwasserstoffsäure hat die Eigenschaft, Brom in gröfseren Mengen aufzulösen, und damit eine rotbraune Flüssigkeit zu bilden. Man lasse das ungelöste Brom absetzen und dekantiere in eine andere Flasche mit der Vorsicht, kein ungelöstes Brom mit hinüber zu bringen, und füge der gefärbten Flüssigkeit ein Stück Phosphor hinzu. Man schüttele, bis Entfärbung eingetreten ist, gieße die klare Flüssigkeit zurück in die erste Flasche, löse neue Mengen darin auf, dekantiere in die zweite Flasche auf den Phosphor, was man so oft wiederholt, bis man eine konzentrierte farblose Lösung von Bromwasserstoff hat, die zugleich gelöste Phosphorsäure enthält. Durch Destillation trennt man sie von letzterer.

b) Darstellung wässriger Bromwasserstoffsäure mittels amorphen Phosphors. Unter Anwendung von amorphem Phosphor geht die Reaktion weit ruhiger von statten und lässt sich, nach TOPSOE*, zu einer bequemen Darstellungsmethode der Bromwasserstoffsäure verwerten. Durch den Kork eines Kolbens von 500 ccm Inhalt (s. Fig. 9 auf der Tafel am Ende des Werks) ist das Rohr eines Hahntrichters (Hahnpipette, Scheidetrichter) von etwa 50 ccm Inhalt geführt und daneben ein zweites etwa 4 mm weites Rohr, welches erst einige Centimeter gerade nach oben, dann rechtwinklig nach der Seite und hierauf abermals rechtwinklig nach unten gebogen ist. Man bringe nun 10 g amorphe Phosphor in den Kolben, gieße 100 ccm Wasser dazu, setze den Kork auf, fülle die Kugel der Hahnpipette (bei geschlossenem Hahn) mit 35 ccm Brom**, setze den Kolben (mit Sandbad) auf einen Dreifuß und tauche das untere offene Ende der Gasableitungsröhre in den Hals einer kleinen dreihalsigen Flasche, welche mit etwa 50 ccm Wasser gefüllt ist, so dass das Röhrenende die Oberfläche des Wassers eben berührt. Nun öffne man den Hahn der Pipette vorsichtig, so dass das Brom in einzelnen Tropfen ausfliesst. Jeder Tropfen bringt, indem er in dem Wasser untersinkt und mit dem amorphen Phosphor in Berührung kommt, eine kleine von einer Lichterscheinung begleitete Verpuffung hervor; deshalb lasse man das Brom anfangs nur ganz langsam eintröpfeln. Später, wenn sich

* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 3, S. 400. — Chem. Centr.-Blatt 1870, S. 324.

** Um Brom zu pipettieren, verbindet man das obere Rohr der Pipette mittels eines kurzen, mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauchs mit einem weiteren Glasrohre, welches mit Stücken festen Ätzkalis gefüllt ist, saugt an dessen Öffnung und schliesst, nachdem die Pipette gefüllt ist, den Quetschhahn.

eine entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure gebildet und in dem Wasser gelöst hat, nimmt diese das eintröpfelnde Brom auf, und von nun ab verläuft die Reaktion ganz ruhig. Von Zeit zu Zeit kann man den Kolben leise umschütteln. Die Mischung erwärmt sich im Laufe des Prozesses von selbst, und erst, nachdem alles Brom hinzugefügt ist, muß man die Einwirkung des Phosphors durch Erwärmen und Umschütteln vervollständigen. Hierbei ereignet es sich mitunter, daß, wenn man das Brom aus der Hahnpipette gegen das Ende zu rasch hat einfliessen lassen, der Phosphor plötzlich auf die ganze Masse des noch vorhandenen Broms einwirkt, und die Flüssigkeit in wenig Sekunden entfärbt wird. Es entwickeln sich dann große Massen gasförmiger Bromwasserstoffsäure, welche indes in dem Wasser der Vorlage vollständig absorbiert wird. Um diesen gefahrlosen, doch immerhin unangenehmen Zufall zu vermeiden, muß man, während das Brom aus der Pipette noch zufliest und ehe man die Lampe unter dem Sandbade anzündet, den Kolben öfter umschütteln. Ist die Reaktion vollendet, so lasse man den Apparat erkalten. Hierbei wird die in dem Kolben enthaltene gasförmige Bromwasserstoffsäure von dem Wasser absorbiert und durch Luft ersetzt, welche durch den geöffneten Hahntrichter oder, falls dieser geschlossen ist, durch das Gasableitungsrohr eintritt, wenn letzteres nicht etwa zu tief in das Wasser der Vorlage eintaucht, was zu vermeiden ist. Nach dem völligen Erkalten gieße man die Flüssigkeit aus dem Kolben und der Vorlage zusammen in eine tubulierte Retorte mit eingesetztem Thermometer und destilliere, wodurch man die wässrige Säure als eine farblose Flüssigkeit erhält, deren spezifisches Gewicht und Prozentgehalt fortwährend steigt, bis man den Siedepunkt 125—126° erreicht hat. Unter Einhaltung der oben angegebenen quantitativen Verhältnisse von Brom, Phosphor und Wasser läßt sich eine Säure von 1,49 spez. Gew. erhalten, welche 48,17 p. c. HBr enthält. Setzt man die Destillation noch länger fort, so geht wiederum eine verdünntere Säure über.

Die konzentrierte Säure raucht an der Luft stark und läßt sich längere Zeit unverändert aufbewahren.

Diese Methode eignet sich, wie gesagt, auch zur Darstellung größerer Mengen Bromwasserstoffsäure, in welchem Falle man dieselben Verhältnisse einzuhalten hat, aber größere Gefäße nehmen muß.

c) Darstellung gasförmiger Bromwasserstoffsäure. Diese läßt sich in einem ebenso eingerichteten Apparate ausführen wie unter b, jedoch mit der Abänderung, daß man die Gasableitungsöhre zunächst mit einem U-Rohre verbindet, in dessen Biegung man etwas feuchten (nicht nassen) amorphen Phosphor (zur Absorption etwa mitgerissener Bromdämpfe) bringt und aus letzterem das Gas in eine Quecksilberwanne

leitet, in welche man einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder zur Auffangung des Gases verkehrt aufgestellt hat. Die Wassermenge, welche mit dem Brom und dem Phosphor zusammengebracht wird, muß bedeutend vermindert werden. Man wende auf 1 Teil amorphen Phosphor nur 2 Teile Wasser und 10 Teile Brom an. Die Reaktion ist lebhafter und muß mit noch größerer Vorsicht geleitet werden; auch kann man mit viel kleineren Mengen arbeiten, da es nur darauf ankommt, die Eigenschaften des Gases zu zeigen (1 g Phosphor und 3 cem Brom sind völlig ausreichend); der Apparat erhält dann selbstverständlich entsprechend kleinere Dimensionen. Anstatt das Gas über Quecksilber aufzufangen, kann man es auch, wie bei der Darstellung der gasförmigen Salzsäure (§ 81) beschrieben ist, in einen Fußcylinder leiten und dann von Wasser absorbieren lassen.

§ 234. Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

- a) *Jod, amorpher Phosphor. Ein Gasentwickelungskolben von 500 ccm Inhalt, ein Kühlapparat.*
- b) *Eine tubulierte Retorte (300 ccm) mit Hahnpipette, ein Fußcylinder mit engem Halse.*
- c) *Apparat zur Darstellung von Jodwasserstoff nach Etard.*

a) Darstellung der wässrigen Säure. Einige Gramm amorpher Phosphor werden in einen Gasentwickelungskolben mit der 50fachen Menge Wasser übergossen und dann allmählich 10 Teile fein zerriebenes Jod hinzugefügt, wobei man den Kolben durch Einsenken in Wasser abkühlt. Man verschließt letzteren, verbindet sein Gasableitungsrohr mit einem vorher zurecht gestellten Kühlapparate und destilliert die wässrige Säure unter gelindem Erwärmen des Kolvens in eine Vorlage.

b) Darstellung der gasförmigen Säure. In eine tubulierte Retorte bringe man 1 Teil amorphen Phosphor und verschließe dieselbe mit einem Korke, in welchem das Rohr einer Hahnpipette steckt; in diese bringe man eine Auflösung von 10 Teilen Jod in wässriger Jodwasserstoffsäure und verbinde den Hals der Retorte mit einem Gasableitungsrohre, welches man bis auf den Boden eines Fußcylinders mit engem Hals einsenkt. Durch Öffnen des Hahns läßt man die Jodlösung langsam eintröpfeln, worauf die Entwicklung anfangs ohne äußere Wärmezufuhr beginnt. Zuletzt unterstützt man die Reaktion durch gelindes Erwärmen.* Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich als farbloses

* Fängt man zu zeitig an zu erwärmen, so bildet sich Jodphosphonium, welches im Halse der Retorte sublimiert und das Rohr verstopfen kann (s. w. unten IV. Kapitel Phosphorwasserstoff).

Gas in dem Fufscylinder und kann darin durch Wasser absorbiert werden (BANNOW*). Auf diese Weise lässt sich auch eine konzentrierte wässerige Säure darstellen, indem man das Gas bis zur völligen Sättigung in eine gut abgekühlte Vorlage mit Wasser leitet.

c) Wenn Jodwasserstoffsäure in größeren Mengen dargestellt werden soll, kann man sich mit Vorteil eines von ETARD** empfohlenen Apparats bedienen, welcher in Figur 833 abgebildet ist. Der Kolben *B* (1 l) wird mit einer genügenden Menge roten Phosphors beschickt und etwas Wasser darauf gegossen. Ein zweiter kleinerer Kolben *A* mit umgebogenem Hals wird so mit *B* verbunden, wie die Figur zeigt. Er enthält gepulvertes trockenes Jod. Durch Drehung dieses Kols aus der Stellung *A* in die andere *A'* kann man Jod nachschütten, sobald es erforderlich ist, ohne den Prozess zu unterbrechen. Beim Beginne des Versuchs wird die zuerst entwickelte Jodwasserstoffsäure vom Wasser absorbiert; sobald dieses gesättigt ist, bewirken die geringsten Mengen nachgeschütteten Jods ein Entweichen von gasförmigem Jodwasserstoff durch das Ableitungsrohr *c*.

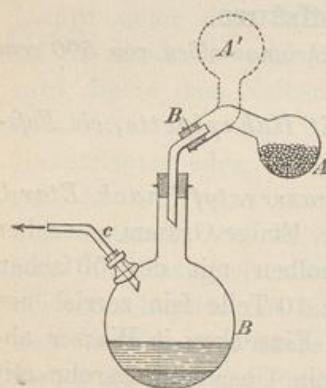


Fig. 833. Darstellung von Jodwasserstoff nach ETARD.

Wenn sich Jodphosphonium bildet, leitet man das Gas durch ein Gemenge von Asbest oder Bimsstein mit Jod oder man kann auch zur Vermeidung dessen den Versuch umgekehrt einrichten, indem man nach LOTHAR MEYER*** überschüssiges Jod verwendet. Zu diesem Zwecke bringt man letzteres mit Wasser in den Ballon *B* und schüttet aus *A* den amorphen Phosphor nach.

§ 235. Reaktionen der Hydrosäuren.

Wässerige Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, Kalium- und Natriumhydrat, kohlensaures Natrium und Barium, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd. Eisenpulver, Zinkpulver. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Silbernitrat in Lösung. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Um die große Analogie der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit der

* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 7, S. 1498. — Chem. Centr.-Blatt 1875, S. 2.

** Bulletin de la Société de Chimie de Paris, Bd. 49, S. 742. — Chem. Centr.-Blatt 1888, S. 820.

*** Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 20, S. 3381. — Chem. Centr.-Blatt 1888, S. 216.

Salzsäure zu zeigen, läßt man beide auf Oxyde, Metallsalze und Metalle einwirken, und vergleicht ihr Verhalten mit dem für die Salzsäure an den betreffenden Orten früher beobachteten.

Starke Basen (Kali und Natron) werden vollkommen neutralisiert (§ 136), Carbonate unter Kohlensäureentwickelung zersetzt (§ 163) und Metalloxyde in Bromide, bezw. Jodide verwandelt (§ 138, S. 536). Die letzteren Versuche lassen sich passend in Probiergläsern ausführen. Wendet man konzentrierte Säuren an und bewirkt die Lösung durch Erwärmen, so scheiden sich meist die entstandenen Haloidsalze nach dem Abkühlen in Krystalle aus. Ferner werden verschiedene Metalle (Zink, Eisen etc.) von beiden unter Wasserstoffentwickelung gelöst (§ 148 und 149) und Quecksilber- und Silberlösungen dadurch gefällt. Bromwasserstoff bringt in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls einen weissen, dem Kalomel ähnlichen Niederschlag hervor. Jodwasserstoff erzeugt damit gleichfalls eine weisse Fällung.

Eine Lösung von Silbernitrat giebt mit Bromwasserstoff einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen, und mit Jodwasserstoff einen gelblichen Niederschlag. Durch ihr Verhalten zu Ammoniak unterscheiden sich diese Niederschläge vom Chlorsilber. Während sich letzteres in überschüssigem Ammoniak sehr leicht löst, geschieht dies beim Bromsilber weit schwieriger, und man muß einen viel größeren Überschuss von Ammoniak anwenden, um den Niederschlag wieder zu lösen. Jodsilber endlich ist in Ammoniak fast ganz unlöslich. In unterschwefligsaurem Natron aber sind alle drei Niederschläge leicht löslich. (Anwendung des letzteren Salzes in der Photographie zum Fixieren des Bildes.)

§ 236. Darstellung von Cyangas.

Quecksilbercyanid, eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase (3) mit Kugelvorlage und Gasableitungsrohr; eine Quecksilberwanne.

Der Apparat zur Darstellung des Cyngases ist ähnlich zusammengesetzt, wie der zur Bereitung von Sauerstoff aus Quecksilberoxyd (Fig. 479, S. 335), nur daß man statt der Wasserwanne eine Quecksilberwanne anwendet. Einige Gramm Quecksilbercyanid werden in der Retorte stark erhitzt. Das Quecksilber verdichtet sich im Halse und in der Vorlage, und im Cylinder sammelt sich ein farbloses Gas, vor dessen Einatmung man sich zu hüten hat. Es brennt mit purpurgesäumter Flamme.

ZWEITES KAPITEL.

Hydrüre der Sauerstoffgruppe.

I. Wasser.

§ 237. Volumetrische Zusammensetzung und Kondensationsverhältnisse des Wasserdampfs.

Ein Eudiometerrohr für Wassergas nach A. W. Hofmann (Fig. 834), ein Dampfkessel, ein Induktionsapparat.

Die Kondensation der Gase, welche sich in ungleichen Volumenverhältnissen verbinden, auf zwei Volume im Moment ihrer Verbindung — eine Thatsache, welcher in der modernen Chemie eine grundlegende Bedeutung beigemessen wird — lässt sich am anschaulichsten bei der Bildung des Wassers aus seinen Bestandteilen darthun, wenn man sich dazu des in Figur 834 dargestellten, von A. W. HOFMANN konstruierten Apparats bedient. Ein starkwandiges Eudiometerrohr von 1 m Länge und 10—12 mm Durchmesser mit am oberen Ende eingeschmolzenen Platindrähten ist in seiner oberen Hälfte durch übergeschobene Gummiringe in drei gleiche Teile geteilt und von einem weiteren Glasrohre, welches als Mantel dient, umgeben. Es wird ganz mit Quecksilber gefüllt und verkehrt in einem Quecksilber enthaltenden Cylinder aufgestellt, in welcher Lage man es durch zwei an einem Stativ verschiebbare Klemmen befestigt. Bei der angegebenen Länge des Rohrs bildet sich im oberen Teile ein Vakuum. Nachdem das Quecksilber in der Röhre nach einigen Schwankungen zur Ruhe gekommen ist, leitet man in den ringförmigen Raum zwischen Röhre und Mantel Wasserdampf, was während der ganzen Dauer des Versuchs fortgesetzt wird. Die Ösen der Platindrähte sind schon vorher mit dem Pole eines Induktionsapparats verbunden. Sobald man annehmen zu können glaubt, dass die Röhre von dem Wasserdampfe gehörig durchheizt und die Temperatur eine konstante geworden ist, lasse man mittels eines umgebogenen Glasrohrs aus einem Wasserstoffentwickelungsapparate so viel trockenen Wasserstoff in die Röhre treten, dass das Quecksilber bis zum zweiten Ringe sinkt, und fülle hierauf den Zwischenraum zwischen diesem und dem untersten Ringe mit reinem und trockenem Sauerstoffe. Damit das Gas sich gleich richtig erwärmt und nicht etwa durch nachträgliche Erwärmung sein Volum noch ändert, lasse man die Gase nur langsam in die Röhre eintreten. Anstatt beide Gase isoliert einzuführen, kann man mit Vorteil auch elektrolytisches Knallgas

einleiten, welches man mittels des in Figur 632, S. 478 abgebildeten Apparats entwickelt. Man stellt nun die obere Metallklemme durch Verschieben auf dem Metallstabe des Stativs so, dass der Ring mit dem Stande des Quecksilbers in der Röhre genau gleiche Höhe hat, und schraubt fest. Jetzt lässt man durch Schließung des Induktionsapparats zwischen den Platindrähten elektrische Funken überspringen, wodurch die Verbindung beider Gase erfolgt. Die Explosion vollzieht sich trotz des

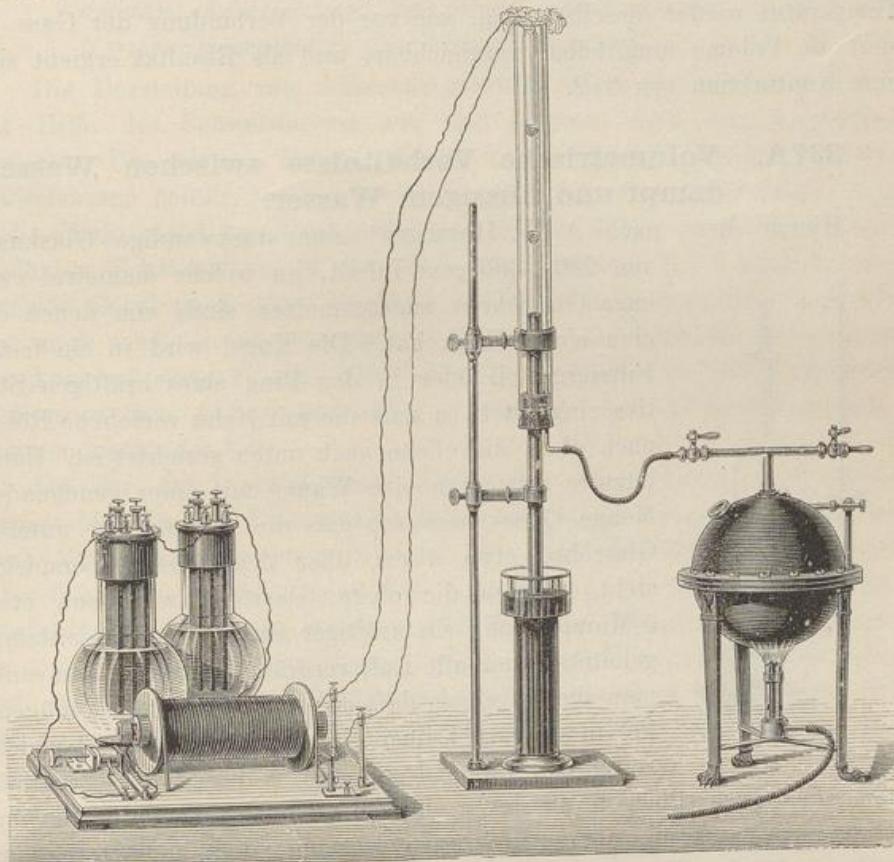


Fig. 834. Synthese des Wasserdampfs.

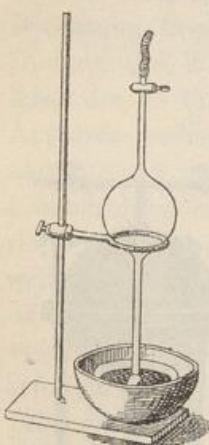
beträchtlichen Gasvolums ohne Gefahr, weil die Gase durch Erwärmung und vermindernden Druck sehr ausgedehnt sind, weshalb sowohl bei der Entzündung keine allzustarke Volumvermehrung, als auch bei der nachfolgenden Kontraktion keine zu grosse Volumverminderung eintritt. In Bezug auf letzteren Punkt wolle man beachten, dass die Röhre tief genug in das Quecksilber eintauchen muss, damit ihre untere Öffnung beim Aufsteigen der Quecksilbersäule nicht etwa frei wird. Der Induktionsapparat bleibt nur einen Moment geschlossen. Nachdem das Quecksilber in der

Röhre zur Ruhe gekommen ist, muß das Niveau desselben wieder auf die ursprüngliche Höhe gebracht werden, welche es vor dem Durchschlagen des elektrischen Funkens besaß. Man schraubt deshalb die untere Klemme am Stativ auf und senkt die Röhre so tief in das Quecksilber der Cylinderwanne ein, bis der obere Rand des Ringes der oberen Klemme (welche zu diesem Zwecke nicht fest geschlossen sein darf) wieder mit dem Quecksilber gleichsteht. Da jetzt der Druck und die Temperatur wieder dieselben sind, wie vor der Verbindung der Gase, so sind die Volume unmittelbar vergleichbar, und als Resultat ergiebt sich eine Kontraktion von 3:2.

§ 237A. Volumetrische Verhältnisse zwischen Wasserdampf und flüssigem Wasser.

Hierzu dient nach A. W. HOFMANN* eine starkwandige Glaskugel von 200—300 ccm Inhalt, an welche diametral zwei enge Glasröhren angeschmolzen sind, von denen die eine einen Hahn hat. Die Kugel wird in ein festes Filtriergestell oder in den Ring eines kräftigen Stativs eingesetzt, so daß die mit Hahn versehene Röhre nach oben, die offene nach unten gerichtet ist. Unter letztere setzt man eine Wanne mit einer genügenden Menge Quecksilber so, daß die Öffnung der unteren Glasröhre etwa 1 cm über dem Quecksilberspiegel steht. Durch die obere Glasröhre wird nun etwa 5 Minuten lang ein kräftiger Strom von Wasserdampf geleitet, damit alle Luft verdrängt werde. Dann senkt man die Kugel, so daß das untere Glasrohr genügend tief in das Quecksilber eintaucht, und schließt gleichzeitig den Dampfstrom ab. Während des Erkaltens steigt das Quecksilber in die Höhe, füllt die Kugel vollständig aus und steigt auch noch im oberen Rohre so weit auf, daß in letzterem nur noch ein kurzer Wasserfaden sichtbar ist.

Fig. 835.



* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 15, S. 2656. — Chem. Centr.-Blatt 1883, S. 361.

II. Schwefelwasserstoff.

§ 238. Darstellung von Schwefelwasserstoff.

Schwefeleisen in erbsengroßen Stücken, staubfrei; gepulvertes Schwefelantimon, Schwefelsäure, Salzsäure. Ein Kipp'scher Apparat, ein Gasentwickelungskolben für Schwefelwasserstoff.

Die Darstellung von Schwefelwasserstoff führt man am bequemsten mit Hilfe des Schwefeleisens aus und benutzt dazu den KIPP'schen Apparat. Die mittlere Kugel wird zu $\frac{1}{3}$ mit erbengroßen Stücken von Schwefeleisen gefüllt, welche durch Absieben vom feineren Pulver befreit sind. Dann gießt man bei geöffnetem Hahne durch die oberste Kugel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 Vol.) oder Salzsäure (1 : 2 Vol.), bis die unterste Kugel ganz damit angefüllt ist, verschließt den Hahn und füllt nun auch noch die obere Kugel zu etwa $\frac{1}{3}$ voll. Über die Behandlung des Apparats vergl. S. 182—184. Alle Versuche mit Schwefelwasserstoff sind unter dem Abzuge auszuführen, nachdem man beide Ventilationsflammen entzündet hat.

Da der aus Schwefeleisen entwickelte Schwefelwasserstoff immer gewisse Mengen von Wasserstoff enthält, so benutzt man in Fällen, wo diese Verunreinigung nachteilig ist, zu seiner Darstellung natürliches Schwefelantimon, welches man fein pulvert, in einer gewöhnlichen Gasentwickelungsflasche mit konzentrierter Salzsäure übergießt und erhitzt. Um die hierbei mit übergehenden Salzsäuredämpfe zurückzuhalten, leitet man das Gas durch eine Waschflasche mit Wasser und, wenn es trocken sein muß, noch durch ein Chlorcalciumrohr oder eine Waschflasche mit Schwefelsäure.

§ 239. Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser.

Man verbindet mehrere WOULFE'sche Flaschen (wie in Figur 583, S. 425) miteinander und mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate und leitet das aus der letzten Flasche austretende Gas mittels eines Kautschukschlauchs direkt in den Ventilationskanal oder in Kalilauge. Die Flaschen dürfen nur zur Hälfte mit Wasser gefüllt sein und werden zeitweilig tüchtig geschüttelt. Man reguliere den Strom so, daß in der Sekunde höchstens vier Blasen hindurch gehen, und erhalte ihn 20 bis 30 Minuten lang im Gange. Das fertige Schwefelwasserstoffwasser wird dann in eine wohl zu verschließende Flasche gefüllt und diese im Dunkeln aufbewahrt.

