



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Erstes Kapitel. Darstellung von Salzen aus Säuren und Basen.

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

Dritter Abschnitt.

Hydrate und Salze.

ERSTES KAPITEL.

I. Hydrate. Reaktion auf nassem Wege.

§ 128. Darstellung von Metallhydraten aus Anhydriden und Wasser.

Mehrere Kelchgläser, rotes und blaues Lackmuspapier. Curcumpapier. Ferner:

a) Zwei Porzellanschalen (4), Kalium und Natrium.

b) Gebrannter Kalk, gebrannter Baryt, zwei Porzellanschalen (12 u. 4).

Die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, sowie die einiger Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) lassen sich durch direkte Verbindung der Anhydride mit Wasser darstellen.

a) Darstellung von Kalium- und Natriumhydrat. Haselnußgroße Stücke der beiden Metalle werden geschmolzen, indem man die Porzellanschale direkt über der Lampe, anfangs gelinde und, nachdem Schmelzung eingetreten ist, etwas stärker erhitzt. Das geschmolzene Metall fängt bald an zu brennen und, indem man die Porzellanschale mit der Zange faßt und durch Bewegung derselben die feurig-flüssige Masse in der Schale ausbreitet, ist die Oxydation in kurzer Zeit vollendet. Der Versuch ist unter dem Abzug auszuführen. Man bedeckt die Schale und läßt sie vollständig erkalten. Hiernach faßt man mit einer Pipette etwas Wasser und läßt dasselbe tropfenweise auf die Oxyde fließen (Fig. 663). Ein jeder Tropfen bringt starkes Zischen hervor. Mit Leichtigkeit mißt man das Wasserquantum so ab, daß nur trockenes Hydrat entsteht, welches man mit einem Hornspatel von der Schale abschabt und auf einer Glasplatte an der Luft liegen läßt, wo es durch Anziehung von

Feuchtigkeit zerfließt. Nach dem Lösen in Wasser zeigt man seine Reaktion auf Lackmus und Curcuma (Fig. 664).

b) Darstellung von Calciumhydrat und Bariumhydrat durch Löschen von Kalk und Baryt. Der gebrannte Kalk muß in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Man bringt einige faustgroße Stücke in die Porzellanschale und übergießt sie mit so viel Wasser, daß sie sich völlig damit vollsaugen können, und auch noch etwas davon auf dem Boden der Schale bleibt. In der Regel vergeht eine längere oder kürzere Zeit (5—15 Minuten), bevor die Einwirkung des Wassers auf den Kalk beginnt. Rascher erfolgt die Wirkung, wenn man warmes

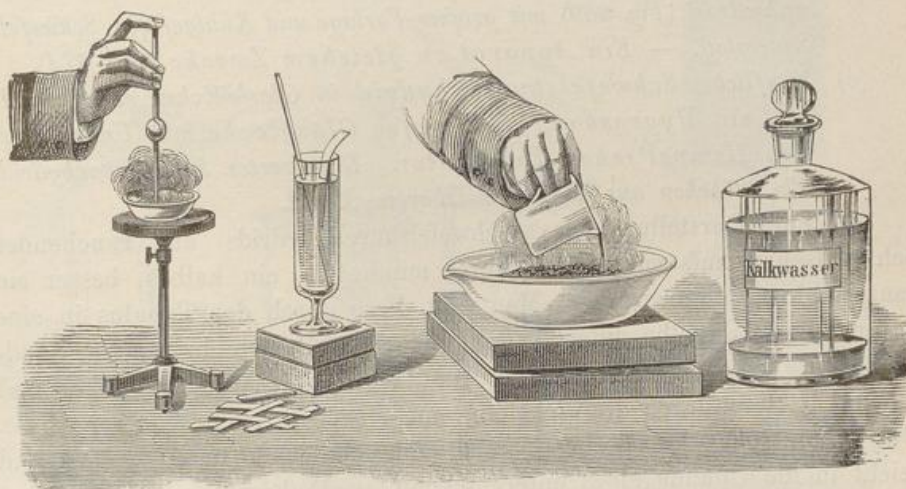


Fig. 663.

Fig. 664.

Fig. 665.

Fig. 666.