§ 240. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle.

Kalium, Kupferspäne. Ein Kugelrohr; ein böhmisches Rohr mit Gasleitung- und Gasableitungsrohr. Ein Schwefelwasserstoffapparat.

a) Verbrennung von Kalium in Schwefelwasserstoff. Man bringe ein kleines Stück Kalium in ein Kugelrohr, verbinde dasselbe mit dem Schwefelwasserstoffapparat und erhitze die Kugel, nachdem alle Luft ausgetrieben ist, durch eine kleine Flamme. Das Kalium schmilzt, entzündet sich und verbrennt zu Schwefelkalium, welches man durch Einsenken der Röhre in Wasser löst.

b) Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Kupfer. Ein böhmisches Rohr wird mit Kupferspänen gefüllt, auf zwei Röhrenträger gelegt und nach Einschaltung eines Chlorcalciumrohrs mit einem Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat verbunden. Nachdem die Gasentwicklung in Gang gesetzt und alle Luft aus dem Rohr vertrieben ist (wovon man sich in der bekannten Weise überzeugt), entzündet man das austretende Gas. Die Farbe zeigt die charakteristisch umsäumte Flamme des Schwefelwasserstoffs und scheidet auf einem hineingehaltenen kalten Porzellscherben Schwefel ab. Nun erhitze man durch eine Röhrenheizlampe das Rohr von außen (der Apparat und die Ausführung des Versuchs entsprechen ganz dem in § 21, Fig. 470 durch Wort und Bild erläuterten Erhitzen von Kupfer im Wasserstoffstrom). Sobald das Kupfer in der Röhre heiß genug geworden ist, wirkt es zersetzend auf den Schwefelwasserstoff, verbindet sich mit dem Schwefel zu Kupfersulfür, und die Flamme scheidet nun keinen Schwefel mehr an kalten Flächen aus.

§ 241. Volumetrische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases.

Ein knieförmig umgebogenes, an der einen Seite geschlossenes Gasrohr, eine Quecksilberwanne. Ein Kolben (500 ccm) zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon, eine Waschflasche mit Schwefelsäure.

Die volumetrische Zusammensetzung und die Kondensationsverhältnisse des Schwefelwasserstoffgases lassen sich nicht unmittelbar zur Anschauung bringen, sondern nur auf indirektem Wege darthun. Man benutzt dazu seine Einwirkung auf Metalle und vergleicht das rückständige Gasvolum mit dem ursprünglichen. Zu diesem Zwecke füllt man eine knieförmig gebogene, an der einen Seite geschlossene Glasröhre mit Quecksilber, taucht sie in der Quecksilberwanne unter und füllt sie mit aus Schwefelantimon (§ 238) entwickeltem und wohlgetrocknetem Schwefelwasserstoff bis zu einer gewissen, durch einen übergeschobenen Kaut-

schukring zu markierenden Höhe (Fig. 836), schiebt dann mittels eines Drahts ein Stück Zinn in den Gasraum und erhitzt die Stelle, wo dasselbe liegt, mittels einer untergesetzten Lampe (Fig. 837) bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelwasserstoffs. Das Quecksilber sinkt dabei infolge der Erwärmung des Gases (man tauche das Rohr tief genug in Quecksilber, um ein Austreten des Gases zu verhüten), nimmt aber nach dem Abkühlen sein voriges Volumen wieder ein. Durch Rechnung unter Zuhilfenahme des spez. Gewichts des Schwefelwasserstoffs und des Schwefeldampfs lässt sich die volumetrische Zusammensetzung ableiten, und daraus, daß der Wasserstoff nach der Zersetzung dasselbe Volum einnimmt, wie der Schwefelwasserstoff selbst, ergiebt sich eine Kontraktion von 3 : 2.

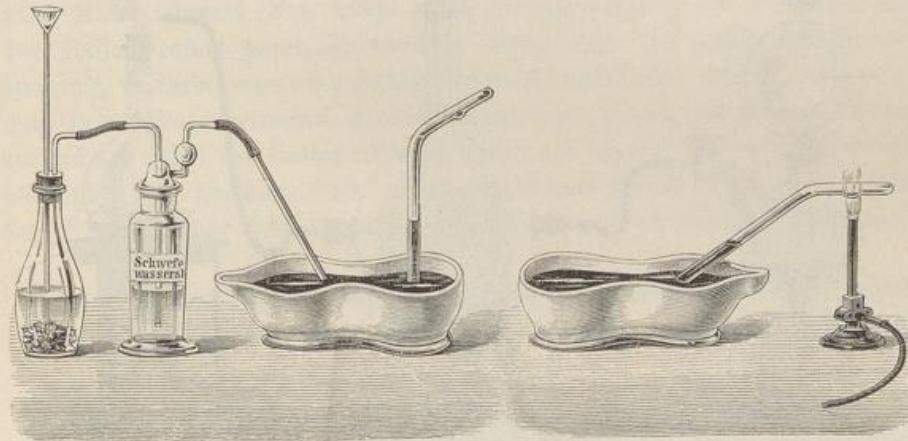


Fig. 836.
Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Zinn.

§ 242. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Sauerstoff und höheren Oxyden.

Schwefelwasserstoffwasser, rote rauchende Salpetersäure; ein kleiner Füscylinder (300 ccm). Bleisuperoxyd. Ein Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat.

Wenn Schwefelwasserstoffwasser längere Zeit in nur zur Hälfte gefüllten Flaschen mit der Luft in Berührung bleibt und zeitweilig aufgeschüttelt wird, so scheidet sich Schwefel ab, was auf eine partielle Reduktion des Wasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft zurückzuführen ist.

Mit roter, rauchender Salpetersäure in Berühring gebracht, entzündet

sich Schwefelwasserstoffgas (A. W. HOFMANN*). Der Versuch kann in folgender Weise ausgeführt werden. Man fülle einen kleinen Fußcylinder (300 ccm), der durch eine aufgeschliffene Glasplatte zu bedecken ist, über warmem Wasser ganz mit reinem Schwefelwasserstoffgas (aus natürlichem Schwefelantimon bereitet [§ 238]) und trage dabei Sorge, daß kein Wasser im Cylinder bleibt. Dann stelle man ihn aufrecht unter den Abzug, erwärme in einem Porzellanlöffel einige Kubikcentimeter roter, rauchender Salpetersäure gelinde, ziehe die Glasplatte von dem Cylinder ab und gieße in demselben Moment die Salpetersäure ein. Das Gas in dem

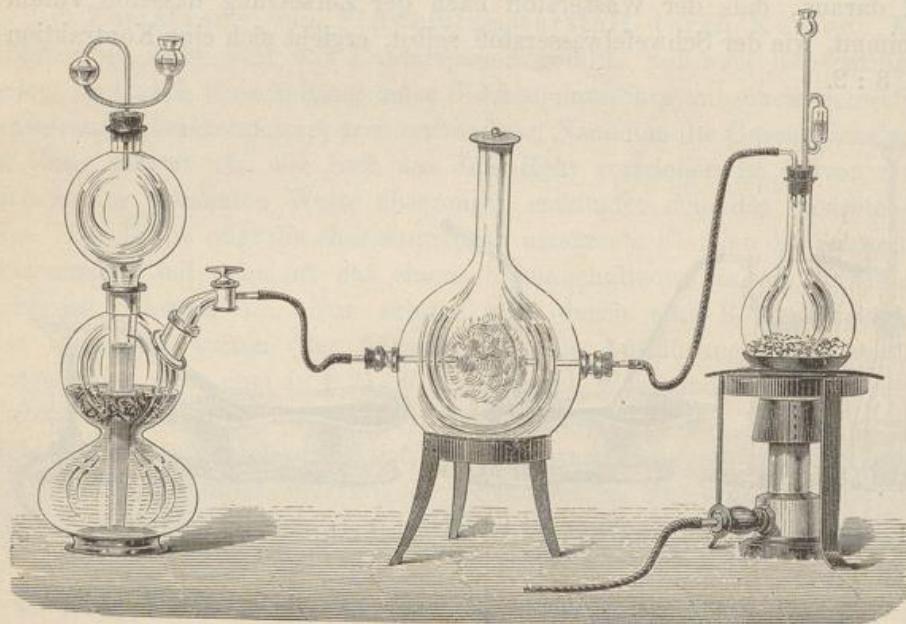


Fig. 838. Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff.

Cylinder entzündet sich, wobei starke rot gefärbte Dämpfe entweichen, während sich die Innenwand mit ausgeschiedenem Schwefel bedeckt. Man stelle sich bei der Ausführung des Versuchs hinter das Seitenfenster des Abzugs (vgl. Fig. 544, S. 390) oder suche sich auf andere Weise gegen das Verspritzen von Salpetersäure zu decken.

Man bringe etwas wohlgetrocknetes Bleisuperoxyd in eine kleine Porzellanschale und leite durch eine Glasröhre Schwefelwasserstoffgas, welches ein Chlorcalciumrohr passiert hat, unmittelbar darauf. Beide Substanzen wirken unter starker Erwärmung aufeinander ein, wodurch sich das ausströmende Gas entzündet.

* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 3, S. 658. — Chem. Centr.-Blatt 1870, S. 513.

§ 243. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu schwefliger Säure.

Ein großer, an zwei Seiten mit Tubulaturen versehener Ballon nebst Untersatz, ein Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat, eine Gasentwickelungsflasche zur Darstellung schwefliger Säure.

Der Ballon wird mit den Gasentwickelungsapparaten in der Weise verbunden, daß man durch weite Glasröhren beide Gase in sein Inneres leiten kann. Man setze zuerst die Entwicklung der schwefligen Säure in Gang und moderiere dieselbe durch sorgfältige Regulierung der Flamme. Dann drehe man den Hahn des Schwefelwasserstoffapparats auf. Sobald beide Gase zusammentreffen, erfüllt sich der Ballon mit dicken Wolken feinpulverigen Schwefels, welcher sich an den Wandungen als eine feuchte, zähe Masse absetzt (Fig. 838). Nach der Beendigung des Versuchs muß der Ballon sofort gereinigt werden, indem man ihn zuerst mit Wasser ausspült, wodurch man eine gelb gefärbte Schwefelmilch erhält; dann stopft man in Stücke zerrissenes, grobes Löschkäppchen hinein, setzt etwas Wasser zu und schwenkt den Ballon allseitig damit aus, worauf man mit Wasser gut nachspült und trocknen läßt. Verabsäumt man die Reinigung, so trocknet der Schwefel sehr fest an und ist dann äußerst schwierig zu beseitigen.

§ 244. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Halogene.

- a) *Derselbe Ballon wie zum vorigen Versuche, ein Schwefelwasserstoff- und ein Chlorentwickelungsapparat.*
- b) *Zwei Fußzylinder, Schwefelwasserstoffwasser, Chlorwasser.*
- c) *Jod, Brom, Schwefelkohlenstoff.*

a) Einwirkung auf Chlor. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, wie Figur 838 zeigt, setzt man den Chlorentwickelungsapparat in Gang und öffnet, sobald sich der Inhalt des Ballons grün gefärbt zeigt, den Hahn des Schwefelwasserstoffapparats. Es treten wiederum gelbe Wolken von ausgeschiedenem Schwefel auf, indem sich der Schwefelwasserstoff mit dem Chlor unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Wenn man den Versuch so leitet, daß immer überschüssiges Chlor vorhanden ist, so bildet sich durch direkte Vereinigung Chlorschwefel, welcher sich am Boden des Ballons als ein rotgelbes Öl ansammelt. Auch hier verabsäume man die sofortige Reinigung nicht.

Die Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff geht auch in wässriger Lösung von statt, nur daß sich hierbei kein Chlorschwefel bilden kann, weil dieser sofort durch das Wasser zersetzt werden würde. Man kann dies auf zweierlei Weise zeigen: entweder durch Einleiten von Chlorgas in Schwefelwasserstoffwasser (Fig. 839) oder durch Einleiten von

Schwefelwasserstoffgas in Chlorwasser (Fig. 840). In beiden Fällen trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchig.

b) Einwirkung auf Brom. Löst man Brom in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so verschwindet die rote Färbung der Lösung rasch unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Bromwasserstoffsäure, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Reaktion verläuft ganz

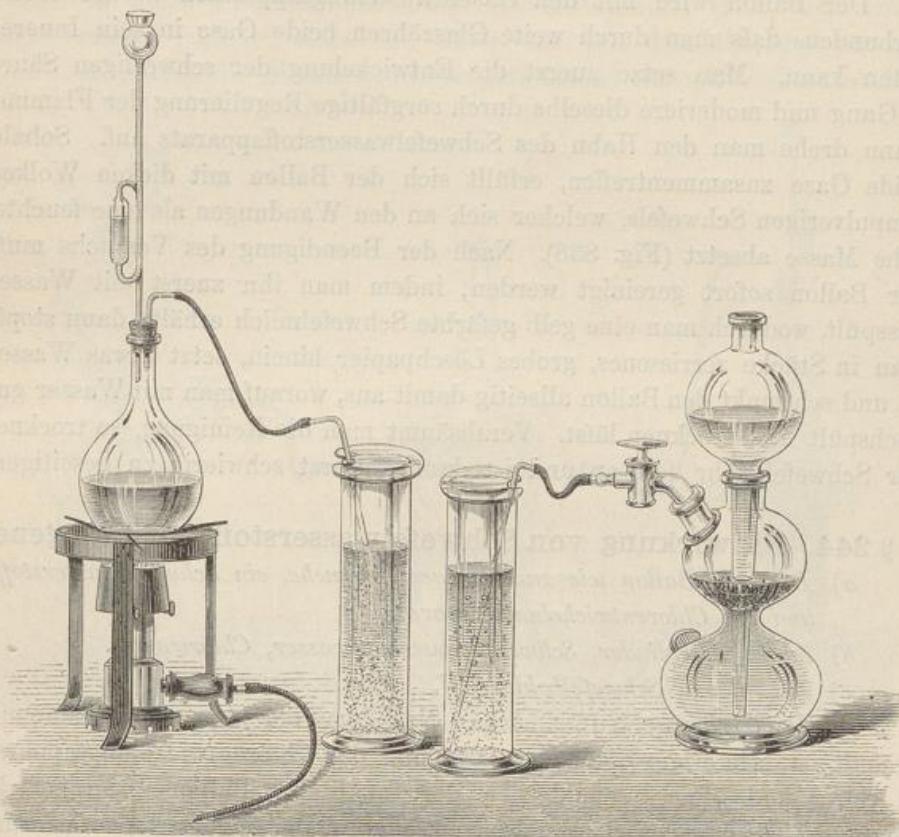


Fig. 839. Einwirkung von Chlorgas auf
Schwefelwasserstoffwasser.

Fig. 840. Einwirkung von Schwefelwasser-
stoffgas auf Chlorwasser.

glatt und kann als eine Methode zur bequemen Darstellung von Bromwasserstoffsäure dienen, welche man durch Zusatz von neuen Mengen Brom unter fort dauernder Wasserstoffentwickelung in immer konzentrierterem Zustand erhält. Der Schwefel ballt sich hierbei nach einiger Zeit zu einer weichen, zähen Masse zusammen. Nach Beendigung der Einwirkung gießt man die Lösung in einen Kolben, verbindet denselben mit einem Kühlapparat und destilliert die wässrige Säure über, welche man als farblose Flüssigkeit erhält (vgl. S. 710).

c) Einwirkung auf Jod. Diese verläuft ganz in derselben Weise wie die auf Brom. Die Entfärbung der dunkelbraunen Flüssigkeit geht, sobald überschüssiger Schwefelwasserstoff vorhanden ist, mit großer Präzision von statthaft und ist auch in der Ferne deutlich wahrnehmbar, noch schärfer, wenn man etwas Stärkelösung zusetzt. Nach einem Vorschlag von C. WINKLER* soll man das Jod in Schwefelkohlenstoff lösen und Wasser darauf gießen. Die Reaktion geht dann innerhalb der Schwefelkohlenstofflösung von statthaft, und der ausgeschiedene Schwefel bleibt ebenfalls gelöst, während die Jodwasserstoffsäure von dem Wasser aufgenommen wird. Die Menge des Schwefelkohlenstoffs muss ausreichend sein, um allen Schwefel gelöst zu halten. Die Menge des Wassers wird man größer oder kleiner zu nehmen haben, je nachdem man eine schwächere oder stärkere Säure zu erzielen wünscht. Das Gefäß, in welchem sich die Reaktion vollzieht, kühlte man durch Einsetzen in kaltes Wasser ab. Wenn die violette Farbe der Schwefelkohlenstofflösung in eine rein gelbe übergegangen ist, so unterbricht man den Gasstrom, trennt beide Flüssigkeiten durch einen Scheidetrichter, erhitzt die wässrige Lösung zuerst in einer Porzellanschale zum Sieden, um den aufgenommenen Schwefelkohlenstoff zu verjagen, und destilliert die Säure dann aus einem Kolben.

§ 245. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallsalzlösungen.

Lösungen von Alaun, Chromchlorid, Kaliumdichromat, Eisenchlorid, Ferrosulfat, Manganosulfat, Kaliumpermanganat, Nickel- und Kobalt-nitrat, Zinksulfat, essigsarem Manganoxydul, Zinnchlorür, Zinn-chlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Quecksilber-nitrat, Kupfersulfat, Kadmiumsulfat, arseniger Säure und Brechwein-stein. Ein Schwefelwasserstoffapparat, mehrere Kelchgläser. —

Flaschenapparat (Fig. 841).

Das äußerst charakteristische Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallsalzlösungen lässt sich am passendsten beim Unterrichte gleich in der Weise demonstrieren, wie es in der analytischen Chemie zur Trennung der verschiedenen Metallgruppen benutzt wird.

a) Schwermetalle, welche aus saurer Lösung nicht, wohl aber aus alkalischer oder neutraler Lösung gefällt werden (Metalle der Eisengruppe). Die Oxydsalze des Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels, sowie die Salze des Aluminiums, Chromoxyds und Uranoxyds, und ebenso die entsprechenden Haloidverbindungen erleiden, wenn sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert sind, durch Schwefel-

* *Chem. Centr.-Blatt* 1868, S. 816.

wasserstoff keine Veränderung: sie bleiben gelöst, und der Schwefelwasserstoff geht unverändert durch. Man stelle eine Reihe Kelchgläser nebeneinander, fülle sie mit stark verdünnten Lösungen von Alaun, Chromchlorid* oder Chromsulfat, Zinksulfat, Kobalt- und Nickelsulfat, Urannitrat, füge zu jeder einige Kubikcentimeter reiner Salzsäure hinzu und leite der Reihe nach Schwefelwasserstoff ein, indem man das Gasableitungsrohr des KIPP'schen Apparats einsenkt. Das Gas geht unverändert durch, und auch die Metallsalzlösungen zeigen keinerlei Veränderung.

Dagegen werden einige höhere Oxyde dieser Gruppe reduziert: Eisenoxyd (-chlorid), Chromsäure und Übermangansäure. Man gießt einige Kubikcentimeter dieser Lösungen in drei nebeneinander stehende Kelchgläser, verdünne sie mit Wasser, setze Salzsäure hinzu und leite Schwefelwasserstoff ein. Die gelbe Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung

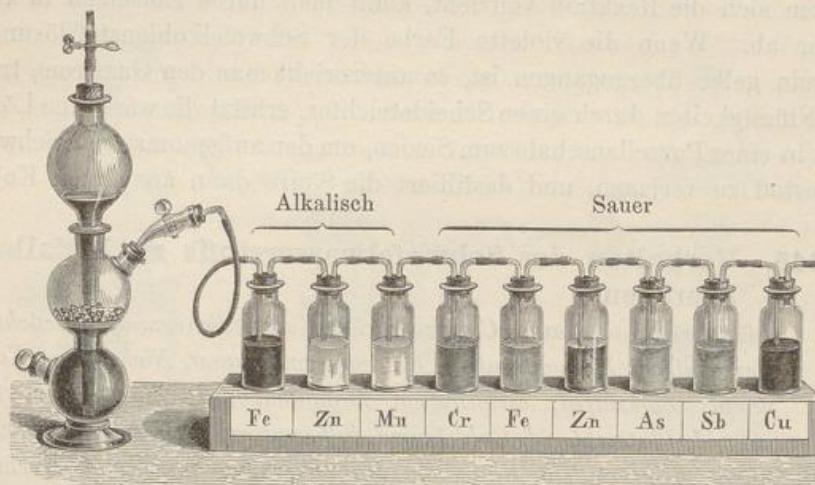


Fig. 841. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salzlösungen.

wird blaßgrünlich (Eisenchlorür), die rote der Chromsäure grasgrün (Chromchlorid) und die dunkelrotviolette der Übermangansäure farblos (Manganchlorür). In allen drei Fällen scheidet sich Schwefel ab, welcher die Flüssigkeit trübt.

Versetzt man die sämtlichen Lösungen, während sie noch mit Schwefelwasserstoff gesättigt sind, mit Ammoniak, so entsteht in allen ein Niederschlag, und zwar besteht derselbe in der Alaun- und Chromchloridlösung

* Das pfirsichblütrote krystallisierte Chromchlorid wird in Wasser verteilt und gelinde erwärmt. Es löst sich nicht. Dann setzt man eine Messerspitze voll Zinkstaub hinzu, worauf unter Grünfärbung der Flüssigkeit rasch Lösung eintritt. Chromchlorid wird nämlich löslich, wenn in dem Wasser eine ganz geringe Menge Chromchlorür enthalten ist (s. oben S. 676).

aus den Oxyden, in den übrigen aus den Sulfiden der betreffenden Metalle. Auf die Farbenunterschiede ist hierbei aufmerksam zu machen. Soll der Zinkniederschlag rein weiss, und der Manganniederschlag rein fleischrot sein, so müssen beide Salze frei von jeder Spur Eisen sein.

b) Schwermetalle (und Metalloide), welche aus saurer Lösung als Sulfide gefällt werden. Man bereitet in einer Reihe nebeneinander stehender Kelchgläser verdünnte Lösungen von Bleinitrat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Kupfersulfat, Kadmiumsulfat, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, arseniger Säure (durch Kochen mit Salzsäure) und Brechweinstein, versetzt eine jede der Lösungen mit einigen Kubikcentimetern reiner Salzsäure, leitet der Reihe nach Schwefelwasserstoff ein und beobachtet die Färbung der Niederschläge. Um die Farben der hellgefärbbten Niederschläge (Zinnchlorid, arsenige Säure und Brechweinstein) nicht zu verunreinigen, wende man für die entsprechenden Lösungen besondere Glasröhren an, die man in das Kautschukrohr des Entwickelungsapparats einschiebt.

Sämtliche unter a) und b) beschriebenen Versuche lassen sich, wenn die Lösungen vorher präpariert sind, sehr bequem im Laufe einer Unterrichtsstunde ausführen. Um von dem Geruch des Gases nicht belästigt zu werden wärmt man schon einige Zeit vorher beide Ventilationsröhren des Abzugs gehörig an. Einige der charakteristischsten dieser Reaktionen lassen sich nun sehr anschaulich noch einmal nebeneinander in folgender Weise durch das Experiment vorführen. Neun kleine weithalsige Fläschchen (sogenannte Opoldokgläser) werden durch Gaseinleitungs- und Gasableitungsröhren in der Weise miteinander verbunden, wie es die Figur 841 zeigt, nachdem man zuvor in jedes einige Kubikcentimeter der folgenden Lösungen hineingegossen hat: 1. eine stark mit Eisenoxydhydrat versetzte Lösung von Eisenchlorid; 2. eine mit überschüssigem Chlor oder Ammoniak versetzte Lösung von reinem Zinkvitriol; 3. eine neutrale mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte Lösung von reinem Manganchlorür oder schwefelsaurem Manganoxydul; 4. eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat; 5. eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von Eisenchlorid; 6. eine mit überschüssiger Schwefel- oder Salzsäure versetzte Lösung von Zinkvitriol; 7. eine saure Lösung von arseniger Säure; 8. eine saure Lösung von Brechweinstein; 9. eine saure Lösung von Kupfervitriol. Nachdem alle Stöpsel dicht verschlossen sind, setzt man den Schwefelwasserstoffapparat in Thätigkeit. Um den Flüssigkeitsdruck zu überwinden, wird es in der Regel nötig sein, die obere Öffnung des Schwefelwasserstoffapparats zu verschließen, nachdem die Säure in der mittleren Kugel fast ganz hinausgedrückt ist; besser aber dürfte es sein, ein Sicherheitsrohr aufzusetzen und etwas

Quecksilber hineinzugießen. Die Füllung beginnt in der ersten Flasche und schreitet dann von Flasche zu Flasche weiter fort; dabei entsteht in jeder (mit Ausnahme der 6.) ein anders gefärbter Niederschlag, und zwar ist derselbe in 1. schwarz, 2. weiß, 3. fleischrot, 4. hellgelb (Schwefel), 5. hellgelb (Schwefel), 7. gelb, 8. orange, 9. schwarz.

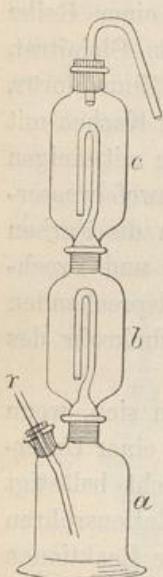


Fig. 842.

Statt dieses Flaschenapparats kann man sich auch eines von FRUMI* angegebenen Apparats bedienen, um die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die verschiedenen Metallsalze zu zeigen. Dieser Apparat ist in Figur 842 abgebildet. Er ist circa 30 cm hoch und besteht aus sechs Gefäßen, von denen in der Figur nur drei *a*, *b*, *c* gezeichnet sind. Das obere Ableitungsrohr wird mit dem unteren Zuleitungsrohr eines zweiten analogen Apparats verbunden. Die Röhre *r* führt zum Schwefelwasserstofferzeuger. In die einzelnen Flaschen sollen die verschiedenen Metallsalzlösungen kommen und werden, wie oben beschrieben, gefällt.

c) Leichtmetalle. Die Salze der Leichtmetalle (Kalium-, Calcium- und Magnesiumgruppe) geben weder in saurer, noch in alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, sie bleiben überhaupt (mit Ausnahme der alkalischen Carbonate) vollkommen unverändert. Die freien Alkalien dagegen absorbieren den Schwefelwasserstoff lebhaft unter Bildung von Sulfiden.

Leitet man konzentrierte Kali- oder Natronlauge Schwefelwasserstoffgas ein, so wird dasselbe vollständig verschluckt, keine Blase gelangt bis zur Oberfläche, und erst, nachdem die Lösung vollständig gesättigt ist, geht das Gas unverändert durch. Die Flüssigkeit ist nun eine Lösung von Kalium- bzw. Natriumhydrosulfid. Vermischt man sie mit dem gleichen Volum Kali-, bzw. Natronlauge, so erhält man Lösungen von Kalium-, bzw. Natriumsulfid. (Einfachschwefelkalium, Einfachschwefelnatrium.) Alle riechen stark nach Schwefelwasserstoff und zersetzen sich an der Luft unter Absorption von Kohlensäure und Sauerstoff.

Auch Ammoniakflüssigkeit absorbiert den Schwefelwasserstoff und bildet damit eine klare, sehr stark und übelriechende Flüssigkeit, welche, wenn sie mit Schwefelwasserstoff ganz gesättigt ist, Ammoniumhydrosulfid enthält. Setzt man ihr ein gleiches Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu, so ist sie eine Lösung von Einfachschwefelammonium.

Die Lösungen der alkalischen Sulfide werden durch Säuren, selbst durch schwache, leicht zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasser-

* *Chemiker-Zeitung*, Bd. 22, S. 376. — *Chem. Centr.-Blatt* 1898, II, S. 2.

stoff. Sie erleiden mit den neutralen Metallsalzlösungen der Eisengruppe eine Wechselzersetzung unter Abscheidung von Schwermetallsulfiden; deshalb finden sie, besonders das Schwefelammonium, in der analytischen Chemie Verwendung. Versetzt man in einem Probiergläschen eine neutrale Lösung von Eisensulfat, Mangansulfat oder Zinksulfat mit einigen Tropfen Schwefelammonium, so entsteht sogleich ein Niederschlag, im ersten Falle ein schwarzer, im zweiten ein fleischroter, im dritten ein weißer. Ferner bilden die alkalischen Sulfide mit gewissen Metallsulfiden (Zinn, Gold, Platin), sowie mit Schwefelarsen und Schwefelantimon lösliche Doppelverbindungen und lassen sich aus diesem Grunde zur Trennung der in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschläge benutzen. Erzeugt man in einem Probiergläschen durch Versetzen einer etwas angesäuerten Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoffwasser einen Niederschlag, setzt dann überschüssiges Schwefelammonium hinzu und schüttelt, so löst sich der Niederschlag darin wieder auf. Ebenso verhalten sich die anderen oben genannten Sulfide. Wird dagegen eine Metallsalzlösung der Bleigruppe (Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer, Cadmium) ebenso behandelt, so bleibt der Niederschlag ungelöst.

DRITTES KAPITEL.

Hydrüre der Stickstoffgruppe.

I. Ammoniak und Ammonium.

Die Darstellung des Ammoniaks aus Ammoniaksalzen durch Einwirkung stärkerer Basen ist bereits früher (§ 160, S. 569) besprochen und durch Versuche erläutert. An diesem Orte wird es sich darum handeln, seine Bildung, seine Zersetzung und seine volumetrische Zusammensetzung, sowie seine Natur zu demonstrieren.

§ 246. Bildungsweisen des Ammoniaks.

- a) Ein Wasserstoffentwickelungsapparat, ein Gasentwickelungskolben zur Darstellung von Stickoxyd, eine kleine dreihalsige Flasche, ein Kugelrohr.
- b) Kalilauge und festes Kaliumhydrat, Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Ammoniumnitrat, Zink- und Eisenstaub. Fein geschnittene Horn- oder Lederspäne.

Von den mancherlei Entstehungsweisen des Ammoniaks können hier nur die aus den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und aus organischen, stickstoffhaltigen Körpern in Betracht kommen.

a) Aus Stickoxyd und freiem Wasserstoff. Beide Gase wirken nicht direkt aufeinander ein, wohl aber, wenn sie mit gewissen (sogen. Kontakt-) Substanzen in Berührung kommen. Es bildet sich dann Ammoniak und Wasser. Diese Vereinigung bewirken: Platinschwamm, Eisenoxyd, gepulverter Bimsstein, und schwächer auch Zinkoxyd, Zinn-

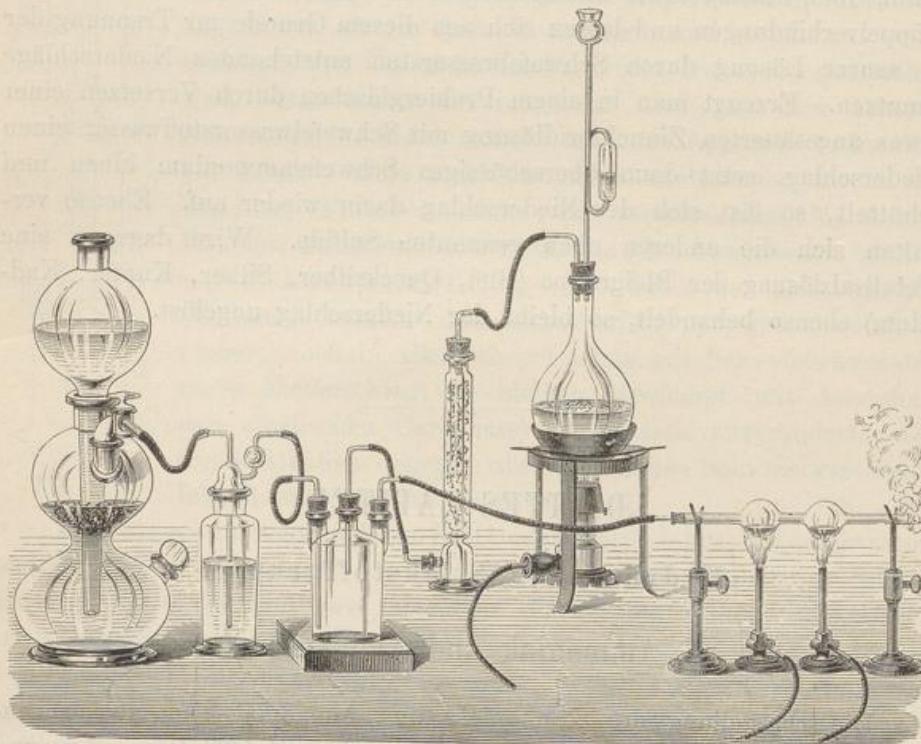


Fig. 843. Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff.

oxyd und Kupferoxyd. Die Reaktion lässt sich durch den in Figur 843 abgebildeten Apparat bewirken. Die Mischung der Gase erfolgt in einer kleinen dreihalsigen Flasche, in welche man durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr Wasserstoff und durch ein zweites, weniger tief endigendes Rohr Stickoxydgas einleitet, während ein in der dritten Öffnung steckendes Glasrohr das Gasgemenge einem Kugelrohr zuführt, dessen Kugeln man zur Hälfte mit gepulvertem Eisenoxyd gefüllt hat. Man treibt zuerst durch Öffnen des Hahns im Wasserstoffentwickelungsapparate alle Luft aus der Flasche und dem Rohr, schließt dann den Hahn und setzt durch

Eingießen von Salpetersäure in die Gasentwickelungsflasche die Stickoxyd-entwicklung in Gang. Während dies geschieht, schiebe man über das freie Ende der Kugelröhre einen Kautschukschlauch und leite das zuerst rotgefärbte Gasgemenge in den Ventilationskanal. Sobald alle Färbung in der Gasentwickelungs-, sowie in der Mischflasche verschwunden ist, lasse man durch Öffnen des Hahns von neuem Wasserstoff zutreten, ziehe den Kautschukschlauch von der Kugelröhre ab und erhitze die Kugeln mäsig. Das Eisenoxyd gerät bald ins Glühen, und aus dem offenen Ende der Röhre sieht man reichliche Mengen Dämpfe austreten, welche ein Gemenge von Wasserdampf und Ammoniak sind. Die Anwesenheit des letzteren erkennt man durch Bläbung vorgehaltener Streifen roten Lackmuspapiers. Da bei dieser Reaktion 5 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. Stickoxyd einwirken, so muss der Strom des Wasserstoffs beträchtlich stärker als der des Stickoxyds sein, was man durch Beobachtung der die Waschflasche passierenden Gase beurteilt und danach reguliert.

b) Aus Salpeter-, bzw. salpetriger Säure und nascierendem Wasserstoff. Trifft Wasserstoff im Entstehungszustande in saurer Lösung mit Salpetersäure oder salpetriger Säure zusammen, so bildet sich unter mancherlei Umständen Ammoniak, z. B. bei der Zersetzung verdünnter Salpetersäure durch Zinn, Zink, Kadmium und Eisen; es bleibt dann in der Flüssigkeit gebunden, und seine Entstehung kann nicht direkt beobachtet werden. Aus alkalischer (und neutraler) Lösung dagegen entwickelt es sich unter gleichen Bedingungen frei und entweicht als Gas. Setzt man zu mäsig konzentrierter Kalilauge in einem Becherglase etwas Zinkstaub und erwärmt gelinde, so tritt Wasserstoffentwicklung ein (§ 151). Fügt man jetzt eine Lösung von salpetersaurem Kalium oder auch freie Salpetersäure hinzu (in welchem Falle die Flüssigkeit aber immer noch stark alkalisch bleiben muss), so tritt an Stelle des Wasserstoffs Ammoniak auf, was man durch Überhalten einer mit Salzsäure ausgeschwenkten Glocke, an deren Innenwand einige Streifen rotes Lackmuspapier geklebt sind, erkennt, indem sich die Glocke mit dickem Salmiakrauch erfüllt und die Lackmusstreifen sich bläuen. Die Reaktion lässt sich beträchtlich beschleunigen, wenn man außer dem Zinkstaub noch Eisenstaub hinzusetzt, welche beide mit der Kalilauge zusammen ein galvanisches Element bilden, bei dem der Strom von Zink, als von dem angegriffenen Teil durch das Kali zum Eisen geht und sich so innerhalb der Flüssigkeit ausgleicht. — Die Ammoniakentwicklung tritt auch ein, wenn man unter gleichen Bedingungen statt des Kaliumnitrats Kaliumnitrit der Lösung zusetzt.

Eine Lösung von Ammoniumnitrat wird durch Zinkstaub direkt unter starker Ammoniakentwicklung zersetzt. Dieses Salz bringt bekanntlich

(§ 146), wenn es in Wasser gelöst wird, eine beträchtliche Abkühlung hervor (von $+15^{\circ}$ bis -5 oder 6°). Versetzt man nun die Lösung, sobald dieser Kältegrad eingetreten ist, mit einer dem angewandten Salz gleichen Quantität Zinkstaub, so kommt das Ganze in wenig Augenblicken ins heftigste Sieden, wobei, sobald man den Versuch in einem Glaskolben oder Becherglase anstellen wollte, diese Gefäße wegen der so plötzlich eintretenden Temperaturveränderung unfehlbar zertrümmert werden würden, weshalb es ratsam erscheint, diesen interessanten Versuch in einem metallenen Gefäße anzustellen (R. BÖTTGER*).

Wendet man das Ammoniumnitrat in festem Zustande an, so kann die Temperaturerhöhung noch weiter gesteigert werden. Man breite auf einer Metallplatte eine 1 mm dicke Schicht eines Gemisches aus 8 Teilen Ammoniumnitrat und 1 Teil Salmiak und darüber eine gleich dicke Schicht von Zinkstaub aus. Bringt man jetzt einen einzigen Tropfen Wasser darauf, so wird die Reaktion zwischen den Substanzen eingeleitet und die dabei entstehende Wärme ist so groß, dass sich das Zink entzündet (BÖTTGER**).

Auch auf trockenem Wege wird die Salpetersäure durch nascierenden Wasserstoff in Ammoniak verwandelt. Schmilzt man festes Kaliumhydrat in einem Probierröhrchen mit Eisenstaub, so entwickelt sich Wasserstoff. Wendet man aber ein Gemenge von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Kaliumhydrat mit der 20fachen Menge Eisenstaub an und bringt dasselbe zum Schmelzen, so entwickeln sich neben Wasserstoff auch reichliche Quantitäten von Ammoniak, am Geruche und durch Lackmus zu erkennen.

c) Aus stickstoffhaltigen Substanzen. Man menge eine kleine Quantität fein zerschnittener Horn- oder Lederschnitzel mit einer überschüssigen Menge trockenem Natronkalk und erhitze das Gemenge in einem Probiergläschen aus schwer schmelzbarem Glase stark. Das Auftreten von Ammoniak lässt sich dann durch Überhalten eines mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstabs nachweisen. (Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak nach VARRENTRAPP und WILL.)

Auf das Auftreten von Ammoniak unter den Fäulnisprodukten stickstoffhaltiger Körper dürfte hier hinzuweisen sein.

* Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1876—1877, S. 21. — Chem. Centr.-Blatt 1878, S. 560.

** Tagebl. d. 51. Naturforscher-Vers. zu Cassel 1878, S. 46. — Chem. Centr.-Blatt 1878, S. 786.

§ 247. Zersetzung und volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

- a) Ein Glaskolben zur Entwickelung von Ammoniakgas aus Ammoniakflüssigkeit, ein mit trockenem Kalk und Kalistücken gefülltes Trockenrohr, ein Kugelrohr. Kalium.
- b) Ein Apparat zur Elektrolyse der Ammoniakflüssigkeit.
- c) Ein U-Rohr mit Stativ (wie Fig. 845) mit dicht unter dem Hahne eingeschmolzenen Platindrähten.
- d) Ein langes Glasrohr mit Hahnpipette zur Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor (Fig. 846).

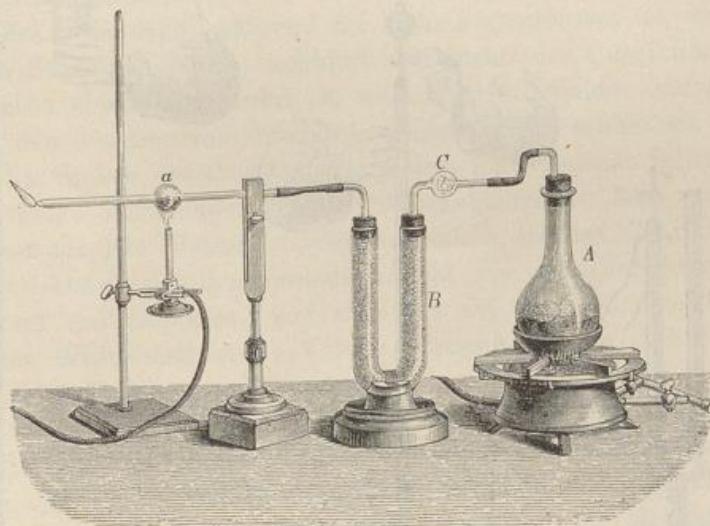


Fig. 844. Zersetzung von Ammoniak durch Kalium.

a) Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium. Man bringe ein kleines Stückchen Kalium in ein Kugelrohr, verbinde dasselbe mit einem mit Kalk und Kali gefüllten Trockenrohr und dieses mit einer zur Entwicklung von Ammoniakgas aus wässrigem Ammoniak hergerichteten Flasche (Fig. 844), setze durch Erwärmen der Flüssigkeit die Ammoniakentwicklung in Gang, so daß das Gas in mäßigem Strome die Röhre passiert, und bringe dann das Kalium im Kugelrohr zum Schmelzen. Dasselbe überzieht sich bald mit einer braungrünen Kruste, und anstatt des Ammoniakgases tritt freier Wasserstoff aus, den man entzünden kann. Die im Rohre verbleibende stickstoffhaltige Verbindung des Kaliums zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter heftiger Reaktion (A. W. HOFMANN).

b) Zersetzung der Ammoniakflüssigkeit durch Elektrolyse. Füllt man den zweischenkligen Zersetzungssapparat, der zur Zersetzung der Salzsäure benutzt worden ist (Fig. 636, S. 479), mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz, welche man mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums stärkster Ammoniakflüssigkeit vermischt hat, und leitet nun den Strom einer kräftigen galvanischen Batterie hindurch, so zersetzt sich das Ammoniak in seine beiden Bestandteile: am negativen Pole entwickelt sich Wasserstoff, am positiven Stickstoff, und zwar im Verhältnisse von 1 Vol. N : 3 Vol. H.

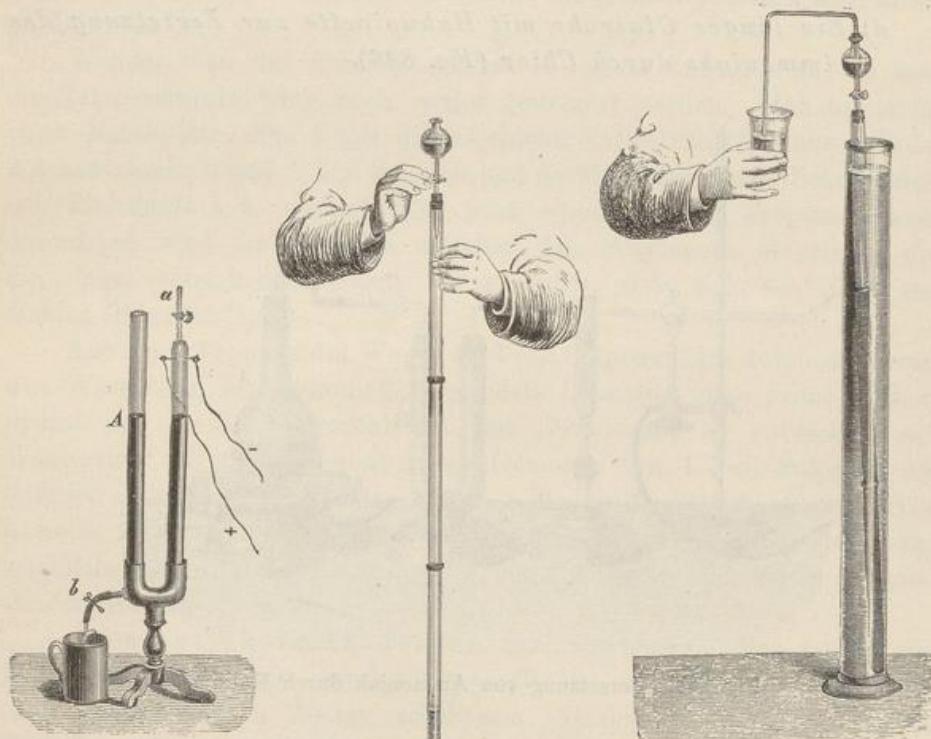


Fig. 845.

Fig. 846.

Volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

Fig. 847.

Wegen der ungleichen Löslichkeit der beiden Gase in Wasser ist es auch hier nötig (wie bei der Salzsäure a. a. O. ausgeführt wurde), den Strom zuerst bei geöffneten Hähnen etwa eine halbe Stunde lang durchgehen zu lassen und dann erst zu schließen (A. W. HOFMANN).

c) Zersetzung des Ammoniakgases durch den elektrischen Funken. Läßt man eine längere Zeit starke elektrische Funken durch trockenes Ammoniakgas schlagen, so zerfällt es in Wasserstoff und Stickstoff unter Verdoppelung des Volums. Man benutzt zur Ausführung dieses Versuchs den in Figur 845 abgebildeten Apparat. Derselbe ist dem zur

Zersetzung des Salzsäuregases durch Natriumamalgam ähnlich, ist aber dicht unter dem Röhrenende des in einen Hahn endigenden Schenkels von zwei einander gegenüberstehenden eingeschmolzenen Platindrähten durchbohrt, welche mit den Poldrähten eines kräftigen Funkeninduktors verbunden werden können. Man fülle bei geöffnetem Hahne Quecksilber ein, bis dieses den Hahn erreicht hat, schließe letzteren und lasse das Quecksilber aus dem offenen Schenkel auslaufen. Nun verbinde man das Rohr *a* des Hahns mittels eines Kautschukschlauchs mit dem Trockenrohre *B* des in Figur 844 dargestellten Ammoniakentwickelungsapparats, während man den Hahn *b* geöffnet lässt. Sobald das Rohr etwa zu $\frac{1}{3}$ mit Ammoniakgas gefüllt ist, verschließt man beide Hähne, beseitigt den Ammoniakentwickelungsapparat, stellt durch Nachgießen von Quecksilber in den offenen Schenkel, während der Hahn *b* geschlossen ist, das Niveau in beiden Schenkeln gleich, markiert den Stand des Quecksilbers durch Überschieben eines Kautschukrings, schließt den Induktor und lässt eine Zeitlang den Funkenstrom hindurch gehen. Man beobachtet nun ein allmähliches Sinken des Quecksilbers in dem geschlossenen Schenkel und, nachdem keine Volumänderung mehr wahrnehmbar ist, lässt man so viel Quecksilber aus dem offenen Schenkel ausfließen, bis das Niveau wiederum gleich ist. Durch den Augenschein ergibt sich eine Vergrößerung des Volums auf das Doppelte, und das Gas ist jetzt ein Gemenge von 3 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Stickstoff, welche vorher im Ammoniak auf 2 Volume kondensiert waren.

d) Demonstration der volumetrischen Zusammensetzung des Ammoniaks durch Zersetzung mittels Chlor. Chlor und Ammoniak zersetzen sich unter Bildung von freiem Stickstoff und Chlorammonium nach der Formel $4\text{H}_3\text{N} + 3\text{Cl} = 3\text{H}_4\text{NCl} + \text{N}$. 3 Vol. Chlor geben demnach 1 Vol. Stickstoff.

Diese Reaktion hat A. W. HOFMANN benutzt, um auf indirektem Wege die volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks zu demonstrieren. Eine Glasröhre von 1—1,5 m Länge, welche an dem einen Ende zugeschmolzen ist, wird über lauwarmem Wasser in der pneumatischen Wanne mit Chlor gefüllt, wobei man Sorge trage, daß kein Wasser in der Röhre zurückbleibe. Sie wird dann mit dem Daumen verschlossen, aus der Wanne gehoben, umgekehrt und rasch mit einem Korke verschlossen, in dessen Durchbohrung eine Hahnpipette steckt, deren Kugel ganz mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist. Man lässt nun, indem man die Röhre, wie Figur 846 zeigt, mit der Hand fast, durch vorsichtiges Öffnen des Hahns Ammoniak in kleinen Tröpfchen einfliessen, wobei sich, sobald die Tropfen mit dem Chlor in Berührung kommen, eine kleine grünliche Flamme zeigt, während sich das Rohr mit dicken weissen Wolken füllt. Das Nachfliessen des

Ammoniaks muß so lange fortdauern, bis alles Chlor verbraucht ist, d. h. sich auf Kosten des Ammoniaks in Salzsäure verwandelt hat. Da eine Volumverminderung des Gases in der Röhre die Folge der Reaktion ist, so sorge man, wenn nötig, durch Nachfüllen von Ammoniak in die Pipette dafür, daß keine Luft durch den Hahn eindringe. Zuletzt läßt man noch etwas überschüssiges Ammoniak nachfliesen und schließt den Hahn. Um nun das Volum des rückständigen Gases mit dem des Chlors zu vergleichen, muß jenes sowohl von den überschüssigen Ammoniakdämpfen befreit, als auch auf die mittleren Druck- und Temperaturverhältnisse zurückgeführt werden. Man stelle deshalb die Röhre in einen hohen, mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder, verbinde die Pipette mittels eines durchbohrten Korks mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohre, lasse dasselbe in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Becherglas eintauchen und öffne den Hahn (Fig. 847). Die Schwefelsäure wird durch den Luftdruck in die Röhre getrieben, neutralisiert das überschüssige Ammoniak und beseitigt dadurch zugleich die Dämpfe desselben. Nachdem das Einströmen der Säure aufgehört und der innere Druck sich mit dem äußeren ins Gleichgewicht gesetzt hat, verschließt man den Hahn und findet nun, daß das Volum des rückständigen Stickstoffs genau $\frac{1}{3}$ von dem des angewendeten Chlors beträgt (A. W. HOFMANN).