Bildung und Reaktion des Kalihydrats.

Löschen und Lösen des Kalks.

Wasser anwendet oder den Kalk vor dem Versuche stark erhitzt, und dann beinahe bis zur Lufttemperatur erkalten läßt. Der Eintritt der Reaktion macht sich durch Entweichung von Wasserdampf unter Zischen und Aufblähen der Kalkstücke bemerklich. Man gießt Wasser in entsprechender Menge nach, doch nur so viel, als vollständig absorbiert wird (Fig. 665). Das Oxyd zerfällt dann völlig zu einem trockenen Pulver von Oxydhydrat, welches man schließlich mit Wasser zuerst zu einem Brei anrührt und dann noch mit so viel Wasser vermischt, daß eine dünne Kalkmilch entsteht, welche man in einem geeigneten Vorratsgefäße aufbewahrt; sie bildet nach dem Absetzen des ungelösten Hydrats klares Kalkwasser (Fig. 666).

Gebrannter Baryt (erhalten durch hinreichend aber nicht zu starkes Erhitzen von Bariumnitrat und Zerstoßen des geschmolzen gewordenen

Rückstands) erhitzt sich beim Besprengen mit Wasser sehr stark unter Bildung von Barythydrat und Entweichen des überschüssigen Wassers als Dampf.

§ 128 A. Darstellung und Verhalten des Schwefelsäureanhydrids zu Wasser.

- a) *Rauchende Schwefelsäure; englische Schwefelsäure.* Eine tubulierte Retorte (6) mit eingeschliffenem Glasstöpsel, eine andere mit eingeschliffenem Thermometer, eine gewöhnliche Kolbenvorlage und eine zweite mit Abflußrohr (Fig. 667).
- b) *Ein Apparat zur direkten Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (Fig. 669) mit großer Vorlage und Kühlgefäß; Schwefel-Sauerstoff.* — *Ein Apparat zu gleichem Zwecke (Fig. 671).*
- c) *Käufliches Schwefelsäureanhydrid in Glaskölbchen einzuschmelzen, ein Hygroskop, eine große Glasglocke mit Untersatz. Ein Hempel'scher Exsikkator. Gepulvertes Borsäureanhydrid. Ein Stäbchen aus leichtschmelzbarem Metall.*

a) Zur Darstellung des Schwefelsäureanhydrids aus rauchender Schwefelsäure muß man von letzterer mindestens ein halbes, besser ein ganzes Kilogramm anwenden. Man füllt diese durch den Tubulus in eine Retorte, stellt dieselbe unter Anwendung eines Retortenhalters im Sandbade auf, schiebt eine mit Abflußrohr versehene Vorlage darüber und dichtet letztere durch Umwicklung mit einem Streifen feuchter Blase. Das Abflußrohr der Vorlage muß senkrecht nach unten gehen und reicht in die Öffnung eines untergesetzten, weithalsigen, mit Glasstöpsel zu verschließenden Stöpselgebläses. Der Raum zwischen Abflußrohr und Flaschenhals wird mit Glaswolle ausgestopft. Erst nachdem der Apparat vollständig zusammengestellt ist, beginnt man gelinde zu erwärmen (Fig. 667). Die Entwicklung der SO_3 -Dämpfe beginnt schon bei sehr mäßiger Wärme, dieselben kondensieren sich im Retortenhalse und in der Vorlage zu einer öligen Flüssigkeit, welche in das Stöpselglas hinabfließt. Man setzt das Erhitzen unter allmählicher Steigerung der Temperatur (doch nicht bis zum Sieden der Flüssigkeit) so lange fort, als noch eine Kondensation von Dämpfen in der Vorlage wahrzunehmen ist, was bei Anwendung der genannten Menge allerdings mehrere Stunden dauern kann. Dann entfernt man das Stöpselglas unter der Vorlage und verschließt es gut. Nach 24 Stunden wird man den zuerst flüssigen Inhalt desselben krystallinisch erstarrt finden. Kühlt man das Gas durch Eis, so erstarrt das Destillat sogleich. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit ist konzentrierte Schwefelsäure und kann als solche aufbewahrt und verwendet werden.