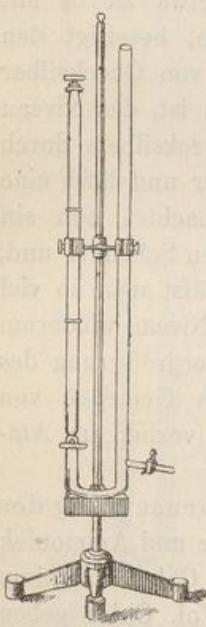


Fig. 848.
Ammoniakrohr
nach A.W.HOFMANN.

festbinden kann, verschließbar und unterhalb in der Nähe des Buges mit einem Glashahn versehen. Der andere Schenkel ist offen. Das Ganze wird durch ein festes Stativ gehalten. Der Raum zwischen Stöpsel und Hahn, welcher durch zwei übergeschobene Kautschukringe in drei gleiche Teile geteilt ist, wird nun zunächst mit Chlor gefüllt. Nachdem alle Luft verdrängt ist, schließt man sowohl Stöpsel als Scheidehahn, entfernt durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser aus dem offenen Schenkel alles Chlor und gießt Ammoniakflüssigkeit hinein, welche mit

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

Lackmustinktur blau gefärbt ist. Durch Neigen des Apparats entfernt man die Luftblase, die unter dem Scheidehahn zurückgeblieben ist, öffnet nach Aufrechtstellung des Rohrs den Scheidehahn, lässt höchstens 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eintreten, verschließt abermals, lässt das übrige Ammoniak durch den Hahn im offenen Schenkel ablaufen und schüttelt die Röhre 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Dann gießt man in den offenen Schenkel verdünnte Schwefelsäure (1 : 20), entfernt wiederum die Luftblase unter dem Scheidehahn durch Neigen des Rohrs und lässt die Säure durch Öffnen des Hahns zu dem Ammoniak treten, welches sich rötet. Nach Einstellung auf gleiches Niveau und Öffnen des Ablaufhahns, bzw. Nachgießen von Säure, ergibt sich, dass im Rohre statt 3 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff vorhanden ist.

Während durch die Einwirkung von Chlor auf Ammoniakgas die volumetrische Zusammensetzung des letzteren nur auf indirektem Wege dargethan werden kann, lässt sich der direkte Beweis der volumetrischen Beziehungen zwischen Ammoniakgas und dem darin enthaltenen Stickstoff ($1 \text{ Vol. N} + 3 \text{ Vol. H} = 2 \text{ Vol. NH}_3$) durch Zersetzung des Ammoniakgases mittels einer Lösung von Natriumhypobromit (nach W. KNOP) mittels des zuletzt beschriebenen Apparats nach A. W. HOFMANN* darthun, wenn man den Raum zwischen Stöpsel und Scheidehahn mit trockenem Ammoniakgas füllt, denselben durch übergeschobenen Kautschukring in zwei gleiche Volume teilt, in den offenen Schenkel eine Lösung von 20 ccm Brom in 300 ccm 10prozentiger Natronlauge gießt und durch Öffnen des Scheidehahns von dieser Lösung einen angemessenen Teil zu dem Gase treten lässt. Die Zersetzung erfolgt rasch durch Schütteln, wobei aller Stickstoff frei wird. Schliefslich findet man in dem Rohr statt 2 Vol. Ammoniakgas 1 Vol. Stickstoff.

§ 248. Verbrennung von Ammoniak.

- a) Ein Daniell'scher Hahn. Ein Ammoniakentwickelungsapparat nebst Trockenrohr, ein Gasometer mit Sauerstoff.
- b) Ein Glaskolben von 1 l Inhalt mit weiter Öffnung, zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren, die eine derselben unten umgebogen. Ammoniakflüssigkeit, Sauerstoff. Spiraling gewundener Platin-draht von $\frac{1}{2} \text{ mm}$ Dicke, an einem starken Kupferdrahte befestigt, welchen man durch einen Kork steckt.

Das Ammonik, welches infolge seines Wasserstoffgehalts brennbar ist, lässt sich trotzdem nicht an gewöhnlicher Luft entzünden, wohl aber

* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 15, S. 2656. — Chem. Centr.-Blatt 1883, S. 362.

in Berührung mit Sauerstoff. Man kann dies auf mehrfache Weise darthun.

a) Verbrennung durch den DANIELL'schen Hahn. Das seitliche Rohr eines DANIELL'schen Hahns wird mit einem Apparate zur Entwicklung trockenen Ammoniakgases und das gerade Rohr desselben mit dem Hahne eines Sauerstoffgasometers verbunden. Setzt man jetzt die Ammoniakentwickelung in Gang und öffnet zugleich den Sauerstoffgasometer, so lässt sich das austretende Gasgemenge durch eine untergesetzte Lampe entzünden und brennt, wenn die Lampe darunter stehen bleibt, bei geeigneter Regulierung der Gasströme ruhig weiter (Fig. 849).

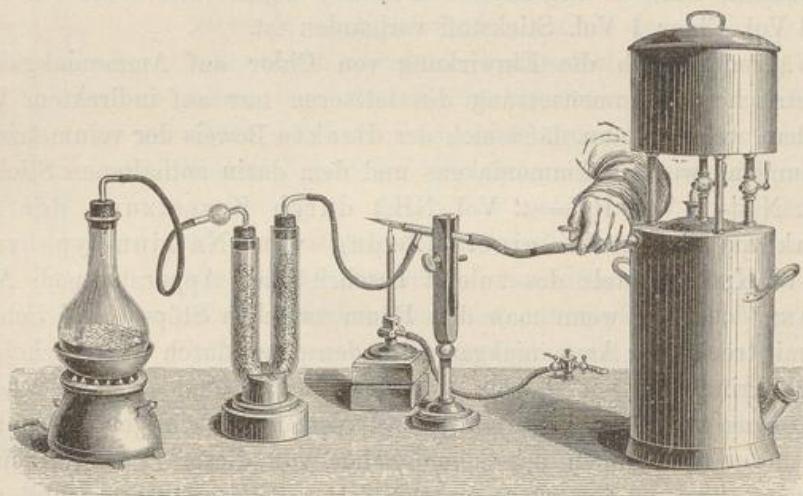


Fig. 849. Verbrennung von Ammoniak durch Sauerstoff.

b) Umgekehrte Ammoniakflamme. Man fülle einen weithalsigen Ballon von etwa 1 l Inhalt zum achten Teile mit starker Ammoniakflüssigkeit und erhitze dieselbe über der Lampe, bis unter starker Blasenentwickelung das Ammoniakgas entweicht. Nachdem alle Luft aus dem Kolben verdrängt ist, senke man ein mit einem Gasometer verbundenes, unten rechtwinklig aufwärts gebogenes Glasrohr einige Centimeter in den Hals, öffne den Hahn des Gasometers und entzünde das austretende Gas, was, da es ein Gemenge von Sauerstoff mit Ammoniak ist, unter einer schwachen Explosion erfolgt. Nun senke man das Rohr so tief in den Kolben ein, dass die Ausströmungsöffnung dicht über der Oberfläche der Flüssigkeit steht, und fixiere es in dieser Lage durch einen Röhrenhalter (Fig. 850). An der Ausströmungsöffnung des Glasrohrs hat sich eine umgekehrte, grünlich gefärbte Flamme gebildet, indem der Sauerstoff auf Kosten des Ammoniakgases verbrennt.

c) Entzündung eines Ammoniaksauerstoffgemenges durch Berührungen mit Platin. Man benutzt hierzu den Apparat des vorigen Versuchs, wendet aber eine Glasröhre an, welche am unteren Ende nicht umgebogen ist. Die Ammoniakentwickelung wird wie vorher in Gang gesetzt und dann Sauerstoff eingeleitet. Senkt man nun eine Spirale aus dünnem Platindraht, welche man unmittelbar vorher in der Flamme zum Glühen erhitzt hatte, in den Bauch des Kolbens, indem man den Kork, an dem sie befestigt ist, lose auf seine Öffnung legt (Fig. 851), so beobachtet man bald ein Erglühen des Drahts, wobei sich der Ballon, wenn die Ammoniakentwickelung nicht zu stark ist, mit roten Dämpfen

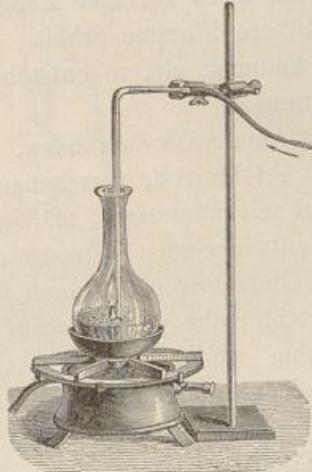


Fig. 850.
Umgekehrte Ammoniakflamme.

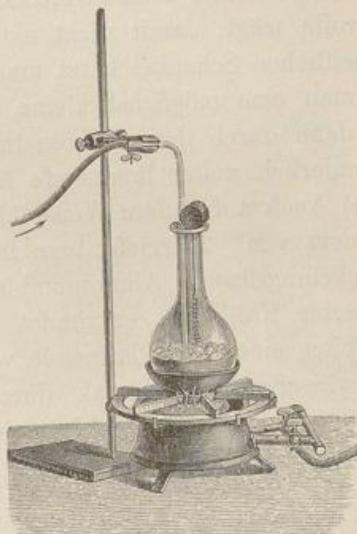


Fig. 851. Explosive Verbrennung von
Ammoniak in Sauerstoff.

von salpetriger Säure füllt, welche sich bei stärkerer Ammoniakentwickelung mit diesen zu salpetrigsaurem Ammonium verbinden. Während diese langsame Oxydation ihren Fortgang nimmt, erfolgt, sobald sich bei etwas rascherem Sauerstoffstrom ein explosives Gemenge gebildet hat, eine Verpuffung desselben, wobei der Kork, wenn man ihn nicht mittels eines Stabes festhält, weggeschleudert wird. (Befestigt man die Platindrahtspirale an einem starken Eisendraht, so bleibt sie liegen, gerät bald nach der Verpuffung von neuem ins Glühen, und der eben beschriebene Vorgang wiederholt sich abermals.) — Dass das bei der langsamen Verbrennung des Ammoniakgases in Sauerstoff gebildete Produkt (die roten Dämpfe um die Platinspirale) salpetrige Säure ist, lässt sich leicht nach Beendigung des Versuchs dadurch zeigen, dass man aus dem abgekühlten Ballon nach

gehörigem Umschwenken desselben einen Teil der Flüssigkeit in ein Becherglas gießt, diese mit verdünnter schwefliger Säure neutralisiert und etwas Jodkaliumstärkelösung (§ 188a) zusetzt, welche sofort stark gebläut wird.

d) An gewöhnlicher Luft läßt sich das Ammoniak entzünden, wenn es beim Ausströmen dauernd mit der Flamme eines brennenden Körpers in Berührung bleibt. So benutzt man zur Darstellung der NH₃-Flamme in der Regel einen Gaskronenbrenner, durch dessen Zentrum man Ammoniak in die Leuchtgasflamme führt. Mit Vorteil läßt sich nach HANS SCHULZE* das Leuchtgas durch Wasserstoff ersetzen unter Benutzung eines T-Glasrohrs, dessen vertikaler Schenkel an der Öffnung eine Platinblechrolle trägt, damit nicht eine Natronflamme entstehe. Durch einen der seitlichen Schenkel leitet man Wasserstoff in so geringer Menge ein, daß man eine möglichst kleine, kaum sichtbare Flamme erhält. Führt man dann durch den anderen Schenkel Ammoniak ein, so entsteht eine kontinuierlich weiter brennende Ammoniakflamme.

e) Auch auf andere Weise läßt sich das Ammoniak entzünden. Nach BRANDSTETTER** übergießt man in einer mit Trichterrohr versehenen Gasentwickelungsflasche Aluminiumblechschnitzel mit wässriger, mäßig konzentrierter Kalilauge, entzündet den sich entwickelnden Wasserstoff an der Spitze eines mit Platinende versehenen Glasrohrs, gießt dann behutsam wässriges Ammoniak durch das Trichterrohr ein, worauf eine prächtige hohe Ammoniakflamme, die ruhig weiter brennt, von der charakteristischen gelben Färbung, die ihr eigen ist, entsteht.

§ 249. Natur des Ammoniaks. Ammonium.

- a) Ein großer Ballon mit zwei seitlichen Tubulaturen nebst Untersatz, zwei Kolben zur Entwicklung von Salzsäure, bzw. Ammoniak, nebst Trockenröhren; ein Ätherthermometer.
- b) Zwei Woulfe'sche Flaschen, wie Fig. 853, mit Gaszu- und -ableitungsröhren.
- c) Natrium, Quecksilber, Salmiak, eine Reibschale, eine Krystallisationsschale.

a) Einwirkung auf Hydrosäuren. Ein großer, doppelt tubulierter Ballon wird in der durch Figur 852 erläuterten Weise mit einer Ammoniak- und einer Salzsäureentwickelungsflasche verbunden und oben durch einen seitlich eingeschnittenen Kork lose verschlossen, durch welchen

* Chemiker-Zeitung, Bd. 17, S. 37. — Chem. Centr.-Blatt 1893, I, S. 296.

** Zeitschrift für phys. u. chem. Unterr., Bd. 9, S. 171. — Chem. Centr.-Blatt 1896, II, S. 411.

das Rohr eines Ätherthermometers (ein mit Äther gefülltes Kugelrohr) geführt ist. Setzt man hierauf durch Erwärmen die Gasentwickelung in beiden Kolben in Gang, so erfüllt sich das ganze Innere des Ballons rasch mit dichten weissen Wolken von feinpulverigem Salmiak, welcher sich an den Wänden und am unteren Boden ablagert. Hierbei tritt eine beträchtliche Temperaturerhöhung ein, wodurch der Äther in der Glaskugel zum Sieden kommt, so daß man seine aus dem Rohr austretenden Dämpfe anzünden kann.

Der Salmiak entsteht hier durch direkte Addition der beiden Gase.

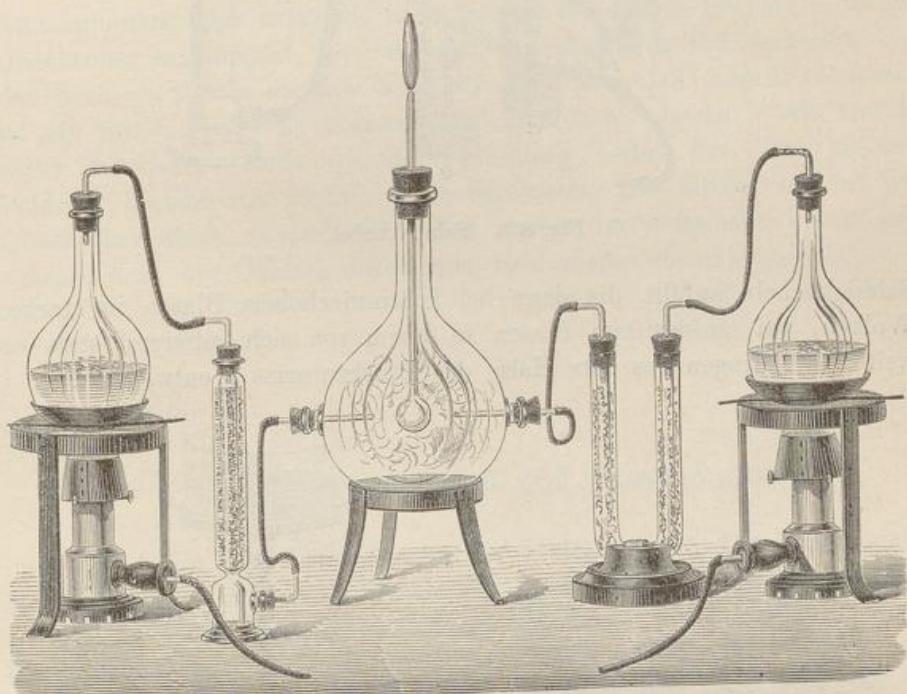


Fig. 852. Einwirkung von Ammoniakgas auf Salzsäuregas.

Dafs wässriges Ammoniak und wässrige Salzsäure einander neutralisieren, ist schon früher (§ 132, S. 533) gezeigt worden.

b) BRANDSTETTER* empfiehlt zur Ausführung dieses Versuchs folgenden Apparat (Fig. 853). Zwei gleichgrosse mit je zwei Hälzen versehene WOULFE'sche Flaschen *a* (Inhalt: konzentrierte Salzsäure) und *b* (Inhalt: konzentrierte Ammoniakflüssigkeit) werden mittels Glasröhren und Kautschuk-schläuchen einerseits mit einem leeren Trockenturm *c* und andererseits mit einer Röhre *e* zum Einblasen von Luft verbunden. Wird nun durch

* Zeitschrift für phys. u. chem. Unterr., Bd. 9, S. 171. — Chem. Centr.-Blatt 1896, II, S. 410.

letztere ein Luftstrom eingeblasen, so passiert derselbe infolge der Gabelung bei *f* und der in die Flüssigkeit hineinragenden Röhren *dd* die beiden Lösungen, entbindet daraus die in denselben enthaltenen Gase, welche sich im Gabelrohr *i* vereinigen, so daß sich der Trockenturm mit weissen

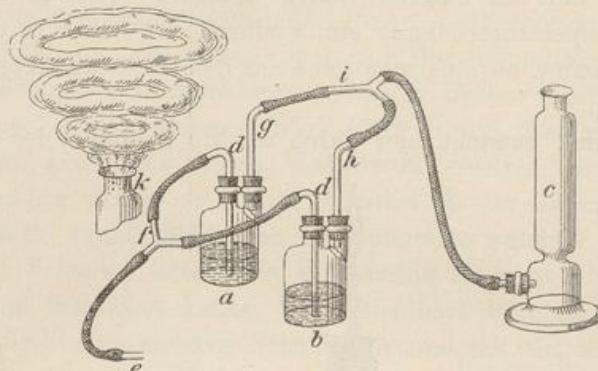


Fig. 853. Salmiaknebel.

Salmiaknebeln anfüllt, die dann bei kontinuierlichem Blasen in starken Wolken, bei stofsweise Blasen in Form von sich rotierend stets erweiternden Ringen aus dem Halse des Trockenturms *c* entweichen.

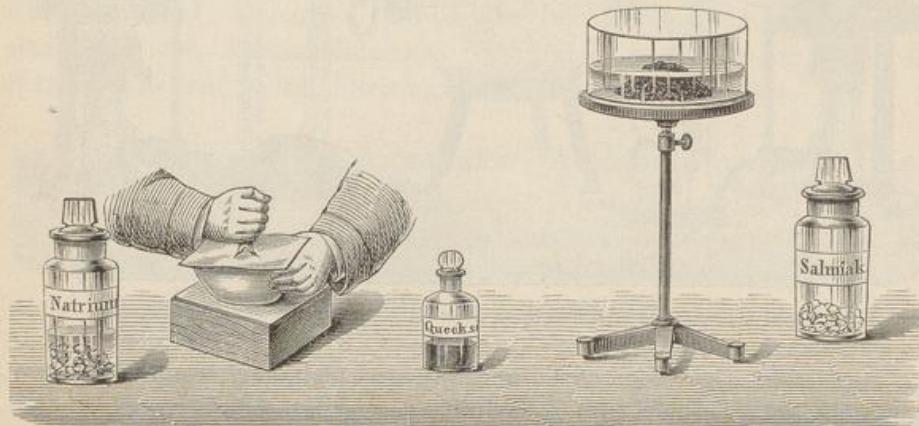


Fig. 854.
Darstellung von Natriumamalgam.

Fig. 855. Einwirkung von Natrium-
amalgam auf Salmiak.

c) Ammoniumamalgam. Man stelle ein natriumreiches Ammoniumamalgam her, indem man ein haselnussgrosses, von der Kruste befreites Stück Natrium in einer Reibschale, welche einige Kubikcentimeter Quecksilber enthält, mit dem Pistill zerquetscht, wobei man die Hand durch Überschieben eines eingeschnittenen Pappdeckels schützt (Fig. 854). Beide

Metalle vereinigen sich unter Feuererscheinung miteinander. Nach Zusatz einer neuen Menge Quecksilber kann man dann ein zweites, und hierauf noch ein drittes Stück Natrium ebenso behandeln, wodurch man ein leicht zerbrechliches Amalgam erhält. Wirft man dieses in eine Krystallisationsschale, welche eine konzentrierte Lösung von Salmiak enthält, so bläht es sich außerordentlich auf und bildet eine teigige, metallisch glänzende Masse von Ammoniumamalgam (Fig. 855), welches sich aber rasch unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt, so dass man zuletzt reines Quecksilber und eine Lösung von Chlornatrium erhält.

Auch durch Elektrolyse einer Lösung von Ammoniumsulfat lässt sich Ammoniumamalgam erzeugen, wenn man dieselbe in ein Becherglas bringt, Quecksilber hineingießt, letzteres mit dem negativen Pol verbindet und den positiven Pol in die Salzlösung tauchen lässt. Der negative Poldraht ist ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht, dessen in das Quecksilber tauchendes Ende von der Umhüllung befreit ist. Der positive Poldraht besteht aus Platin. Nach Schließung des Stroms beginnt das Quecksilber stark anzuschwellen und nimmt das mehrfache Volum ein, welches nach der Öffnung des Stroms bald wieder zusammensinkt.

II. Phosphorwasserstoff und Phosphonium.

Man kennt drei Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff: eine gasförmige H_3P , eine flüssige H_2P (oder H_4P_2) und eine feste HP_2 (oder H_2P_4). Das Phosphorwasserstoffgas entspricht in seiner Zusammensetzung dem Ammoniak und ist in reinem Zustande nicht selbst entzündlich, wird es aber durch geringe Beimengungen von H_2P , und da es solche, wenn es in der unten zu beschreibenden Weise aus Phosphor und Kali oder aus Phosphorcalcium dargestellt wird, immer enthält, so entzündet es sich, auf dem einen oder anderen Wege dargestellt, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, von selbst, verliert aber diese Eigenschaft wieder, wenn ihm das beigemengte H_2P wieder entzogen wird.

§ 250. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

- Eine tubulierte Retorte (3) mit Kork und umgebogenem Gasleitungssrohre, ein Wasserstoffentwickelungsapparat. Phosphor und Kalilauge.*

b) Gebrannter Kalk, Phosphor. Eine an dem einen Ende zugeschmolzene und 5 cm von diesem Ende knieförmig umgebogene böhmische Glashöhre. Ein Verbrennungsofen für Holzkohlen oder auch ein Lampenofen. Eine siebförmig durchlöcherte Eisenschale. Gut ausgeglühte Holzkohlen. — Oder: Eiserner Windofen mit Tiegel und eisernem Rohr mit Glasauflatz.

a) Aus Phosphor und Kali. Eine tubulierte Retorte füllt man höchstens bis zur Hälfte mit verdünnter Kalilauge und bringt durch den Tubulus erbsengroße Stücke Phosphor hinein, verschließt ihn dann durch einen mit einem Gaseinleitungsrohr versehenen Kork, schiebt einen Quetsch-

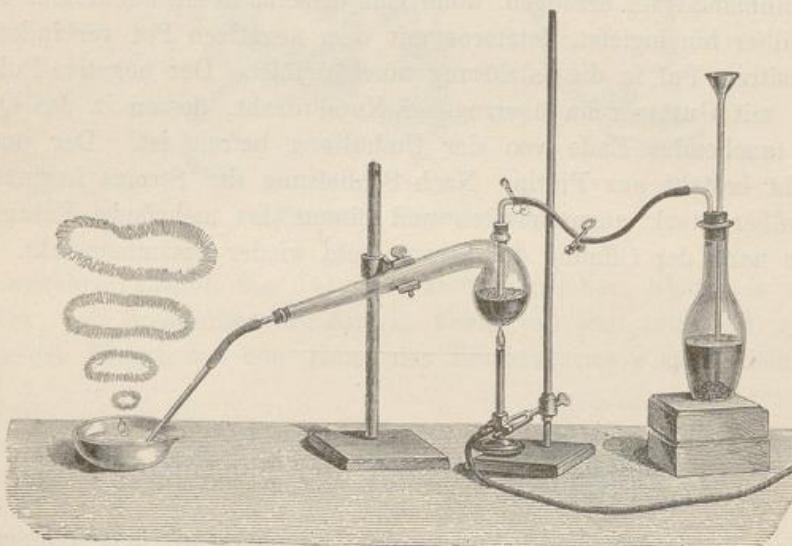


Fig. 856. Darstellung von Phosphorwasserstoff.

hahn über das Rohr und verbindet dasselbe mit einer Wasserstoffentwickelungsflasche oder auch ohne Anwendung eines Quetschhahns direkt mit einem KIPP'schen Wasserstoffentwickelungsapparat. Der Hals der Retorte wird mit einem wenigstens 5 mm weiten, unten etwas umgebogenen Gasableitungsrohr verschlossen, welches in eine flache Schale mit Wasser taucht (Fig. 856). Man leitet nun die Wasserstoffentwicklung ein und setzt sie so lange fort, bis alle Luft ausgetrieben ist; dann unterbricht man den Wasserstoffstrom, was bei Anwendung eines KIPP'schen Apparats durch einfaches Schließen des Hahns geschieht. Hat man aber eine Wasserstoffentwickelungsflasche, so lässt man den Strom so lange fortgehen, bis die eingegossene Säure erschöpft ist und die Entwicklung von selbst aufhört; da nur wenig Wasserstoff zur Vertreibung der Luft aus der Flasche und der Retorte nötig ist, so gieße man nicht allzuviel Säure

auf, damit nicht zuviel Zeit bis zur Erschöpfung der Säure nötig ist. Sobald der Phosphor geschmolzen und die Flüssigkeit etwas warm geworden ist, beginnt die Gasentwickelung. Die aus dem Sperrwasser aufsteigenden Blasen bestehen anfänglich nur aus Wasserstoff, dem sich aber bald steigende Mengen von Phosphorwasserstoffgas beimengen, was man an dem zwiebelartigen Geruch erkennt, der sich im Zimmer verbreitet. Nachdem aller Wasserstoff vertrieben ist, entzünden sich die Blasen beim Austritt an der Luft mit voluminöser, stark leuchtender Flamme, aus der sich ein dicker, im Aufsteigen immer größer werdender, wirbelnder Rauchring erhebt. Die Blasen dürfen nicht zu rasch aufeinander folgen, sonst verläuft die Erscheinung unregelmäßig. Man moderiere deshalb die Gasentwickelung durch Eindrehen der Lampe, schiebe dieselbe aber sogleich wieder unter, wenn die Gasentwickelung etwas nachgelassen hat, damit nicht Wasser zurücksteige, wodurch, wenn die Wasserschicht über dem Ausströmungsrohr nicht hoch genug war, leicht etwas Luft mit eingesogen und dadurch eine Explosion im Innern der Retorte veranlaßt werden könnte. Der Versuch ist durchaus gefahrlos, verlangt aber einige Aufmerksamkeit; namentlich ist vor zu starkem Erhitzen zu warnen. Da es nur darauf ankommt, die Selbstentzündlichkeit des Gases zu zeigen, ist es vollkommen genügend, die Entwicklung nur einige Minuten lang fortzusetzen, so daß noch ein mehr oder weniger großer Anteil des Phosphors unangegriffen zurückbleibt. Man beende dann den Versuch in folgender Weise.

Zuerst entferne man die Lampe und setze den Wasserstoffstrom wieder in Gang, doch nur mit mäßiger Geschwindigkeit, was bei Anwendung eines KIPP'schen Apparats sehr gut reguliert werden kann. Da der Wasserstoffapparat auch während der Phosphorwasserstoffentwicklung mit dem Gaseinleitungsrohr immer verbunden geblieben ist, ist keine Gefahr vorhanden, daß Luft mit in die Retorte trate, was unter allen Umständen verhütet werden muß. Hat man keinen KIPP'schen Apparat, sondern eine Wasserstoffentwickelungsflasche, so gieße man bei noch geschlossenem Hahn etwas verdünnte Säure durch das Trichterrohr, bis dieselbe 8—10 cm hoch im Glasrohre steht, und öffne den Quetschhahn, worauf die Wasserstoffentwicklung beginnt. Indem sich nun in dieser Weise die Retorte allmählich kühl und infolgedessen die Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases aufhört, wird alles in der Retorte noch vorhandene Gas durch den Wasserstoff verdrängt, und die Entzündung der Blasen nimmt ein Ende. Erst wenn der Phosphor wieder erstarrt ist, darf man den Apparat auseinander nehmen. Man darf die Retorte aber nicht mit dem noch restierenden Phosphor und der Kali-

lauge gefüllt stehen lassen, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sommer, immer eine langsame Einwirkung beider aufeinander stattfindet. Deshalb gieße man nach völligem Erkalten die Kalilauge aus und bringe den Phosphor nach gehörigem Abwaschen mit Wasser in das Vorratsgefäß zurück. Sollte aber, was in der Regel der Fall sein wird, der erkaltete Phosphor eine solche Form angenommen haben, daß er sich weder durch den Tubulus, noch durch den Retortenhals heraus bringen läßt, so fülle man nach dem Ausgießen der Lauge und dem Abwaschen des Phosphors den Bauch der Retorte ganz mit Wasser, verschließe den Tubulus mit einem guten Korkstopfen und fülle nun auch den Hals so weit mit Wasser an, daß nach dem Verstopfen desselben nun auch eine kleine Blase Luft übrig bleibt. In diesem Zustande läßt sich die Retorte bis zu ihrer Wiederbenutzung aufbewahren.

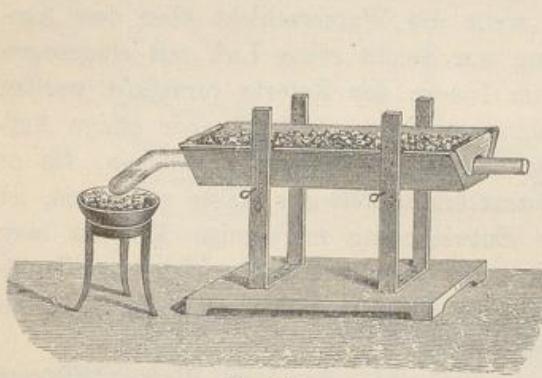


Fig. 857.
Darstellung von Phosphorecalcium.

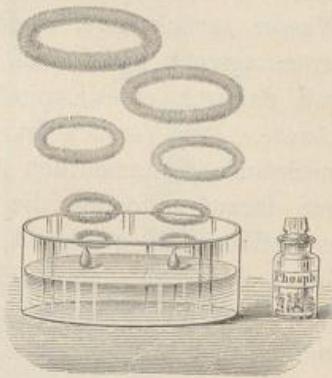


Fig. 858.
Zersetzung von Phosphorecalcium.

Drängt die Zeit, so kann man den Versuch rascher auch in folgender Weise beschließen. Nach Entfernung der Lampe schiebe man den Quetschhahn bis dicht an das Ende des Kautschukrohrs und ziehe dasselbe von dem Wasserstoffentwickelungsapparate ab. Hat man einen KIPP'schen Apparat benutzt, so schließt man das Rohr, indem man es abzieht, durch Zusammendrücken mit dem Finger und schiebt sogleich einen Quetschhahn über. Dann nehme man eine wenigstens zur Hälfte mit Wasser gefüllte Spritzflasche, fülle durch Einblasen von Luft das Spritzrohr ganz mit Wasser und schiebe die Spitze desselben, ohne daß Luft darin bleibt, rasch ins freie Ende des Kautschukschlauchs, welcher gut darüber passen muß. Dann öffne man den Hahn und treibe sogleich durch Einblasen von Luft in die Spritzflasche Wasser durch das Gaseinleitungsrohr in die Retorte, wodurch der Phosphor bald erstarrt und die Kalilauge bis in den Hals der Retorte hinaufgetrieben wird. (Hält man

die Spritzflasche etwas hoch und in nach vorwärts geneigter Stellung, so wirkt das Spritzrohr als Heber, und das Wasser fließt von selbst in die Retorte, ohne daß man zu blasen braucht.) Man neige nun durch Drehen des Retortenhalters den Hals der Retorte so, daß derselbe etwas schräg nach oben gerichtet ist, wobei aber das Gasausströmungsrohr nicht aus dem Sperrwasser gehoben werden darf, und setze das Einblasen von Wasser fort, bis alles Gas aus Retorte und Rohr vertrieben ist. Diese Operation ist in wenigen Minuten ohne alle Gefahr auszuführen, wenn man nur dafür sorgt, daß durch das Einspritzen von Wasser keine Luft mit eingeführt wird.

b) Aus Phosphorcalcium. Phosphorcalcium bildet sich durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf glühenden Kalk. Zu seiner Darstellung bringt man in das untere, knieförmig umgebogene Ende eines böhmischen Rohrs eine Schicht von 2—3 cm Höhe von wohl abgetrockneten Stückchen gelbem Phosphor, schiebt einen Asbestpropf ganz lose bis an die Biegung und füllt das gerade Ende des Rohrs mit erbsen- bis bohnengroßen Stücken gebranntem Kalk. Man lege dann das Rohr in einen Verbrennungsofen, erhitze es zum schwachen Glühen und setze unter das knieförmig gebogene, frei herausragende Ende eine siebförmig durchlöcherte eiserne Schale, in welche man kleine Stücke glühende Kohle bringt (Fig. 857). Der Phosphor schmilzt hierdurch und kommt bald ins Sieden, wodurch die Dämpfe den glühenden Kalk durchstreichen und mit demselben in Reaktion treten. Ist die Glühhitze nicht zu stark, so wird aller Phosphor absorbiert, und es entsteht eine braune, aus Phosphorcalcium und Calciumphosphat bestehende Masse, welche man nach dem Erkalten des Rohrs herausstößt, im Mörser zu einem grobkörnigen Pulver zerstößt und in einem gut zu verschließenden Gefäß aufbewahrt.

Nach GATTERMANN und HAUSSKNECHT* stellt man das Phosphor-

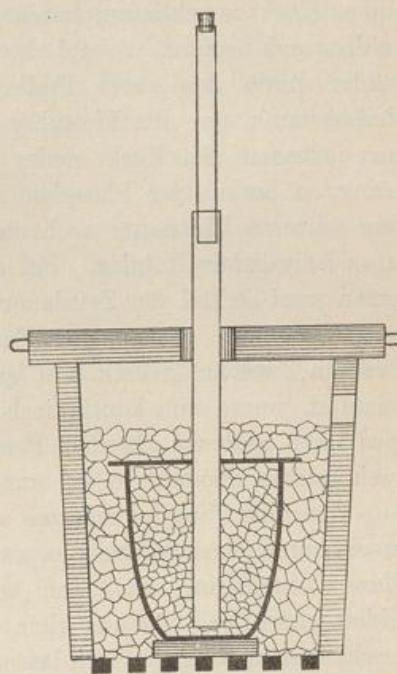


Fig. 859.

* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 23, S. 1174. — Chem. Centr.-Blatt 1890, II, S. 4.

calcium in dem durch Figur 859 erläuterten Apparat dar. Auf den Rost eines gemauerten Ofens oder eines eisernen Windofens setzt man einen hessischen Tiegel, spannt mittels einer Klemme ein eisernes Rohr (Gasleitungsrohr) ein und stellt dasselbe so auf, daß sein unteres Ende einige Centimeter über dem Boden des Tiegels steht. Dann füllt man letzteren mit haselnussgroßen Stücken gewöhnlichen Kalks und schiebt nach Entfernung der Klemme einen eisernen, in der Mitte durchbohrten Deckel über das Rohr. In das obere Ende des eisernen Rohrs wird mittels einer umgewickelten Asbestschnur ein Glasrohr eingedichtet, welches man mit einem Kork verschließen kann. — Man heizt nun den Ofen mit Holzkohlen und beginnt, sobald der Tiegel glühend geworden ist, Phosphorstücke durch das obere Ende des Glasrohrs, welches genügend kühl bleiben muß, um den Phosphor nicht zu entzünden, einzuhauen, worauf man jedesmal den Kork wieder aufsetzt. Ist der Kalk noch nicht heiß genug, so brennt der Phosphor zum Tiegel heraus. Man muß dann mit dem weiteren Eintragen noch eine Zeitlang warten. Die richtige Temperatur ist mittlere Rotglut. Bei gut geleiteter Operation darf während der ersten zwei Dritteln der Zeitspanne keine Spur von Phosphor aus dem Tiegel herausbrennen. Gegen das Ende zeigen sich zuerst kleine Phosphorflammen, welche größer und größer werden, und der Prozeß gilt als beendet, wenn eine kontinuierliche Verbrennung stattfindet. Der Tiegel wird noch glühend aus dem Feuer genommen, erkalten gelassen und das noch warme Produkt in ein gut schließendes Stöpselglas gebracht.

Um mit Phosphorcalcium selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zu erzeugen, braucht man es nur in Wasser zu werfen, die aufsteigenden Blasen entzünden sich dann bei Berührung mit der Luft von selbst, bilden aber, weil sie nur klein sind und sich regellos entwickeln, keine geschlossenen Ringe. Doch lassen sich auch diese nach einem Vorschlage von ROSENFIELD* auf folgende einfache Weise erzielen. Man rollt ein etwa 15 cm langes und 11 cm breites Stück Filterpapier der Länge nach so zusammen, daß ein 6 mm weiter Innenraum erhalten wird. Die so erhaltene Papierröhre wird an einem Ende durch Umbiegen und Verbinden mit einem Faden geschlossen und sodann mit zerkleinertem Phosphorcalcium etwa bis zur Hälfte gefüllt. In das offene Ende der Papierröhre wird nun ein dünner Federkiel mit einer kleinen Öffnung gesteckt und durch Umwinden eines Drahtes befestigt. Schließlich wird die ganze Hülse mit einem Draht umwickelt, damit das sich bei der Zersetzung entwickelnde Gas nicht seitwärts bei den Rändern entweichen kann. Zur

* Programm der Realschule zu Teschen 1877 — 1878. — Chem. Centr.-Blatt 1879, S. 307.

Ausführung des Versuchs wird die so vorbereitete Patronen einfach auf Wasser gelegt und Sorge getragen, daß die Federkielspitze unter Wasser tauche, was man am besten dadurch erreicht, daß man dieselbe mit einem eng anliegenden Glasrörchen umgibt. Das Wasser durchdringt langsam das Filtrierpapier und bewirkt so eine allmähliche Zersetzung des Phosphorcalciums. Der Phosphorwasserstoff entweicht aus der Federkielöffnung in einzelnen Blasen, welche beim Verbrennen sehr schöne Rauchringe bilden. Der Versuch kann auch folgendermaßen ausgeführt werden: Ein etwa 11 cm langes, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenes Glasrörchen von 8 mm weitem Innenraume wird gegen die Spitze zu, etwa im Drittel der Röhre, mit einem lockeren Baumwollentropfen versehen und sodann mit zerkleinertem Phosphorcalcium gefüllt. Die weite Öffnung wird nun mit vier übereinander liegenden Stückchen Filtrierpapier, die man durch Umwinden eines Drahts oder Zwirns um die Röhre ganz luftdicht befestigt, verschlossen. Legt man nun das Rörchen unter Wasser, so erhält man auch hier ganz hübsche Rauchringe, indem der Phosphorwasserstoff aus der Spitze in kleinen Blasen entweicht (Fig. 858).

§ 251. Darstellung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Die zu dem in § 250 a beschriebenen Versuche benutzten Apparate und Reagentien. Eine Waschflasche mit starker Salzsäure.

Wie oben gesagt, verliert das aus Kali und Phosphor oder aus Phosphorcalcium dargestellte Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit, wenn man ihm das beigemengte H_2P entzieht, was in einfacherster Weise dadurch geschehen kann, daß man es in starke Salzsäure leitet oder zu seiner Bereitung aus Phosphor nicht wässerige, sondern alkoholische Kalilauge nimmt. Man verbinde daher den Hals der Retorte (Fig. 856, S. 742) mit dem Gaseinleitungsrohr einer mit starker Salzsäure zur Hälfte gefüllten Waschflasche und führe das Gasableitungsrohr derselben durch einen Kautschukschlauch in eine pneumatische Wanne, in welcher ein umgestürzter, mit Wasser gefüllter Cylinder steht, treibe, wie oben beschrieben, zuerst alle Luft durch Wasserstoff aus und setze dann die Gasentwicklung durch Erwärmung der Retorte in Gang. Das zuerst austretende Gas fange man noch nicht in dem zu seiner Ansammlung bestimmten Cylinder in der pneumatischen Wanne auf, sondern lasse es in ein anderes ebenfalls mit Wasser gefülltes, umgestürztes Gefäß treten, bis das Volum ungefähr dem von Flüssigkeit freien Inhalt der Retorte und der Waschflasche entspricht. Dann erst leite man es in den Cylinder. Man sorge dafür, daß, wenn letzterer etwa zu drei Viertel gefüllt ist, die

Gasentwickelung schon sehr nachlässt, um den Versuch, sobald die Füllung vollendet ist, bequem abschließen zu können. Hebt man nun den mit Gas gefüllten Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt aus dem Wasser und stellt ihn aufrecht hin (unter den Abzug), so entzündet sich das Gas nach Abziehen der Glasplatte nicht. Es kann aber dadurch selbstentzündlich gemacht werden, daß man es mit salpetriger Säure in Berührung bringt. Dies kann nach A. W. HOFMANN* in ähnlicher Weise geschehen, wie die Entzündung von Schwefelwasserstoff (§ 242), indem man in den offenen Cylinder aus einem langgestielten Löffel einige Tropfen gelinde erwärmer roter rauchender Salpetersäure hineinfallen läßt, doch tritt hierbei eine äußerst heftige, auch nicht ganz ungefährliche Detonation ein, und es möchte deshalb nicht anzuraten sein, den Versuch vor Zuhörern in dieser Weise auszuführen. Viel einfacher bewirkt man die Entzündung, wenn man, während die Gasentwickelung noch im Gange ist, das aus der Waschflasche in der pneumatischen Wanne austretende Gas frei in die Luft strömen läßt und die Blasen mit einem in heiße rauchende Salpetersäure getauchten Glasstab berührt. Eine jede derselben entzündet sich dann mit voluminöser, leuchtender Flamme. Entfernt man den Glasstab, so hört die Entzündung wieder auf.

Auch das aus Phosphorcalcium sich entwickelnde Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit, wenn man jenes nicht in Wasser, sondern in starke Salzsäure wirft.

§ 252. Phosphoniumjodid.

Für die Analogie des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak ist es bezeichnend, daß eine wohl charakterisierte Verbindung des ersten mit Jodwasserstoff (H_4PJ) existiert, welche den Haloidverbindungen des Ammoniums entspricht. Dieselbe bildet sich leicht, wenn man in einer tubulierten Retorte 1 Teil gewöhnlichen Phosphor in dem gleichen Gewichte wohlgetrockneten Schwefelkohlenstoff löst und unter guter Abkühlung in kleinen Portionen 1,5 Teile gepulvertes Jod zusetzt, dann im Wasserbade den Schwefelkohlenstoff zum größten Teil verdunstet und die Retorte mit einem doppelt durchbohrten Korken schließt, in welchem ein kurzes umgebogenes Gaseinleitungsrohr und ein Hahntrichter befestigt ist. Man passe dann den weiten (kurz abgesprengten) Hals der Retorte mittels eines durchbohrten Korks in ein noch weiteres, langes Gasrohr, führe letzteres mit dichtem Verschluß in eine doppelt tubulierte Kugelvorlage und schließe deren anderen Tubulus mit einem Gasableitungsrohr, welches man in den Ventilationskanal hineinhängt. (S. Fig. 2 auf der

* *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 513.

Tafel am Ende des Werks. Es gehört hierzu noch ein Kohlensäure-entwickelungsapparat, welcher in der Abbildung weggelassen worden ist.) Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengestellt ist, bringe man in den Hahntrichter etwas mehr als halb so viel Wasser, als man Phosphor angewendet hatte, halte aber den Hahn noch verschlossen. Nun verbinde man das im Tubulus befestigte Gaseinleitungsrohr mit einem Apparat zur Entwicklung trockener Kohlensäure, treibe alle Luft aus und lasse, während der Kohlensäurestrom langsam weiter geht, etwas Wasser aus dem Hahntrichter in die Retorte einfließen, wobei sich unter starker Erwärmung reichliche Mengen Jodwasserstoff entwickeln, während gleichzeitig Jodphosphonium im Retortenhalse sublimiert. Durch gelindes Erwärmen vollendet man den Versuch und erhält den größten Teil des Jodphosphoniums als krystallinisches Sublimat in der Glasmöhre (ROSCOE und SCHORLEMMER).

Die Ausführung dieses Versuchs vor einer Zuhörerschaft dürfte nicht zu empfehlen sein. Dagegen bildet sich, wie oben (§ 234, Note) erwähnt wurde, bei der Darstellung von Jodwasserstoffsäure mittels amorphen Phosphor, namentlich wenn man mit dem Erwärmen der Mischung zu früh beginnt, gleichzeitig immer etwas Jodphosphonium, welches als krystallinischer Anflug in der Retorte beobachtet werden kann.

Das Jodphosphonium zersetzt sich mit Kalilauge analog den Haloid-salzen des Ammoniums in Jodkalium und Phosphorwasserstoff (wie sich Chlorammonium durch Kalilauge in Chlorkalium und Ammoniak zersetzt). Der hierbei auftretende Phosphorwasserstoff ist nicht selbstentzündlich, und es dürfte diese Bereitungsweise desselben, wenn man über größere Mengen Jodphosphonium verfügt, wohl die bequemste sein.

III. Arsen- und Antimonwasserstoff.

Beide Verbindungen erhält man in reinem Zustande durch Auflösen von Arsenzink, bzw. Antimonzink in Salzsäure, doch wird von dieser Bereitungsweise abzusehen sein (beim Arsenwasserstoff schon wegen seiner außerordentlichen Giftigkeit). Man wird sich vielmehr darauf beschränken können, das Verhalten der beiden Verbindungen beim Erhitzen darzuthun, um die zur Nachweisung von Arsen allgemein benutzte Methode zu erläutern.

§ 253. Bildung von Arsenwasserstoff.

Eine Wasserstoffentwickelungsflasche mit Trockenrohr und gläserner, sehr schwer schmelzbarer Röhre (Marsch-scher Apparat). Arsenige Säure in Salzsäure gelöst; reines Zink, reine Salzsäure.

In eine Wasserstoffentwickelungsflasche, die nicht sehr groß zu sein braucht, bringt man reines arsenfreies Zink und reine, ebenfalls arsenfreie Salzsäure. Das Trockenrohr ist mit Chlorcalcium gefüllt. Nachdem die Gasentwicklung eine Zeitlang im Gang ist, zündet man das austretende Gas an, welches mit blaßblauer, wenig leuchtender Flamme brennt. Man zeigt dann durch Erhitzen der Glasröhre mittels einer untergesetzten Lampe, daß aus reinem Wasserstoffgas keinerlei Abscheidung erfolgt und daß auch die Flamme unverändert bleibt (Fig. 860). Gießt man nun einige Kubikcentimeter einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure durch das Trichterrohr, so beobachtet man nach sehr kurzer Zeit, daß sich die Farbe der Flamme in ein fahles Violettblau umwandelt, welches für die Arsenflamme charakteristisch ist, und daß gleichzeitig im Rohr die Bildung eines breiten Arsenspiegels erfolgt. Hält man in die Flamme einen kalten Porzellanscherben, so setzt sich auch auf diesen braunschwarzes Arsen ab.

§ 254. Bildung von Antimonwasserstoff.

Der zum vorigen Versuche (§ 253) benutzte Apparat. Eine Lösung von Brechweinstein.

Führt man nach gehöriger Reinigung des Apparats und unter Anwendung eines anderen Gasausströmungsrohrs den Versuch in der Weise aus wie mit Arsen, nur mit der Abänderung, daß man, nachdem die Wasserstoffentwicklung eine Zeitlang im Gange war, einige Kubikcentimeter einer Auflösung von Brechweinstein in die Gasentwickelungsflasche gießt, so beobachtet man auch hier im Rohre die Bildung eines Spiegels und auf einem Porzellanscherben einen dunkelgefärbten Anflug. Hiernach scheint eine Verwechselung von Arsen und Antimon möglich. Folgende Proben aber dienen zur Unterscheidung. Der Arsenflecken auf dem Porzellanscherben ist in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javelle) vollkommen löslich, verschwindet also durch Übergießen mit der genannten Flüssigkeit sogleich. Der Antimonflecken aber bleibt darin völlig unverändert. Ferner bildet sich, weil das Arsen flüchtiger ist als das Antimon, der Arsenspiegel im Rohre immer nur stromabwärts von der erhitzten Stelle, während der Antimonspiegel auch stromaufwärts auftritt. Auch durch die Farbe kann man beide Flecken voneinander unterscheiden; während nämlich der Arsenflecken glänzend schwarzbraun

und an dünneren Stellen braun erscheint, ist der Antimonflecken ganz schwarz und nicht glänzend.