Um die Energie, mit welcher sich das Schwefelsäureanhydrid mit Wasser verbindet, zu zeigen, nimmt man mittels eines Glasspatels oder eines Porzellanlöffels aus der erkalteten Flasche etwas von dem krystallinisch erstarrten Destillate heraus und wirft es in eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale. Diese Masse schwimmt unter sehr lebhaftem Zischen, wie wenn Wasser mit glühendem Eisen in Berührung kommt, darauf herum und löst sich schliesslich zu einer sehr sauren Flüssigkeit (wässrige Schwefelsäure), welche man mit blauem Lackmuspapier prüft. Wenn man das krystallinische Präparat längere Zeit aufbewahren will,

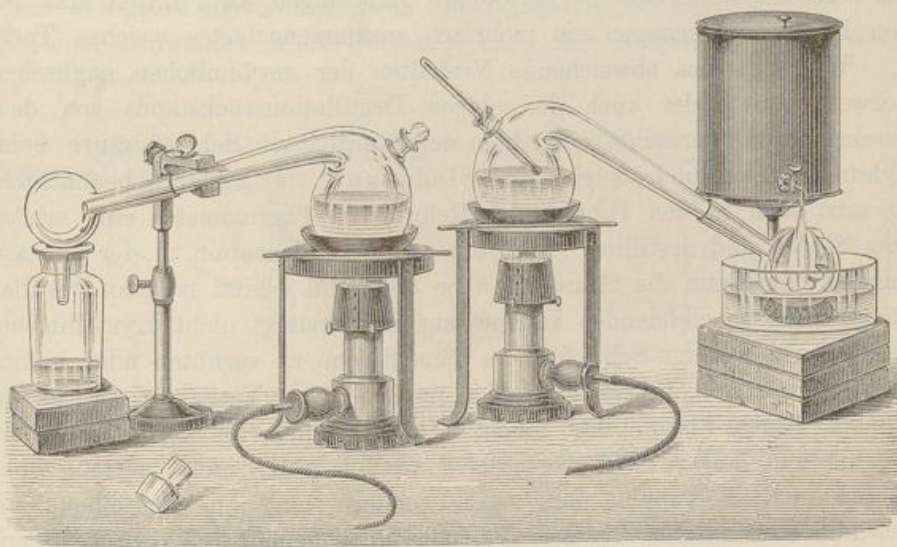


Fig. 667.

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Fig. 668.

Destillation von Schwefelsäurehydrat.

muss man den oberen Rand des Flaschenhalses, da wo er mit dem Stöpsel eine flache Rinne bildet, mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin ausgießen und den Stöpsel verbinden, weil wegen der außerordentlichen Hygroskopizität des Schwefelsäureanhydrids der gewöhnliche Flaschenverschluss nicht dicht genug ist, um das Eindringen von Wasserdämpfen völlig zu verhüten. Lässt man das Gefäß ohne Wachs- oder Paraffindichtung und unverbunden stehen, so wird man schon nach einigen Wochen die Krystalle zu einer öligen Flüssigkeit zerfließen finden, die nicht wieder erstarrt. Bei einer jedesmaligen Öffnung des Gefäßes bilden sich in dem Luftraum desselben dicke weiße Nebel von Schwefelsäurehydrat, welche durch die Verbindung der Dämpfe des sehr flüchtigen Anhydrids mit den Wasserdämpfen der eindringenden Luft entstehen.

Die Heftigkeit der Einwirkung des Anhydrids auf Wasser lässt

sich sehr schön in folgender Weise veranschaulichen. Man bringt in eine weithalsige Glasflasche (sogenanntes Opodeldokglas) von höchstens 8 cm Höhe etwas Anhydrid und läßt das Fläschchen offen in einen hohen und weiten Fußcylinder fallen, den man zu einem Drittel mit Wasser gefüllt hat. Das eindringende Wasser wird durch die entwickelte Wärme zum Teil in Dampf verwandelt, welcher stürmisch aus dem Glase entweicht, worauf neues Wasser eindringt, welches abermals in Dampf verwandelt wird, u. s. f. Unter starkem Stossen und Sprudeln wiederholt sich dies, bis alles Anhydrid gelöst ist. Um zu verhüten, daß der Cylinder oder das Gläschen durch das heftige Stossen zerschlagen wird, bringt man auf den Boden des ersteren ein mehrfach zusammengelegtes weiches Tuch.