Wenn Antimon und Arsen zugleich vorhanden sind, so wird die Unterscheidung schwieriger; die Nachweisung von Arsen ist aber auch hier möglich wegen der größeren Flüchtigkeit desselben. Man wiederhole den Versuch abermals unter Anwendung einer neuen Röhre und gieße eine Mischung von arseniger Säure und Brechweinstein in die Gasentwickelungsflasche. Im Rohre bildet sich der Spiegel vor und hinter der erhitzten Stelle. Den Porzellanscherben halte man so in die Flamme,

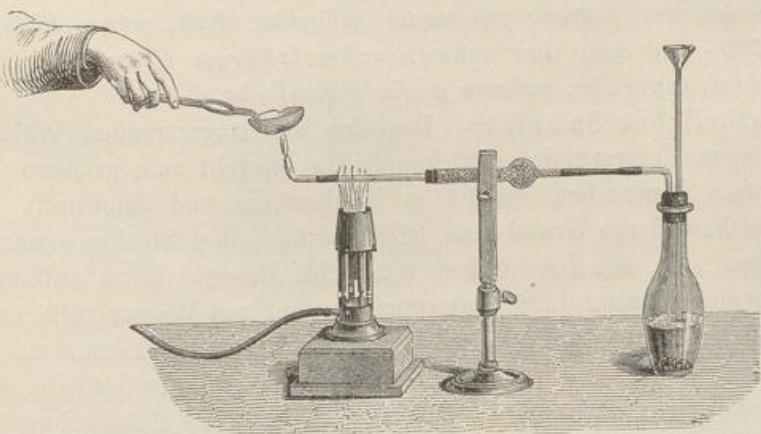


Fig. 860. Darstellung und Zersetzung von Arsenwasserstoff.

dass diese eine lange Strecke darauf hinstreicht und dadurch einen stark verlängerten Flecken bildet. Der Arsenanflug bildet nun den entferntesten Teil des Fleckens. Läßt man daher einen Tropfen Eau de Javelle der Länge nach über denselben fließen, so wäscht sich nur der äußerste Rand desselben ab (Beweis für die Anwesenheit von Arsen), während der vordere Teil unverändert bleibt.

VIERTES KAPITEL.

Hydrüre der Kohlenstoffgruppe.

I. Sumpfgas (Grubengas oder Methan).

§ 255. Auffangung und Darstellung von Sumpfgas.

- a) Mehrere Flaschen nebst einem grossen Glastrichter.
- b) Essigsaures Natron, gepulverter gelöschter Kalk, eine Flasche (500—600 ccm) aus schwer schmelzbarem Glase mit Gasableitungsrohr, mehrere grosse Fuscylinder.

a) Natürliches Sumpfgas. Das sich aus stagnierenden Wässern mit sumpfigem Untergrunde entwickelnde Gas besteht zum größern Teil aus Sumpfgas (außerdem enthält es Kohlensäure und Stickstoff). In flachen Teichen, deren Grund man leicht mittels eines Stockes erreichen kann, lassen sich mit Leichtigkeit reichliche Mengen davon auffangen, wenn man eine Flasche durch Untertauchen ganz mit Wasser füllt, unter Wasser einen Trichter aufsetzt, beide umkehrt und, indem man sie mit der einen Hand hält, mittels eines Stockes den Boden aufwühlt (Fig. 861). Jede Flasche wird unter Wasser gut verstöpselt. Im Laboratorium füllt man das Gas in Cylinder um, indem man sich dazu der pneumatischen Wanne bedient (Fig. 862).

b) Darstellung aus essigsauren Salzen. Man mische einige Eßlöffel essigsaures Natron, welches durch gelindes Erwärmen vollständig entwässert worden ist, mit der gleichen Menge Natronkalk, bringe das trockene Pulver in eine Flasche aus schwer schmelzbarem Glase, verschließe dieselbe durch einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kork und fange das entweichende Gas, nachdem alle Luft aus dem Kolben verdrängt ist, in der pneumatischen Wanne auf (Fig. 863), indem man mehrere Cylinder damit füllt.

c) Versuche mit Sumpfgas. Man stelle einen, mit Glasplatte bedeckten Cylinder senkrecht auf den Tisch, entzünde nach dem Wegziehen der Glasplatte das Gas mit einem Fidibus und gieße rasch Wasser ein, wobei man eine grosse, nicht leuchtende Flamme austreten sieht. Hält man einen anderen Cylinder verkehrt, so lässt sich mit ihm durch Einschieben eines an einem Draht befestigten brennenden Lichts derselbe Versuch ausführen, wie mit Wasserstoff (Fig. 467, S. 323). Das Gas entzündet sich an der unteren Öffnung des Cylinders, und das Licht verlöscht beim Hinaufschieben, zündet sich aber beim Herausziehen wieder an.

Sumpfgas und Sauerstoff bilden in dem Verhältnis von 1 : 2 Vol. ein explosives Gemenge. Man fülle einen etwa 15 cm hohen und 4 cm weiten Fußcylinder ganz mit Wasser und kehre ihn in der pneumatischen Wanne um. Dann lasse man $\frac{1}{3}$ Sumpfgas und $\frac{2}{3}$ Sauerstoff einsteigen, nehme den Cylinder bedeckt heraus, umhüllte ihn mit einem Tuche und entzünde nach dem Wegziehen der Glasplatte das Gasgemenge, worauf eine starke Explosion erfolgt. — Um die Explosion mit Luft auszuführen, muss man 1 Vol. Sumpfgas mit 10 Vol. Luft mischen. Man nehme deshalb einen der größten Fußcylinder, gieße $\frac{1}{11}$ seines Inhalts Wasser hinein, bedecke ihn mit einer gut schließenden Glasplatte, kehre ihn dann in der pneumatischen Wanne um und fülle ihn mit Sumpfgas voll. Nach dem Heraus-

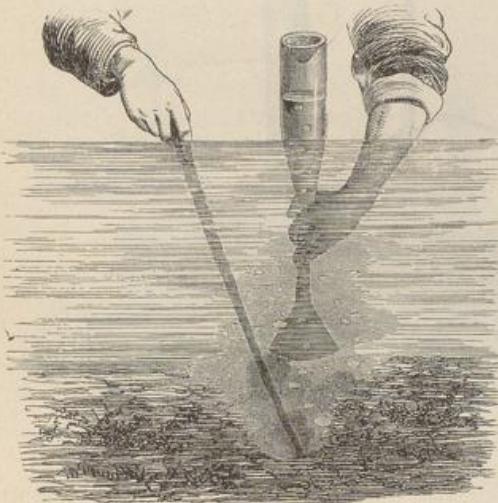


Fig. 861. Auffangen von Sumpfgas.

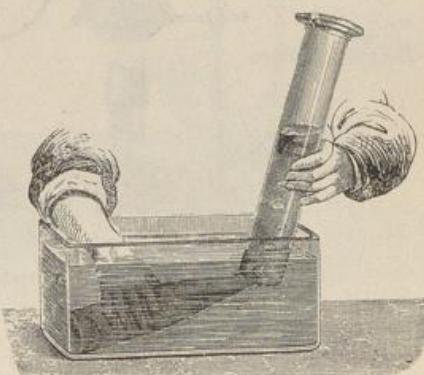


Fig. 862. Umfüllen von Sumpfgas.

heben aus dem Wasser kehrt man ihn, mit der Glasplatte bedeckt, einige Male um und entzündet dann das Gemenge. Die Explosion ist nur von einem sehr schwachen Knall begleitet.

In Chlor verbrennt Sumpfgas mit stark russender Flamme. Man kann hierzu denselben Apparat benutzen wie zur Verbrennung von Wasserstoff in Chlor (Fig. 597, S. 437). Das Sumpfgas muss zu diesem Zwecke in einem Gasometer aufgefangen werden. Nachdem der Kolben mit Chlor gefüllt und das aus einer umgebogenen Glasröhre ausströmende Sumpfgas entzündet ist, senkt man jene in den Cylinder. Die Flamme des Gases erscheint gelb gefärbt, und dicke Wolken von Ruß quellen aus der Öffnung. — Um ein explosives Gemenge von Chlor und Sumpfgas herzustellen, fülle man einen in warmem Wasser umgekehrten Fußcylinder

zu $\frac{1}{3}$ mit Sumpfgas und dann mit Chlor voll. Dies darf nicht im direkten Sonnenlicht, sondern nur im zerstreuten Tageslicht geschehen. Man bedecke hierauf den Cylinder unter Wasser mit einer aufgeschliffenen, gut schließenden Glasplatte, kehre ihn nach dem Herausheben um, damit das leichtere Sumpfgas sich besser mit dem Chlor mische und bewirke (unter dem Abzug) die Entzündung, wobei man eine stark rötlich gefärbte Flamme im Cylinder und das Aufsteigen einer hohen Rußwolke beobachtet.

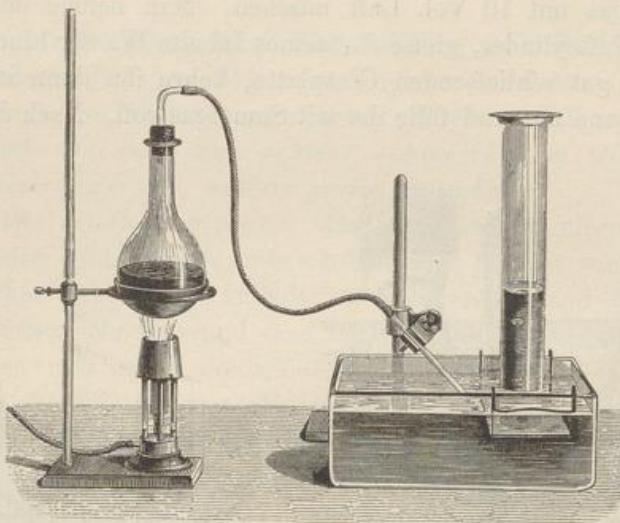


Fig. 863. Darstellung von Sumpfgas.

II. Ölbildendes Gas (oder Äthylen).

§ 256. Darstellung und Eigenschaften des ölbildenden Gases.

Konzentrierte Schwefelsäure, Alkohol, Sand. Ein Literkolben mit Gasableitungsrohr, eine grosse, tubulierte Glasglocke, mit durchbohrtem Kork verschlossen, welche eine mit Hahn versehene Röhre mit weiter Öffnung trägt, eine tiefe pneumatische Wanne oder ein hohes, mit Wasser gefülltes Blechgefäß. Ein Gasometer (Glockengasometer). Mehrere Fuscylinder.

a) Darstellung von Äthylen. Man gieße in einen Literkolben 50 ccm starken Alkohol und mische damit unter allmählichem Zusatz und gutem Umschütteln (wobei man das Gefäß durch Eintauchen vor allzustarkem Erwärmen schützt) 150 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu.

Dann schütte man trockenen, feinpulverigen Sand ein und mische denselben abermals unter Schütteln mit der Flüssigkeit, bis das Ganze einen dicken Brei bildet. Hierauf verschließe man den Kolben mit einem durchbohrten, mit Gasableitungsrohr versehenen Kork, setze ihn in ein Sandbad über einer Lampe und erwärme vorsichtig. Währenddessen fülle man eine tubulierte, mit Hahnrohr versehene Glasglocke in der pneumatischen Wanne ganz mit Wasser, indem man dieselbe bei geöffnetem Hahn ganz unter das Wasser taucht und dann den Hahn verschließt. Nachdem man annehmen kann, dass alle Luft aus dem Kolben vertrieben, fange man das sich entwickelnde Gas in der Glasglocke auf, bis diese ganz gefüllt

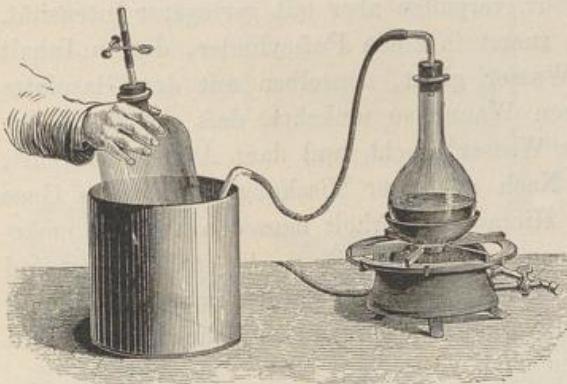


Fig. 864.
Darstellung von ölbildendem Gas.



Fig. 865. Verbrennung von ölbildendem Gas.

ist (Fig. 864). Die Erwärmung des Kolbens wird dann weiter fortgesetzt und das sich noch entwickelnde Gas in einem vorher zurechtgemachten Gasometer aufgefangen.

b) Verbrennung von Äthylen. Dass das Äthylen mit stark leuchtender Flamme brennt, zeigt man, indem man die damit gefüllte Glasglocke ganz unter Wasser taucht, einen brennenden Span über die Öffnung der Glasröhre hält und den Hahn öffnet (Fig. 865). Zur Vergleichung kann man den Versuch mit gewöhnlichem Leuchtgas wiederholen. Man fülle zu diesem Zwecke die Glocke durch Untertauchen wiederum ganz mit Wasser, verbinde das Ausströmungsrohr bei geschlossenem Hahn durch einen Kautschukschlauch mit der Gasleitung, öffne dann den Hahn und hebe die Glocke langsam aus dem Wasser, doch nicht so weit, dass Luft eindringt. Nachdem sie ganz gefüllt ist, wird der Hahn geschlossen, der Gasleitungsschlauch abgezogen und nun die Entzündung

wie vorher bewirkt. Die Glocke leert sich in viel kürzerer Zeit, und die Flamme ist weit weniger leuchtend.

c) Explosion mit Sauerstoff und Luft. Mit 3 Volumen Sauerstoff gemischt, bildet das Äthylengas ein explosives Gemenge. Man stelle dasselbe in einem Cylinder in der im vorigen Paragraph beschriebenen Weise her und führe den Versuch ganz so, wie dort beschrieben ist, aus. Einfacher geschieht es auf folgende Art: Man leite Äthylen (aus dem Gasometer) in einen einfachen BUNSEN'schen Brenner und entzünde es. Dann leite man mittels eines umgebogenen Rohrs Sauerstoff in eines der unteren Luflöcher; die Flamme brennt anfangs ruhig weiter, sobald aber die Gasmischung in der Röhre explosiv geworden ist, erfolgt ein starker Knall. — Zur Herstellung eines explosiven Gemenges mit Luft sind 15 Volumen der letzteren auf 1 Volum Gas nötig, doch sind auch Gemenge mit weniger Luft schon explosiv, verpuffen aber mit geringerer Intensität. Man zeigt dies, indem man zuerst in einen Fuszcylinder, dessen Inhalt man ausgemessen hat, $\frac{1}{15}$ Wasser gießt, denselben mit der Glasplatte bedeckt, in der pneumatischen Wanne so umkehrt, daß der Rand des Cylinders nur sehr wenig ins Wasser taucht, und dann Äthylen einführt, bis eine Blase heraustritt. Nach gehöriger Mischung der beiden Gase bewirkt man die Explosion. Hierauf wiederholt man den Versuch mehrmals, indem man grössere Mengen Wasser, z. B. $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{10}$ etc. eingesetzt und im übrigen ebenso verfährt. Die Explosionen werden immer schwächer und hören bald auf, obwohl verhältnismässig ansehnliche Mengen Luft in dem Gasgemische enthalten sind.

d) Die Verbrennung von Äthylen in Chlorgas kann mit demselben Apparat und in derselben Weise ausgeführt werden wie beim Sumpfgas.

III. Leuchtgas.

§ 257. Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen im kleinen.

Eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase (5) mit tubulierter Vorlage und daran befestigtem kurzen Gasausströmungsrohre. Steinkohle.

Steinkohle wird gröslich gepulvert und damit der Bauch einer Retorte zur Hälfte gefüllt, diese dann mit einer Vorlage verbunden und erhitzt (Fig. 866). Man beobachtet das Aufsteigen braungefärbter Dämpfe, welche sich zuerst in der Retorte, dann im Halse und zuletzt in der

Vorlage zu Teer verdichten, während das austretende Gas nach dem Anzünden mit ruhig leuchtender Flamme brennt. Man setze den Versuch bis zum Aufhören der Gasentwickelung fort und kühle währenddessen die Vorlage durch wiederholtes Aufgießen von Wasser. Nach dem Auseinandernehmen des Apparats gießt man den Teer in ein Becherglas und kann nun deutlich wahrnehmen, daß derselbe aus einem wässerigen und einem dicken ölichen Bestandteile besteht.

Da bei der Besprechung der Leuchtgasfabrikation die Bestandteile des rohen Leuchtgases namhaft zu machen sind, wobei auf den Anteil hinzuweisen ist, den die nicht gasförmigen, aber flüchtigen Teerbestand-

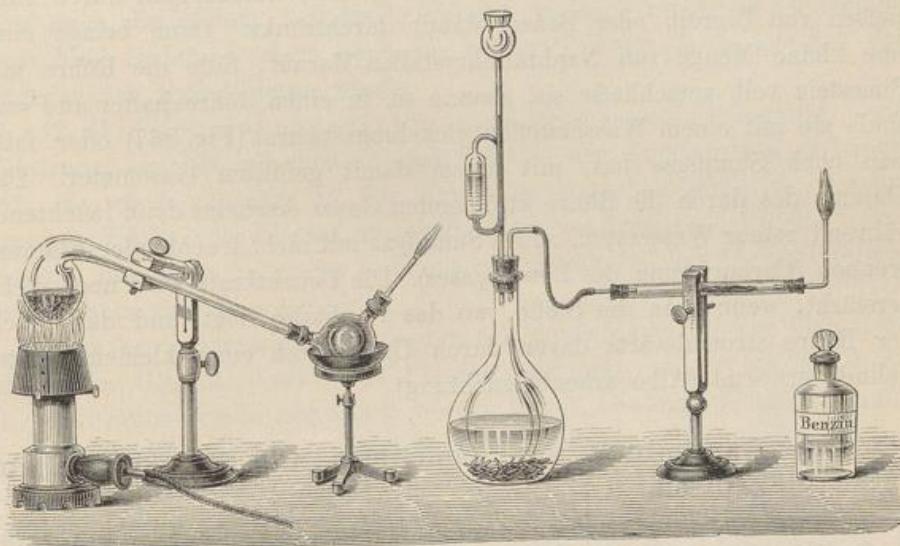


Fig. 866.

Trockene Destillation von Steinkohle.

Fig. 867.

Leuchtendmachen von Wasserstoff.

teile (Benzol, Naphtalin etc.) auf die Leuchtkraft des Gases ausüben, da ferner auf die Zersetzung schwerer Kohlenwasserstoffe durch starkes Überhitzen (Abscheidung von Retortenkohle unter Bildung schwach leuchtender, kohlenstoffärmer Gase) aufmerksam zu machen sein wird, so dürfen folgende Versuche am Platze sein.

a) Zersetzung von Äthylen durch Wärme. Man leite durch eine enge böhmische Röhre, welche auf zwei Röhrenträgern liegt, aus einem Gasometer Äthylen in langsamem Strome und entzünde dasselbe am Austritt der Röhre, welche zu diesem Zwecke durch einen mit engem Glasrohr versehenen Kork verschlossen ist. Dann bringe man die Röhre durch Anzünden der Röhrenheizlampe zu möglichst starkem Glühen. Während die Flamme an Leuchtkraft abnimmt, beobachtet man im Innern

der Röhre eine Abscheidung von festem Kohlenstoff. — VAN HASSELT* empfiehlt, die Zersetzung des Äthylens in folgender Weise zu bewirken. Ein Platinblech wird über einem Glasstäbe zu einer Röhre zusammengerollt und die beiden Enden derselben in eine gut passende Glasröhre etwa 1 cm tief hineingesteckt. Die eine der letzteren ist ausgezogen und dient als Brenner. Man leitet Äthylen hindurch und zündet es an. Dann erhitzt man mit einer Gebläselampe das Platinrohr, worauf sich Kohlenstoff abscheidet.

b) Leuchtendmachung nicht leuchtender Flammen. Eine etwa 30 cm lange Glasröhre, mit durchbohrten Korken zu verschließen, wird zu $\frac{3}{4}$ mit groben Bimssteinstücken gefüllt, welche man durch Eingießen von Ligroin oder Benzol damit durchtränkt. Dann bringe man eine kleine Menge von Naphtalinkristallen darauf, fülle die Röhre mit Bimsstein voll, verschließe sie, spanne sie in einen Röhrenhalter und verbinde sie mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat (Fig. 867) oder, falls man noch Sumpfgas hat, mit einem damit gefüllten Gasometer. Die Flamme des durch die Röhre strömenden Gases erscheint dann leuchtend, während reiner Wasserstoff, sowie Sumpfgas mit nicht leuchtender Flamme brennen (Carburierung des Leuchtgases). Die Leuchtkraft wird noch mehr verstärkt, wenn man die Stelle, wo das Naphtalin liegt, und das Stück der Röhre stromabwärts davon durch Unterhalten einer kleinen Lampe gelinde erwärmt (Albocarbonbeleuchtung).

§ 258. Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen im grossen.

Der in Figur 868 und 869 (auf S. 760 und 761) abgebildete Apparat ist bestimmt, den Prozess der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, wie er im grossen zur Ausführung gelangt, in allen seinen Teilen und im Zusammenhang derselben untereinander darzustellen. Die hierzu benutzten Apparate weichen zwar bezüglich ihrer äusseren Gestalt von den in der Technik gebräuchlichen zum Teil ab, funktionieren aber in derselben Weise und liefern dieselben Zwischenprodukte wie dort.

1. Der Retortenofen der Gasfabrik ist durch einen eisernen Topf vertreten, dessen mittels eines Bügels festzuverschraubender Deckel mit einem Sicherheitsventil und einem langen, umgebogenen, eisernen Gasableitungsrohr versehen ist. Der Topf ist groß genug, um 1 kg Steinkohlen, welche man zu einem gröslichen Pulver zerstößt, zu fassen. Der Deckel ist sorgfältig aufgeschliffen und ermöglicht einen dichten Verschluss. Die Erhitzung geschieht durch eine der kräftigsten Lampen,

* *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 495.

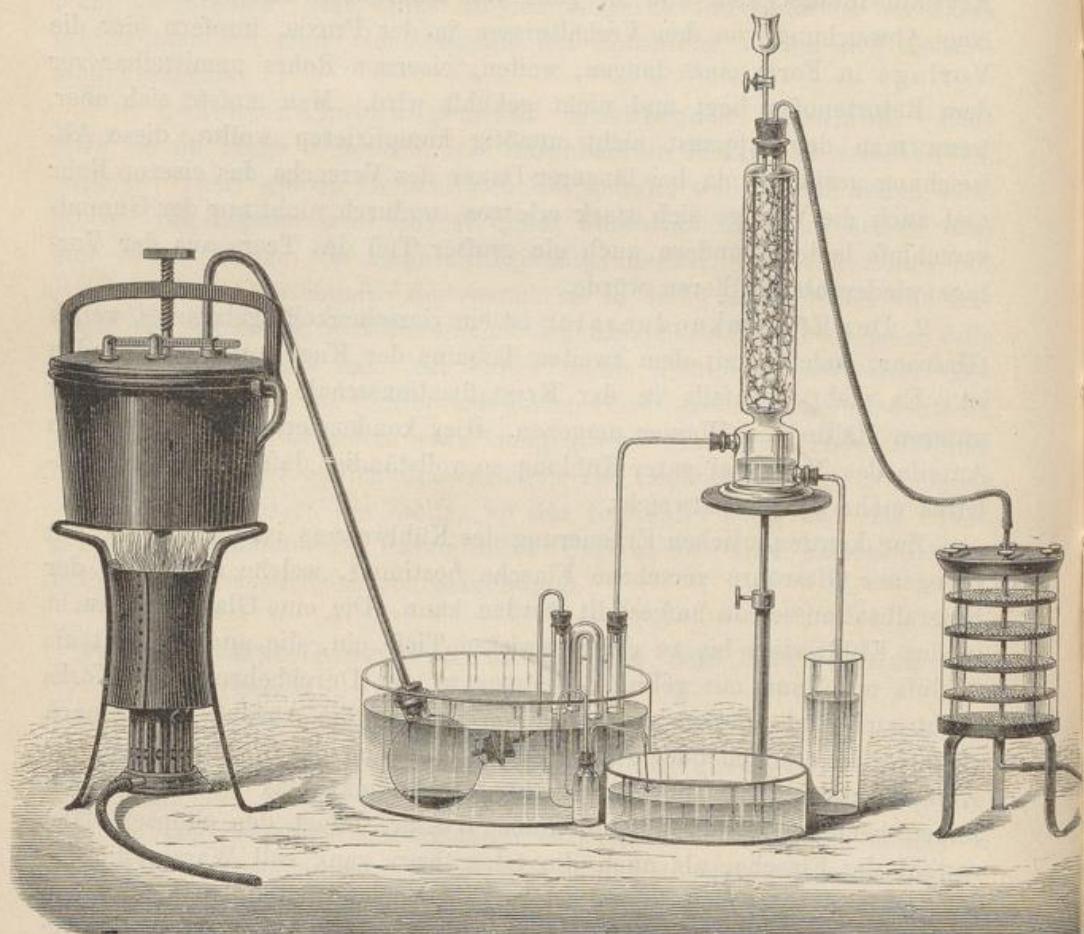
deren Flamme so groß gemacht werden kann, daß sie den ganzen Boden des Topfs umspült. Das eiserne Gasableitungsrohr mündet in eine doppelt tubulierte Kugelvorlage und ist durch einen durchbohrten Gummistöpsel luftdicht darin befestigt. In dieser sammelt sich der größte Teil des Teers und des Ammoniakwassers. Sie liegt in einer der größten Krystallisationsschalen und ist ganz von Kühlwasser umgeben. Dies ist eine Abweichung von den Verhältnissen in der Praxis, insofern hier die Vorlage in Form eines langen, weiten, eisernen Rohrs unmittelbar vor dem Retortenofen liegt und nicht gekühlt wird. Man mußte sich aber, wenn man den Apparat nicht unnötig komplizieren wollte, diese Abweichung gestatten, da bei längerer Dauer des Versuchs das eiserne Rohr und auch die Vorlage sich stark erhitzen, wodurch nicht nur der Gummiverschluß leiden, sondern auch ein großer Teil des Teers aus der Vorlage wieder abdestillieren würde.