Will man das abweichende Verhalten der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure (oder auch des obigen Destillationsrückstands von dem beschriebenen Versuche) von dem der Nordhäuser Schwefelsäure beim Erhitzen zeigen und sogleich den Siedepunkt der ersteren beobachten, so setzt man in den Tubulus der Retorte ein Thermometer ein, erhitzt zum Sieden und destilliert (Fig. 668). Die Kondensation in der Vorlage beginnt erst, wenn die Säure bis über 300 Grad erhitzt ist, das Destillat stößt keine nebelbildenden Dämpfe aus und erstarrt nicht krystallinisch. Um das Stossen der Schwefelsäure beim Sieden zu verhüten oder wenigstens zu mäßigen, bringt man einen großen, leicht zusammengewickelten Bausch feinen Platindrahts hinein. Das Thermometer wird, wenn die Destillation längere Zeit fortgesetzt werden soll, nicht mittels eines Korks in den Tubulus eingesetzt, sondern muß in demselben eingeschliffen sein. Bei kürzerer Versuchsdauer genügt es, den Kork mit Paraffin zu tränken, welches den Angriffen der Schwefelsäuredämpfe einige Zeit widersteht.

b) Direkte Darstellung des Schwefelsäureanhydrids aus schwefliger Säure und Sauerstoff. Ein von F. C. G. MÜLLER* erdachter Apparat, mittels dessen sich dieser Prozeß in sehr bequemer und anschaulicher Weise ausführen läßt, ist in Figur 669 abgebildet. Der durch *A* eingeleitete Sauerstoff dient zugleich zur Darstellung der schwefligen Säure durch Verbrennen von Schwefel und nachträglich zur Höheroxydation derselben zu Schwefelsäureanhydrid. Zu diesem Zwecke teilt sich das Rohr *A* bei *B* in zwei Teile, welche mit den kurzen Röhrenstücken *C* und *D* durch eingesetzte Korke gut verbunden sind. In das Rohrstück *C* ist ein Kork eingeschoben, in welchen in einer Durchbohrung ein 30 mm langes Stück eines Kapillarrohrs von 0,8 mm im Lichten eingesetzt ist. Ein gleicher Kork in *D* trägt zwei solcher

* Osterprogramm des Realgymnasiums zu Brandenburg 1891.

Kapillaren von derselben Weite. Etwaige Fugen zwischen den Korken und der Wand der Glasröhren müssen durch eingebrachte Siegellackstückchen, welche man durch Erwärmen von aussen schmilzt, sorgfältig gedichtet werden. Durch diese Einrichtung wird bewirkt, daß durch das Rohr C $\frac{1}{3}$ und durch D $\frac{2}{3}$ des entwickelten Sauerstoffs geht. F ist ein großes Probierring von etwa 25 mm innerer Weite, welches zum Verbrennen von Schwefel dient. Derselbe wird erst, nachdem die entsprechenden Teile des Apparats zusammengesetzt sind, dadurch entzündet, daß man ihn zuerst durch gelindes Erwärmen von F zum Schmelzen bringt, dann den Kork der Röhre etwas lüftet und ein bohnengroßes, zuvor mit Schwefel getränktes Stück Bimsstein nach dem Entzünden des letzteren