2. Der Röhrenkondensator ist ein vierschenkelig gebogenes, weites Glasrohr, welches mit dem zweiten Tubulus der Kugelvorlage verbunden ist. Es steht ebenfalls in der Krystallisationsschale und ist in seiner unteren Hälfte von Wasser umgeben. Hier kondensieren sich die letzten Anteile des Teers bei guter Kühlung so vollständig, daß nichts Verdichtbares mehr daraus entweicht.

Zur kontinuierlichen Erneuerung des Kühlwassers ist eine kleine, mit gebogener Glasmöhre versehene Flasche bestimmt, welche außerhalb der Krystallisationsschale aufgestellt werden kann. Die eine Glasmöhre taucht in das Kühlwasser bis zu einer gewissen Tiefe ein, die andere dient als Abfluß und kann mit gelinder Reibung in der Durchbohrung des Korks leicht auf- und abwärts geschoben werden, um die Ausflussoffnung nach Belieben zu erhöhen oder zu vertiefen. Nachdem das Kühlwasser in die Krystallisationsschale eingegossen ist, taucht man das Fläschchen mit seinen beiden Glasmöhren ganz unter Wasser, öffnet den Stöpsel, läßt sowohl die Flasche, als auch die Glasmöhren ganz voll Wasser fließen, setzt unter Wasser den Stöpsel wieder auf, verschließt die beiden offenen Enden der Glasmöhren mit dem Daumen und setzt den Apparat so, wie die Figur zeigt, neben die Kühlsschale, so daß das eine Glasrohr in das Kühlwasser eintaucht. Befindet sich die äußere Abflussoffnung des anderen Rohrs unterhalb des Wasserspiegels in der Schale, so wirkt der Apparat als Heber und läßt so lange Wasser aus der Schale fließen, bis die Abflussoffnung im Niveau steht. (Da der Abfluß nicht ohne Reibung des Wassers an den Glaswänden erfolgt, so hört er in der That schon auf, wenn der Wasserspiegel noch ein oder mehrere Centimeter höher steht, als die Ausflussoffnung; durch Auf- und Abwärtsschieben der Abflusrmöhre im Korke kann man dies nach Belieben regulieren.) Durch

eine andere Glasmöhre, welche man mit der Wasserleitung oder einem höher stehenden (in der Figur nicht abgebildeten) Wasserreservoir verbindet, leitet man kaltes Wasser bis auf den Boden der Kühlflasche.

3. Der Coaksreiniger oder Scrubber, in der Praxis ein mit Coaksstücken gefüllter Turm, wird bei diesem Apparat durch einen ge-



Retortenofen.

Vorlage und Kondensator.

Scrubber.

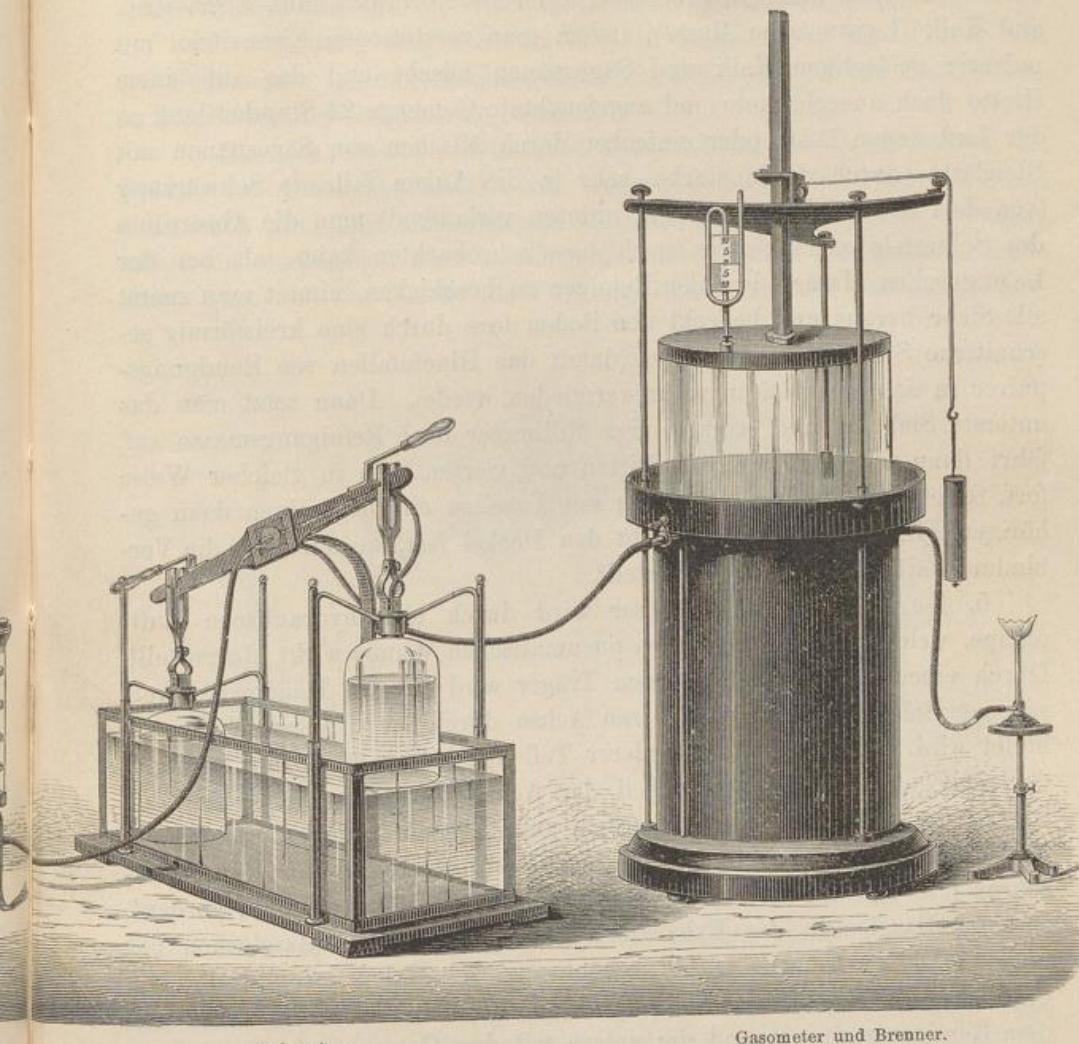
Trockenreiniger

Fig. 868.

Darstellung von Stein

wöhnlichen gläsernen Absorptionsturm gebildet, dessen unterer Teil zwei Tubulaturen hat, von denen die eine etwas höher steht, als die andere. Der obere lange Teil ist mit Bimssteinstücken gefüllt, ein doppelt durchbohrter Kork verschließt die obere Öffnung und trägt einen Hahntrichter und ein umgebogenes Gasableitungsrohr, beide dicht unter dem Kork endigend. Die Verbindung mit dem Röhrenkondensator erfolgt durch die

obere Tubulatur, während aus der unteren ein Abflussrohr senkrecht nach unten führt. Die Länge des letzteren muß größer sein, als die Höhe der Glocken des Exhaustors (siehe unter 5).



Exhaustor.

Gasometer und Brenner.

Fig. 869.

n Steinkohlengas.

4. Der Trockenreiniger. Ein weiter Glascylinder, im Innern mit vier übereinander liegenden horizontalen Drahtsieben und oben mit einer Fassung versehen, mittels der man einen Deckel luftdicht aufschrauben kann. Durch letzteren geht ein kurzes senkreiches Rohr, welches mittels eines Kautschukschlauchs mit dem Gasableitungsrohr des Scrubbers verbunden ist, und im Boden ist ein zweites rechtwinklig

umgebogenes Gasableitungsrohr eingesetzt. Die Siebböden können einzeln herausgenommen werden, indem jeder derselben drei kurze Füsse und in der Mitte oben einen Draht als Handgriff hat. Die Reinigungsmasse bereitet man entweder, entsprechend der früheren Praxis, aus Eisenvitriol und Kalk (LAMING'sche Masse), indem man zerstoßenen Eisenvitriol mit pulverig gelöschem Kalk und Sägespänen mischt und das auf einem Brett flach ausgebreitete und angefeuchtete Gemenge 24 Stunden lang an der Luft liegen lässt: oder einfacher durch Mischen von Sägespänen mit Bleiglätte, durch deren starke, sehr in die Augen fallende Schwärzung (von dem oberen Sieb nach dem unteren verlaufend) man die Absorption des Schwefelwasserstoffgases noch besser beobachten kann, als bei der LAMING'schen Masse. Um den Reiniger zu beschicken, nimmt man zuerst alle Siebe heraus und bedeckt den Boden lose durch eine kreisförmig geschnittene Scheibe Filtrerpapier (damit das Hineinfallen von Reinigungspulver in das Gasableitungsrohr vermieden werde). Dann setzt man das unterste Sieb ein und streut einige Millimeter hoch Reinigungsmasse auf, fährt dann mit dem zweiten, dritten und vierten Sieb in gleicher Weise fort, fettet den Rand der Fassung mit Vaseline ein, legt einen dazu gehörigen Filzring auf und schraubt den Deckel fest, worauf man die Verbindung mit dem Scrubber herstellt.

5. Der Exhaustor. Dieser wird durch eine hydraulische Luftpumpe, welche in einer gläsernen pneumatischen Wanne wirkt, dargestellt. Durch einen gekrümmten eisernen Träger wird ein mit Handgriffen versehener Balancier getragen, dessen Achse durch einen Vierweghahn gebildet wird. Der eine Weg (vorderer Teil der Achse) führt zum Reiniger, der entgegengesetzte (hinterer Teil der Achse) zum Gasometer. An den Armen des Balanciers sind außerdem zwei Röhren befestigt, welche die beiden anderen Wege bilden und durch Vermittelung zweier Kautschukröhren (die eine ist in der Abbildung leider nicht mit gezeichnet worden!) zu den Glasglocken des Exhaustors führen. Jede der Glasglocken hat ungefähr $1\frac{1}{2}$, 1 Inhalt. Die Durchbohrung des Hahns ist nun derartig bewirkt, dass bei schiefer Stellung des Balanciers die obere Glocke mit dem Reinigungsapparat und die untere mit dem Gasometer in Verbindung steht. Bei der in der Figur gezeichneten Stellung ist es also die Glocke auf der rechten (vorderen) Seite, in welche das Gas aus dem Reinigungsapparat eingesaugt wird, während aus der linken (hinteren) durch den Druck des Wassers das Gas in den Gasometer getrieben wird. Giebt man dem Balancier die umgekehrte Stellung, so dass die hintere Glocke aufgezogen und die vordere niedergedrückt wird, so ist infolge der hierdurch bewirkten Umstellung des Hahns auch die Verbindung der beiden Glocken umgekehrt, d. h. das Gas strömt nun in die hintere Glasglocke

und wird aus der vorderen herausgepresst. Jede Glocke hat zwei seitliche Führungen durch Metallhülsen, welche sich über Messingstangen schieben, und außerdem ist an der einen Führung eine mit Feder versehene Sperre angebracht, welche, nachdem der Balancier die eine oder die andere Stellung eingenommen hat, in einen oben, bzw. unten auf der Führungsstange angebrachten Zahn einschnappt, wodurch die Glocken in ihrer Stellung festgehalten werden.

6. Der Gasometer. Dieser ist entsprechend den Verhältnissen der Praxis ein Glockengasometer mit Gegengewicht. Die Glocke ist aus Glas, oben mit dicht aufgekittetem Metaldeckel, aus der Mitte desselben steigt ein vierkantiger Messingstab auf, welcher durch eine gut adjustierte Hülse geht und der Glocke als Führung dient. Auf der Stange ist über-

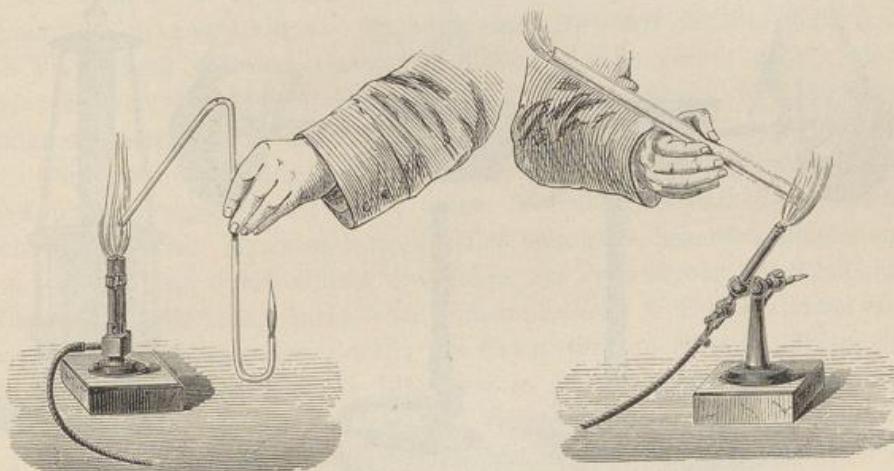


Fig. 870.

Innerer Zustand der Flamme.

Fig. 871.

dies eine Teilung angebracht, an welcher man die Anzahl der in den Gasometer eingetretenen Liter Gas direkt ablesen kann. Ferner befindet sich ein kleines Wassermanometer auf dem Deckel der Glocke, welches den inneren Druck des Gases angibt. Durch Auflegen scheibenförmiger, 5 mm dicker, an der einen Seite ausgeschnittener Bleiplatten auf das cylindrische Gegengewicht der Glocke kann man den Druck regulieren, wenn das Gewicht der Glocke durch Aufsteigen aus dem Wasser zunimmt. Der zweite Hahn des Gasometers ist mittels eines Kautschuk-schlauchs mit einem Gasbrenner verbunden.

Soll die Gasbereitung in Gang gesetzt werden, so schüttet man zuerst in den eisernen Topf eine abgewogene Menge fetter Steinkohlen, schraubt den Deckel fest zu und stellt die Verbindung mit der Vorlage, dem Röhrenkondensator und dem Scrubber her, hierauf gießt man Kühlwasser

in die Schale, stellt das Überlaufflächchen an seinen Ort, gießt Wasser in den Hahntrichter des Scrubbers und stellt ein mit Wasser gefülltes Cylinderglas unter das Ablaufrohr des letzteren. Dann öffnet man den Hahn des Trichters und läßt so viel Wasser durch den Scrubber laufen, bis dasselbe die Höhe des Ablaufrohrs erreicht hat und aus demselben abfließt, worauf man den Hahn wiederum schließt. Nun steckt man den Schlauch, welcher vom Scrubber zum Trockenreiniger führt, auf das Gasableitungsrohr des ersten, saugt Luft aus den vier miteinander verbundenen Apparaten, bis das Wasser etwa bis zu dem Knie des Ablauftrohrs gestiegen ist, und schließt den Schlauch mittels eines vorher über-

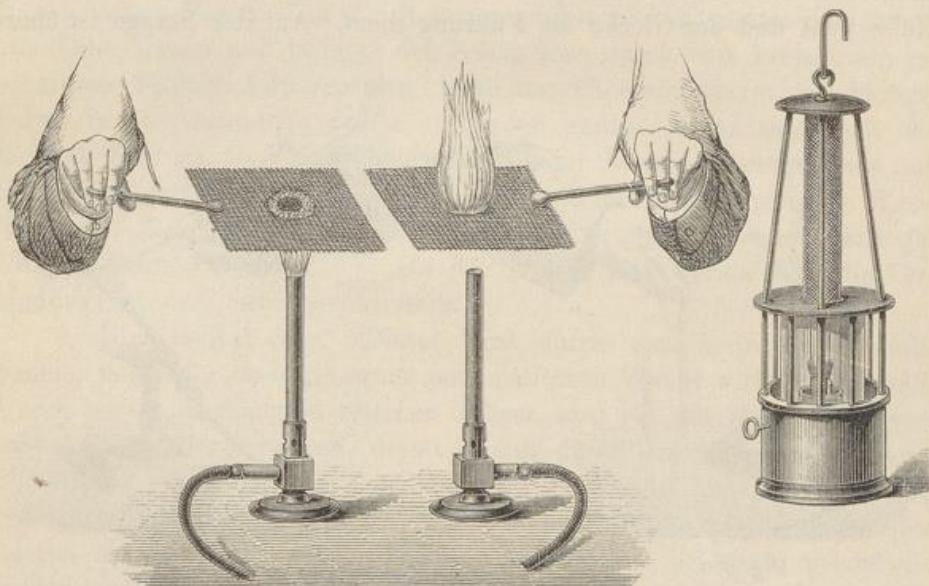


Fig. 872.

Abschneidung der Flamme durch Drahtnetz.

Fig. 873.

Fig. 874.
Sicherheitslampe.

geschobenen Quetschhahns. So läßt man den Apparat einige Zeit stehen und beobachtet an dem Stande des Wassers des Ablauftrohrs, ob alle Verschlüsse dicht sind. Ist dies der Fall, so wird der in der oben unter 4. beschriebenen Weise vorgerichtete Trockenreiniger verbunden und auch dieser durch Saugen an seinem Ableitungsrohr auf Dichtheit seines Verschlusses geprüft. Dann verbindet man den Exhauster in der durch die Figur erläuterten Weise mit dem Reiniger, gießt die Wanne so weit voll Wasser, daß die tief stehende Glocke davon ganz bedeckt wird, und bringt, nachdem sich diese mit Wasser gefüllt hat, den Balancier in die umgekehrte Stellung, wodurch in allen mit dem Exhauster verbundenen Apparaten ein verminderter Luftdruck hergestellt wird, infolgedessen das

Wasser in dem Ablaufrohr des Scrubbers steigt. Zeigt sich auch jetzt nach einigem Warten keine Änderung in dem Stande des Wassers in der Röhre, so kann man mit dem Heizen des Topfes beginnen.

Man giebt anfangs nur schwaches Feuer und verstärkt es erst allmählich. Bald machen sich teerige Dämpfe in der Vorlage sichtbar, welche sich kondensieren, und das Wasser in der aufgezogenen Glocke sinkt allmählich. Nachdem sich diese nahezu mit Gas gefüllt hat, bringt man den Balancier des Exhaustors in die umgekehrte Stellung, worauf sich die zweite Glocke mit Wasser füllt, während aus dem Schlauch, welcher nach dem Gasometer zu führen bestimmt ist, Luft entströmt. Diese fängt man noch nicht auf. Nachdem aber mehrere Glocken Gas entwickelt worden sind, nimmt man eine Probe davon in einem Cylinder über Wasser (gleich in der Wanne des Exhaustors) und prüft durch Entzünden, ob das Gas genügend frei von Luft ist. Nachdem auch dies erreicht ist, stellt man die Verbindung mit dem Gasometer (dessen Glocke vorher ganz niedergedrückt war) her, öffnet den vorderen Zuströmungshahn und lässt den hinteren einstweilen geschlossen.

Die Gasentwickelung nimmt nun ihren regelmässigen Fortgang und wird unter Steigerung der Hitze immer lebhafter, so dass die Glocken sich rasch füllen. Man hat hierbei nichts weiter zu beachten, als erstens von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Hahns am Trichterrohr des Scrubbers Wasser über die darin enthaltenen Bimssteinstücke fliessen zu lassen und zweitens die Stellung der Glocken des Exhaustors im richtigen Zeitpunkt zu wechseln. Nachdem einige Liter Gas in dem Gasometer angesammelt sind, kann man den Ausströmungshahn desselben durch einen Kautschuk-schlauch mit einem Gasbrenner verbinden und das ausströmende Gas hier anzünden. Hierbei lassen sich zugleich Beobachtungen über die Gestalt und Grösse der Flammen aus verschiedenen Brennern, sowie über den Einfluss des Drucks auf die Natur der Flamme verbinden. Man hat zu diesem Zwecke ein Sortiment aller möglichen Brenner in Vorrat, sie passen alle in ein und dasselbe Standrohr und lassen sich deshalb leicht auswechseln. Den Druck des Gases kann man bei mittlerer Stellung der Gasometerglocke durch Auflegen und Abnehmen von Gewichten zwischen 1 und 10 cm variiieren.

§ 259. Einige Versuche über die Natur der Flamme.

- a) Eine zweimal gebogene, im Innern 4—5 mm weite Glasröhre (Fig. 870), ein weiteres, beiderseits offenes Glasrohr. Ein Dreibrenner, eine Gebläselampe.
- b) Ein Drahtnetz, eine Sicherheitslampe, ein hohes, weites Cylinder-glas mit Holzdeckel. Äther.

a) Innerer Zustand der Flamme. Dafs das Innere der Leuchtgasflamme noch unverbrannte Gase enthält, läfst sich in der durch Figur 870 erläuterten Weise zeigen. Obgleich das dem BUNSEN'schen Brenner entsteigende Gas bereits mit Luft gemischt ist, gelangt es doch im Innern nicht zur vollkommenen Verbrennung, sondern erst nachdem es von außen her auch noch mit genügenden Luftpengen in Berührung kommt. Sogar in der Flamme der Gebläselampe bleibt ein Teil des Gases unverbrannt, was sich aus dem in Figur 871 dargestellten Ver- such ergiebt.

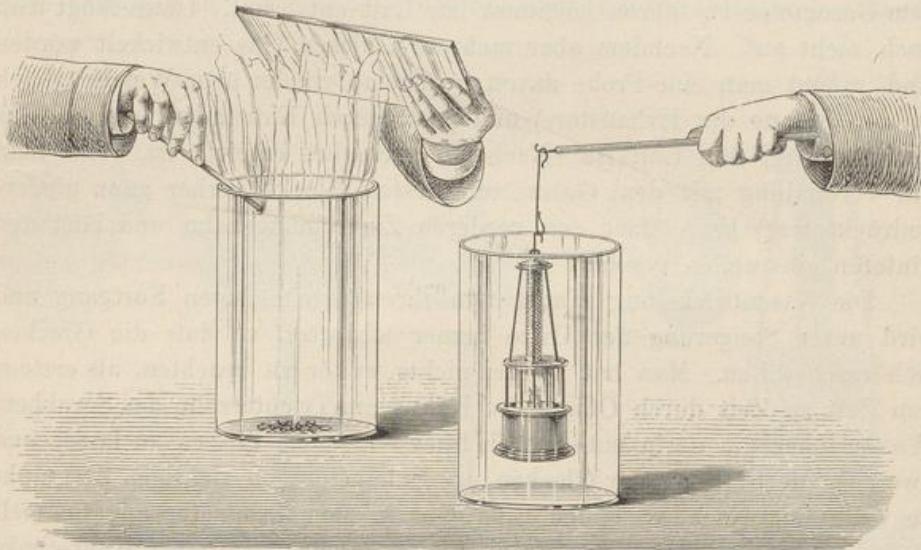


Fig. 875. Explosive Verbrennung in
Ätherdampf.

Fig. 876. Sicherheitslampe in Äther-
dampf.

Das Vorhandensein brennbarer Gase im dunklen Kern einer Kerzenflamme wird nach BRANDSTÄTTER* folgendermaßen gezeigt. Man verbindet zwei gleichgrosse Spitzballons (wie Scheidetrichter gestaltet) mit ihren unteren Spitzen vermittelst eines Kautschukschlauchs. Das Ganze ist an einem Stative so befestigt, dass die Ballons wie an einem Wabebalken gehoben und gesenkt werden können. Man füllt den tiefer gestellten Ballon mit Wasser, treibt dieses dann durch Heben desselben in den anderen Ballon bis in den Tubus desselben, welchen man mittels eines Stöpsels, durch den eine Glaskröpfchen geführt ist, verschließt. Jetzt wird durch einen über den Kautschukschlauch geschobenen Quetschhahn die Verbindung der beiden Ballons unterbrochen, so dass ein Zusammenfließen

* Zeitschr. für physikal. und chem. Unterr., Bd. 9, S. 171. — Chem. Centr.-Blatt 1896, II, S. 410.

des Wassers verhindert ist. Dann führt man die Spitze der Glasmöhre in den dunklen Kern einer Kerzenflamme ein und öffnet den Quetschhahn vorsichtig, so daß das Wasser in den unten befindlichen Spitzballon abfließt und die Gase in den oberen eingesogen werden. Ist dieser Ballon dann ganz gefüllt, so läßt man durch Heben des anderen Ballons die Gase wieder austreten und kann sie dann am Ausströmungsende entzünden, wo sie mit hellleuchtender Flamme brennen.

b) Abkühlende Wirkung fein geflochtener Drahtnetze.
Durch ein fein geflochtes Drahtnetz, welches man mitten in eine Flamme hält, schlägt diese nicht durch, solange das Metall nicht stark glühend ist. Die Gase entweichen unverbrannt (Fig. 872). Läßt man in umgekehrter Weise das Gas unentzündet aus einem Brenner durch ein Drahtnetz strömen und entzündet es oberhalb des letzteren, so schlägt die Flamme nicht zum Brennerrohr hindurch (Fig. 873). Bekanntlich beruht hierauf die schützende Wirkung der DAVY'schen Sicherheitslampe (Fig. 874), welche sich durch einen in Figur 875 und 876 abgebildeten Versuch vorführen läßt. Man gieße in einen hohen und weiten Glascylinder einige Kubikcentimeter Äther, bedecke denselben mit einer Glasplatte und schwenke ihn mehrmals um, dann zeige man nach Abziehen der Glasplatte durch Entzündung das Vorhandensein eines explosiven Gasgemenges und lösche die Flamme durch Aufdecken eines Holz- oder Pappdeckels. Man blase hierauf den Cylinder mittels eines Blasbalgs gut aus, stelle durch abermaliges Eingießen von Äther und Umschwenken wieder eine explosive Mischung her und senke eine zuvor angezündete Sicherheitslampe ein. Nach kurzer Zeit wird im Innern der Lampe eine Explosion erfolgen, wodurch diese verlöscht, ohne daß sich die Entzündung auf das im Cylinder enthaltene Gasgemenge fortpflanzt.