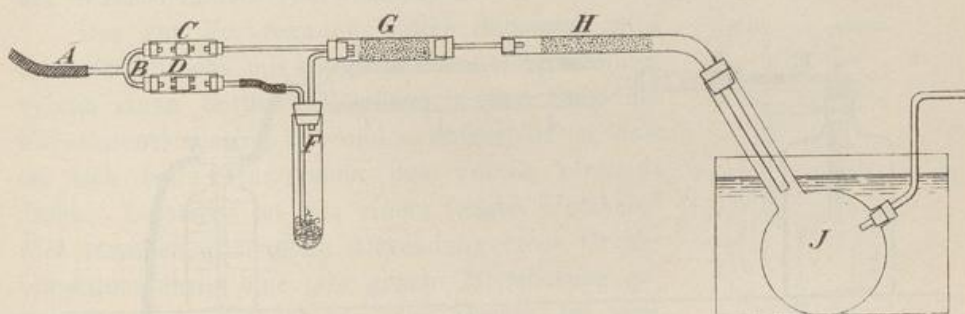


Fig. 669. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

hineinwirft. Hiernach wird das Rohr rasch geschlossen und die Verbrennung nimmt ihren ruhigen Gang. Das untere Ende des Einströmungsrohrs in F muß etwa 10 mm über dem brennenden Schwefel stehen. Das Ableitungsrohr von F , sowie das von C vereinigen sich beide in dem Kork der weiten Glasröhre G , welche mit ganz lockerer roher Baumwolle gefüllt ist. Hier werden die während der Verbrennung des Schwefels durch Sublimation eines Teils des letzteren gebildeten Schwefelblumen zurückgehalten (das Ableitungsrohr zwischen F und G muß weit sein, damit es sich nicht verstopft). Aus G tritt nun ein Gemenge von 1 Volum O und 2 Volumen SO_2 aus, welches in Schwefelsäureanhydrid umzuwandeln ist. Es passiert zu diesem Zwecke das 10 mm weite Glasrohr H , welches mit Platinasbest gefüllt und hinter demselben nach unten gebogen ist. Dieses abwärts gerichtete Ende wird in die mit Eiswasser gekühlte große Vorlage, J , geführt und der Platinasbest von aussen zum schwachen Glühen erhitzt. Die Flasche füllt sich bald mit dicken weißen Nebeln, welche an den Wänden zu seideglänzenden Nadeln erstarren.

Der Apparat ist in neuerer Zeit von F. C. G. MÜLLER etwas abgeändert worden. Als Brenner dient jetzt ein 2 cm weites böhmisches Rohr *AA*, in welchem durch Ausziehen in der Mitte eine gesonderte Abteilung für den Schwefel gebildet ist. Wird die ganze Abteilung mit einem Bunsenbrenner bis zum Schmelzen des Schwefels und darauf die vordere Einschnürung, von wo der Sauerstoffstrom kommt, bis zum Glühen erhitzt, so tritt beim Anstellen des Sauerstoffs sofort Entzündung ein und die Verbrennung verläuft regelmäßig, und zwar recht genau nach der chemischen Gleichung. Die gebildete schweflige Säure wird nach Verdrängung der Luft bis auf einen winzigen Rest von Wasser verschluckt. Die sonst übliche Verbrennung im Schiffchen wurde aus dem Grund hier nicht empfohlen, weil dabei leicht Sauerstoff unverzehrt durchschlüpft. Das für den Apparat