IV. Siliciumwasserstoff.

§ 260. Darstellung und Eigenschaften des Siliciumwasserstoffs.

Siliciummagnesium. Eine dreihalsige Woulfe'sche Flasche (500 ccm), in der mittleren Öffnung ein Hahntrichter, in einer seitlichen ein 5 mm weites, dicht unter dem Korken endigendes, außen schräg umgebogenes Gasableitungsrohr, in der anderen seitlichen Öffnung ein bis auf den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr. Ein Wasserstoffentwickelungsapparat. Eine Krystallisationsschale.

Zur Darstellung von Siliciummagnesium stellt man ein Gemenge von 40 Teilen geschmolzenem und geriebenem Chlormagnesium, 45 Teilen scharf getrocknetem Kieselfluornatrium und 10 Teilen verknistertem Kochsalz her, indem man das Ganze in einer Reibschale fein zerreibt und sorgfältig mischt, dann bringe man in einem Glühofen einen hessischen Tiegel zum starken Glühen, schneide rasch 20 Teile Natrium in kleine Stücke, schüttele diese mit dem obigen Gemenge gut zusammen und trage das Ganze in den Tiegel ein, worauf man ihn sofort bedeckt und die Erhitzung fortsetzt. Unter prasselndem Geräusch findet die Reduktion des Magnesiums und Siliciums statt, welche sich zum Teil miteinander verbinden. Nach dem Abkühlen erhält man eine grauschwarze Masse, welche von schwarzen Blättchen und Kugelchen durchsetzt ist. Sie dient, nachdem sie gröslich zerstossen ist, zur Bereitung des Siliciumwasserstoffgases. Man bringe sie zu diesem Behufe in die oben erwähnte dreihalsige Flasche, gieße dieselbe zur Hälfte voll Wasser, verschließe alle drei Korke, verbinde das Gasableitungsrohr mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat und lasse das Gaseinleitungsrohr aus der dreihalsigen Flasche in eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale tauchen. Dann gieße man etwas Wasser in den Hahntrichter, lasse dasselbe durch Öffnen des Hahns in der Weise herabfließen, daß die Luft aus dem Trichterrohr verdrängt wird, schließe den Hahn und treibe alle Luft durch Wasserstoff aus dem ganzen Apparate aus. Nachdem dies geschehen ist, fülle man den Trichter mit konzentrierter Salzsäure und lasse selbige durch vorsichtiges Öffnen des Hahns in das Entwickelungsgefäß einströmen, doch mit der Vorsicht, daß keine Luft mit eindringt. Die Entwicklung des Gases beginnt sogleich, und nach einiger Zeit entzünden sich die aus dem Sperrwasser ausgetretenen Blasen von selbst unter Bildung von weißen Rauchringen. Man setze das Nachgießen von Salzsäure so lange fort, bis alles Siliciummagnesium zersetzt ist. (Abbildung siehe auf der Tafel am Ende des Werks, Figur 8.) Der zur Ausführung des Versuchs noch notwendige Wasserstoffentwickelungsapparat ist in der Figur der Raumersparnis halber weggeblieben.

V. Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper.

§ 261. In neuester Zeit hat LEPSIUS* einen Apparat in die Experimentalchemie eingeführt, welcher sehr vielfacher Anwendungen fähig ist, aber zu seinem Gebrauch allerdings den Strom einer kräftigen Dynamomaschine verlangt. Der Apparat (Fig. 877) besteht aus einem Glasrohr von 40 mm Durchmesser und 300 mm Länge, welches oben mit einem gut schließenden Glashahn, unten mit einem Ablaufhahn, und an der entgegengesetzten Seite mit einem nach aufwärts gerichteten, oben in eine Kugel endigenden Glasrohr versehen ist. Es ruht in einer passend geformten, innen mit Tuch ausgefütterten Messinghülse auf einem etwa 250 mm hohen eisernen Fuß. Etwa 40 mm unterhalb des Hahns sind zwei seitliche Ansätze von 15 mm Länge und 15 mm Durchmesser geschmolzen. Diese werden durch gut schließende Gummistöpsel verschlossen, welche zwei dünne cylindrische Stäbchen von Retortenkohle tragen. Die Einrichtung ist so getroffen, daß bei richtigem Einsetzen der Stöpsel die Kohlenstäbchen etwa 10 mm aneinander vorbei geschoben werden können und dann einen seitlichen Abstand von 1—2 mm zwischen sich lassen.

Bei dem Gebrauch wird nach Schließung eines kräftigen Stroms von 30—50 Volt zwischen den Kohlenstäbchen durch vorübergehendes Zusammendrücken derselben der elektrische Lichtbogen erzeugt, wobei die Kohle der Stäbchen selbst unter Bildung von Kohlensäure, bezw. Kohlenoxyd teilweise verbrennt und die chemische Energie des elektrischen Bogens zur Wirkung gelangt. Man füllt das Zersetzungsröhr bis zur äußersten Spitze mit Quecksilber, stülpt über letztere einen Gummischlauch und saugt durch diesen das Gas, mit welchem die Versuche ausgeführt werden sollen, ein.

Verfügt man über reichlichere Mittel, welche die Anwendung einer Quecksilberwanne mit Senkrohr (S. 46) gestatten, so ist die in Figur 878 dargestellte Anordnung (nach LEPSIUS) zu empfehlen. Die Quecksilberwanne steht für gewöhnlich unter der Platte des Experimentierstells und kann durch eine starke Stahlschraube mittels zweier Kronräder durch eine Kurbel auf- und abbewegt werden. Beim Gebrauch wird der über der Wanne befindliche Teil des Tischblattes durch ein Quecksilber-

* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 23, S. 1418, 1637 und 1642. — Chem. Centr.-Blatt 1890, II, S. 131, 194 und 195.

brett mit entsprechendem Ausschnitt für die Wanne ersetzt und letztere in die richtige Höhe gebracht. Alles übrige ist aus der Abbildung ersichtlich.

Um die Anwendung einer Quecksilberwanne mit Senkrohr auch bei der von mir empfohlenen Einrichtung des Experimentiertischs zu ermöglichen, bleibt die Vorrichtung zum Auf- und Abschrauben weg, und die Wanne findet auf dem Quecksilberbrett über der pneumatischen Wanne ihren Platz (wie oben S. 46 beschrieben ist). Das Quecksilberbrett erhält dann in der Mitte ein Loch, durch welches das Senkrohr geht. Dieses

Loch wird, wenn das Brett ohne Wanne benutzt werden soll, mit einem gut schließenden Korkstopfen verschlossen, auf welchen oben eine Scheibe aus Hartgummi aufgeklebt ist, die das Loch genau schließt. Das Quecksilberbrett hat ferner auf seinem Rande eingesenkt ein festes Schraubengewinde (für gewöhnlich ebenfalls durch eine Schraube mit glattem Kopf verschließbar), in welches eine Eisenstange von 1,5 m Höhe und 15 mm Dicke eingeschraubt werden kann. Mittels einer Doppelmuffe (Doppelnuss) kann auf dem Stativ eine starke Gabel aus Metall festgeschraubt werden, welche zwischen ihren Zinken ein leicht bewegliches Messingrad trägt. Über dieses läuft eine starke Schnur mit einem Doppelhaken aus Stahl, welcher zum Tragen der Meßröhren etc. dient. Mittels der Doppelnuß läßt sich der vordere Rand des Rads mit Leichtigkeit genau senkrecht über dem Senkrohr einstellen, worauf die Schnur durch eine starke Klemmschraube

Fig. 877.
Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper.

fixiert wird. Endlich kann mittels einer leicht beweglichen Hülse ein Zeiger auf der Stange auf- und abgeschoben werden, welcher das Ablesen des Quecksilberstands auf einer Skala ermöglicht.

Das oben beschriebene gläserne Zersetzungsröhr (Fig. 877) erhält, wenn es für eine solche Wanne mit Senkrohr benutzt werden soll, die in Figur 878 dargestellte Form. Es behält dieselbe Gröfse, aber der Ablaufshahn fällt fort, und an Stelle des Steigrohrs tritt ein 50 cm langes und 15 mm weites Glasrohr. Der obere Hahn ist gut eingeschliffen, und, damit die Gummidichtungen in den Seitenröhren gut schließen, wird vor

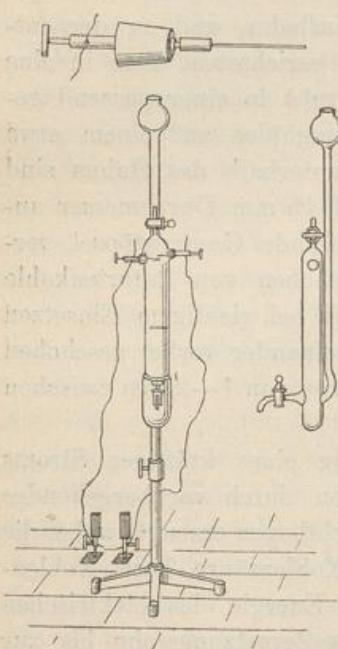


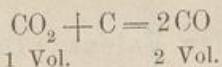
Fig. 877.

Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper.

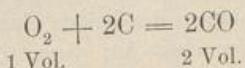
Eindrehung der Kohlenelektroden die innere Glaswandung mit etwas schnell trocknendem dünnen Spirituslack bestrichen.

Mit Hilfe des in Figur 877 abgebildeten Zersetzungsröhrs lassen sich folgende Versuche in kurzer Zeit ausführen:

a) Volumetrische Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd. Man saugt etwa 90—100 ccm gut getrocknete Kohlensäure ein*, stellt durch Öffnung des Ablaufhahns bezw. Nachgießen von Quecksilber das Niveau in beiden Röhren her und markiert den Stand des Quecksilbers durch einen umgelegten Papierstreifen. — Nach Schließung des Stroms tritt unter blendendem Licht die Zersetzung (Dissoziation) der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff ein, wobei sich eine beträchtliche Volumvergrößerung durch rasches Aufsteigen des Quecksilbers im Steigrohr beobachten lässt. Durch den freigewordenen Sauerstoff wird die glühende Kohle sogleich zu einem zweiten Volum Kohlenoxyd verbrannt, und nach Vollendung des Versuchs, Abkühlung des Rohrs und Gleichstellung des Niveaus ergibt sich die Vermehrung des ursprünglichen Volums auf das Doppelte:



b) Volumetrische Umwandlung von Sauerstoff in Kohlenoxyd. Der Apparat wird mit etwa 100 ccm gut getrocknetem Sauerstoff gefüllt und der Lichtbogen erzeugt. Es tritt eine stetige Volumvermehrung ein, indem die Kohle mit lebhaftem Glanz im Sauerstoff verbrennt, und das Resultat ist die Verdoppelung des Volumens nach der Gleichung:

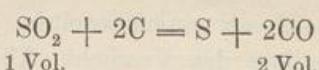


Bei diesem wie bei dem vorigen Versuch kann man das Vorhandensein von Kohlenoxyd leicht dadurch demonstrieren, dass man das Gas nach Öffnung des oberen Hahns aus der Röhre austreibt und entzündet,

* Beim Einsaugen der Gase beachte man folgendes: Zuerst fülle man das Zersetzungsröhr vollständig mit Quecksilber, und zwar bis über den Hahn und bis an die oberste Öffnung der Glasküvette. Dann schließe man den Hahn und lasse (bei Anwendung einer Röhre mit Fuß) das Quecksilber aus dem Steigrohr durch den untersten Hahn abfließen, damit im Rohre verminderter Druck vorhanden sei. Inzwischen wurde das betreffende Gas längere Zeit entwickelt und durch einen offenen Kautschukschlauch abgeleitet, welcher in der Luftabführungsleitung des Experimentierstoffs hängt. Glaubt man, dass das betreffende Gas völlig frei von Luft ist, so schiebt man, ruhig und sicher, das Ende des Kautschukschlauchs über die oberste Öffnung, bis zu welcher das Quecksilber reicht, und öffnet den Hahn so lange, bis die gewünschte Menge Gas eingesogen ist.

wobei es mit einer prachtvollen blauen, mehrere Decimeter hohen Flamme brennt.*

c) Volumetrische Umwandlung von schwefliger Säure in Kohlenoxyd. Dafs der elektrische Lichtbogen die schweflige Säure zersetzt und die Kohle zu Kohlenoxyd verbrennt, lässt sich zeigen, wenn man das Rohr mit etwa 80 ccm trockenem SO_2 -Gas füllt und nach dem Gleichstellen und Messen des Volumens den Lichtbogen wirken lässt. Der ganze innere Gasraum erfüllt sich mit weißen, durch das elektrische Licht „magisch beleuchteten Wolken von abgeschiedenem Schwefel, welche die heftige Bewegung anzeigen, in die die Gasmasse durch den Lichtbogen versetzt wird“ (LEPSIUS). Dabei wächst das Volum des Gases zusehends und ist nach der Beendigung des Versuchs auf das Doppelte gewachsen:



Auch hier lässt sich das Vorhandensein von Kohlenoxyd in der obigen Weise darthun.

d) Demonstration der Valenz. Dafs sich die Halogene, der Schwefel, der Phosphor und der Kohlenstoff mit 1, bzw. 2, 3 und 4 Vol. Wasserstoff verbinden und dabei auf 2 Vol. kondensieren, lässt sich mittels des elektrischen Stroms leicht darthun, wenn man gleiche Volume der vier Gase HJ , H_2S , H_3P und H_4C in demselben durch den Lichtbogen

* Dafs bei der gewöhnlichen Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff zu Kohlensäure das Volumen der beiden Gase ungeändert bleibt, zeigt man nach A. W. HOFMANN (*Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 15, S. 2660. — *Chem. Centr.-Blatt* 1883, S. 363), indem man sich dazu des Zweiliterkolbens bedient, der zur Verbrennung von Phosphor in einem abgegrenzten Luftvolum gebraucht wird (S. 334), jedoch mit der Abänderung, dass man statt des mittleren weiten Rohrs, welches unten einen Phosphorlöffel trägt, ein anderes einsetzt, welches nur, soweit es im Kork steckt, dieselbe Weite hat, dann aber in ein engeres übergeht und unten überdies etwas zusammengezogen ist. Dieses Rohr dient zum Einwerfen eines dünnen Kohlenstäbchens, welches in folgender Weise hergestellt wird. Man formt in einer Reibschale Kienrus mit Gummilösung zu einem steifen Teig und drückt diesen durch ein enges Glasrohr. Die so erhaltenen Stäbchen werden bei 100° getrocknet und in einem Kohlensäurestrom ausgeglüht. — Der Ballon wird nun mit trockenem Sauerstoff gefüllt und ein Kohlenstäbchen, welches an dem einen Ende mit etwas Draht umwickelt und am anderen durch Erhitzen an einer Flamme zum schwachen Glühen gebracht worden ist, so durch das offene Rohr eingeworfen, dass es mit dem Draht in der unteren verjüngten Öffnung des Rohrs hängen bleibt. Der Kork muss sofort wieder aufgesetzt werden. Die Verbrennung in Sauerstoff geht ganz ruhig von statthen, wobei das Quecksilber im Manometer wegen der Erwärmung nicht unerheblich steigt. Nach der Abkühlung aber sinkt es auf seinen früheren Stand zurück.

zersetzt. Man kann die vier Versuche nacheinander ausführen, oder, was entschieden anschaulicher ist, gleichzeitig in vier gleichen Apparaten, welche man durch Nebeneinanderschaltung mit der Elektrizitätsquelle verbindet. Zu letzterem Zwecke brauchen die Röhren nur 35 mm weit zu sein und einen Rauminhalt von etwa 300 ccm zu haben.

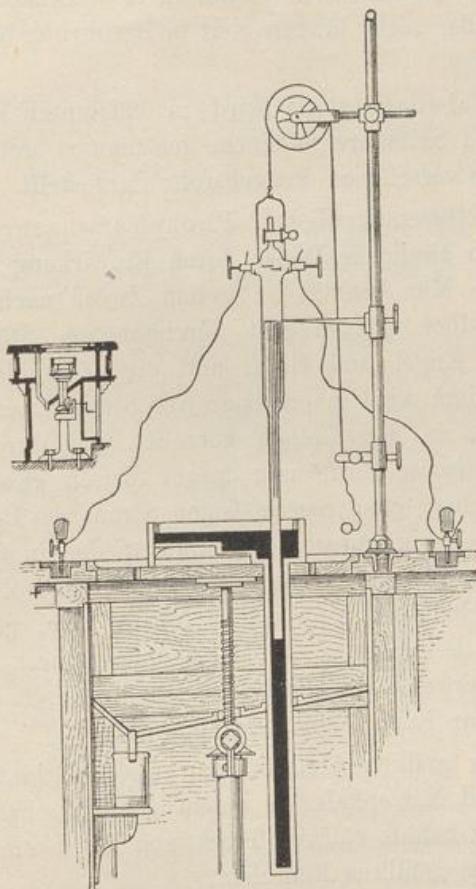


Fig. 878. Quecksilberwanne mit Senkkrohr.

Der Jodwasserstoff wird bereitet, indem man einige Gramm geschmolzener Phosphorsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumjodid in fein gepulvertem Zustand innig vermischt und in einem Reagensrohr über der Bunsenflamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Zur Aufsaugung des HJ-Gases dient ein Fufscylinder von $\frac{1}{2}$ l Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung reicht ein Gaszuführungsrohr bis auf den Boden, die andere ist mit einem kurzen Ableitungsrohr versehen. Durch das längere Rohr

leitet man das HJ-Gas ein, so dass sich der Cylinder unter Luftverdrängung füllt. Ist dies geschehen, so verschließt man die Enden beider Glasröhren vorläufig mit Quetschhähnen und saugt das HJ-Gas erst kurz vor Beginn des Versuchs in den Zersetzungssapparat ein, indem man den oberen Hahn desselben mit dem längeren Glasrohr des Fußcylinders verbindet und die Quetschhähne öffnet. Der Jodwasserstoff darf nämlich mit dem Quecksilber nicht längere Zeit in Berührung bleiben, da er durch dieses zersetzt wird.

Der Schwefelwasserstoff wird in bekannter Weise (S. 717) aus Antimonsulfid und Salzsäure in einem geräumigen mit Hahntrichter und Gasableitungsrohr versehenen Reagensrohr dargestellt.

Den (nicht selbstentzündlichen) Phosphorwasserstoff bereitet man nach HOFMANN in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Kalilauge auf Jodphosphonium. Man benutzt zu diesem Zweck nach A. W. HOFMANN* einen kleinen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stöpsel, welcher ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Gasableitungsröhre trägt. Das Jodphosphonium wird in erbsengroßen Stücken, am besten mit Glassücken gemischt, in den Kolben gebracht und durch den Hahn der Kugelröhre tropfenweise Kalilösung darauf fließen gelassen. Man erhält ohne Erwärmung einen ganz regelmässigen Strom von Phosphorwasserstoffgas, den man beliebig unterbrechen und wieder in Gang setzen kann. Der so entwickelte Phosphorwasserstoff ist überdies vollkommen rein und wird durch Chlorkalklösung, wenn er luftfrei war, gänzlich absorbiert. Beim Überführen des Gases in den Zersetzungssapparat ist besondere Vorsicht darauf zu verwenden, dass keine Spur von Luft mit eindringt, da hierdurch unfehlbar Explosionen eintreten würden.

Das Methan endlich bereitet man durch Erhitzen von trockenem Natriumacetat und Natronkalk in einem schwer schmelzbaren Reagensrohr und leitet es behufs völliger Trocknung durch ein mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure gefülltes Röhrchen.

Die Erscheinungen bei der Zersetzung sind folgende. Beim Jodwasserstoff erglänzt der Lichtbogen mit prachtvollem blauvioletten Licht, und der ganze Raum füllt sich mit Joddämpfen, welche sich an den Wänden niederschlagen oder mit dem Quecksilber verbinden. Das Volum des Gases vermindert sich auf die Hälfte, es muss deshalb durch das Steigrohr rasch Quecksilber nachgefüllt werden.
— Im Schwefelwasserstoff beobachtet man eine bläuliche Färbung

* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 4, S. 200. — Chem. Centr.-Blatt 1871, S. 257.

des hellstrahlenden Lichtbogens unter Entwicklung reichlicher Schwefelwolken, wie bei der Zersetzung von SO_2 . Nach der Abkühlung ist das Volum des Wasserstoffs dem des angewandten Schwefelwasserstoffs gleich. — Beim Phosphorwasserstoff ist der Lichtbogen blendend rot, und unter starker Volumvergrößerung werden rote Wolken von Phosphor gebildet, womit sich die Glaswände überziehen. Das Volum des abgeschiedenen Wasserstoffs beträgt $1\frac{1}{2}$ des ursprünglichen. — Beim Methan endlich scheiden sich schwarze Wolken von Kohlenstoff ab, welche sich im oberen Teile des Gefäßes ansetzen und den Lichtbogen allmählich verdunkeln. Das Volum des freigewordenen Wasserstoffs beträgt das Doppelte des ursprünglichen.

Die Reinigung der Röhren nach Beendigung des Versuchs erfolgt durch anhaltendes Schütteln mit Wasser und Seesand.

e) Wasserzersetzung (Darstellung von Wassergas). Zu diesem Versuch braucht man einen Glasballon von 15—20 cm Durchmesser, dessen Bauch an zwei einander gegenüberliegenden Stellen tubuliert ist. Hier werden Gummistöpsel mit starken kupfernen Röhren eingesetzt, welche an ihren Enden Kohlenstäbe von 5 mm Durchmesser tragen. Durch Schieben werden letztere so gestellt, daß ihre Spitzen 5 mm aneinander vorbeilaufen und ein seitlicher Abstand von etwa 3 mm zwischen beiden bleibt. Der Kolben wird mit der Öffnung nach unten aufgestellt und letztere mit einem doppeldurchbohrten Kork verschlossen, durch welchen eine längere Glasröhre bis fast zur Höhe der Kohlenstäbchen geht und eine kürzere mit dem Stöpsel gerade abschneidet. Durch das längere Rohr leitet man einen raschen Wasserdampfstrom ein und vertreibt die Luft. Das kürzere Rohr verbindet man entweder mit dem unteren Tubus eines gläsernen Gasometers (Fig. 25) oder mit einem in der pneumatischen Wanne aufgestellten Gasauffangungsgefäß. Der Dampfstrom muß kräftig unterhalten werden, während sich die Dampfblasen in Berührung mit dem kalten Wasser unter hörbarem Geräusch kondensieren. Sobald aber der Lichtbogen zwischen den Kohlenspitzen erzeugt wird, hört dieses Geräusch auf, und es beginnt eine reichliche Gasentwicklung, welche so lange dauert, als der Lichtbogen brennt. Hierbei verbrennt die weifsglühende Kohle unter Reduktion des Wasserdamps, und das entwickelte Gas ist ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd nach gleichen Raumteilen. Es entspricht dem durch den Generatorofen unter Einblasung von Wasserdampf erzeugten, sogenannten Wassergas und besitzt eine hohe Verbrennungswärme; man kann, wenn man es in einen DANIELL'schen Hahn leitet, damit Platin

schmelzen, Silber verdampfen und ein intensives Kalk- oder Zirkonlicht erzeugen.

Auch flüssiges Wasser lässt sich mit diesem Apparat zersetzen. Man stellt zu diesem Zweck den Kolben aufrecht, füllt ihn ganz mit Wasser und setzt in den Hals ein Gasableitungsrohr mit Kork ein. Erzeugt man den Bogen, so brennt derselbe im Wasser unter starker Gasentwicklung weiter, wobei sich das Wasser allmählich erwärmt und schließlich zum Sieden kommt.