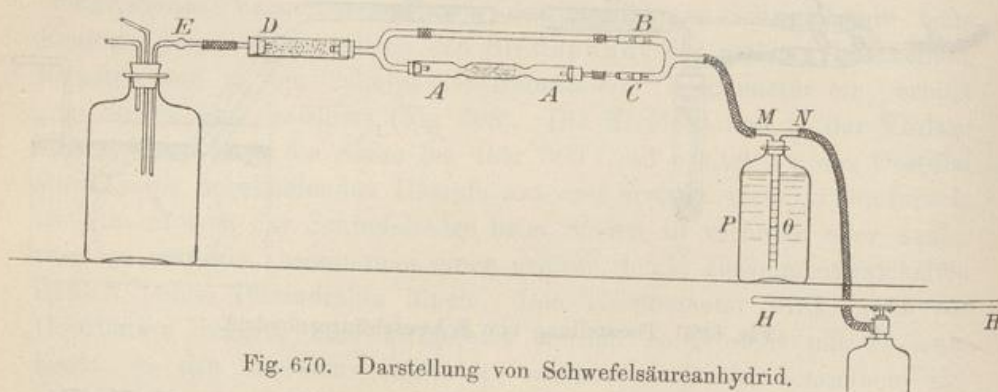


Fig. 670. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

charakteristische Gabelrohr mit eingesetzten Kapillaren *B* und *C* ist das frühere geblieben, ebenso das mit Watte gefüllte Rohr *D*. Als wichtige Neuerung kann hier die Verwendung von Schwefelkies an Stelle des Schwefels Erwähnung finden. Das zur Erbsengröße zerkleinerte Mineral lässt sich im Sauerstoffstrom ebenso leicht und regelmäßig verbrennen und entzünden wie reiner Schwefel, ja es ist, weil es nicht schmilzt, bequemer zu benutzen und macht auch das Einziehen des Verbrennungsröhrs unnötig. Aber das Verhältnis des Sauerstoffstroms ist weniger einfach, es müssen durch den Schenkel *C* 11 Raumteile und durch *B* deren 4 gehen. Zwar arbeitet dieser mit Kies beschickte Apparat auch mit dem für Schwefel bestimmten Gabelrohr, also mit einem Überschuss von freiem Sauerstoff, gut, allein es ist doch aus pädagogischen Gründen wünschenswert, das der chemischen Gleichung entsprechende Verhältnis

* Zeitschrift für phys. u. chem. Unterricht, Bd. 12, S. 30. — Chem. Centr.-Blatt 1899, II, S. 334.

innezuhalten. Deshalb empfiehlt der Erfinder eine etwas abgeänderte Darstellung des Gabelrohrs, wie folgt. Man zieht aus einem etwas dickwandigen, bleistiftdicken Glasrohre, nachdem es in breiter Gebläseflamme gehörig erweicht ist, eine lange Kapillare von 0,3 mm Breite. Den mittleren gleichmäßigen Teil zerschneidet man in 25 mm lange Stückchen. Dann formt man aus Wachs Cylinder von etwa 5 mm Dicke und 15 mm Länge, legt um die angewärmte Mantelfläche 11, bezw. 4 beliebig herausgegriffene Röhrchen und bettet sie durch Rollen zwischen Daumen und Zeigefinger gehörig ein. Hierauf legt man um das Ganze einen Wachsring und rollt ihn in Cylinderform, bis er sich in das etwa 10 mm weite Gabelrohr eben einschieben läßt. Schließlich bringt man durch vorsichtiges Betupfen des Rohrs mit einem Flämmchen von außen her den Rand des Wachscylinders zum Schmelzen.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wird einer Stahlflasche mit komprimiertem O entnommen, welche einen beständigen Platz in der Nähe des Experimentiertisches hat und so aufgestellt ist, daß sie sich beim Handhaben des Ventils nirgends dreht. Letzteres ist mit einem langen Holzhebel *HH* versehen, der ohne Anwendung eines Druckreduktionsventils eine sehr genaue Regulierung gestattet. Zur Beobachtung des Drucks ist eine etwa 25 cm hohe Flasche *P* mit Wasser eingeschaltet, in welches der längere Schenkel *O* eines T-Rohrs taucht. Der andere Schenkel ist am Austrittsende *M* des Sauerstoffs bis auf 2 mm verengt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel könnte man gelegentlich, wenn in der Ableitung kein Widerstand ist, viel Sauerstoff verlieren, ohne es zu merken.

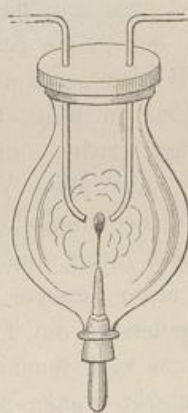


Fig. 671.

In einfacherer Weise läßt sich nach HODGKINSON und LOWNDES* dieser Versuch mit Hilfe des in Figur 671 abgebildeten Apparats ausführen. Derselbe besteht aus einer gewöhnlichen Lichtglocke, welche unten mit einem Holzstöpsel verschlossen und oben mit einem Holzdeckel bedeckt werden kann. Durch ersteren ist ein Platindraht mit daran befestigtem Platinschwamm geführt; durch letzteren gehen zwei gebogene Röhren. Durch die eine wird Sauerstoff (oder Luft), durch die andere schweflige Säure eingeführt. Nachdem sich ein Gemenge beider Gase gebildet hat, wird der Stöpsel mit dem Platinschwamm herausgenommen, letzterer erhitzt und rasch wieder eingeführt. Sofort treten dichte weiße

* *Chemical News*, Bd. 57, S. 193. — *Chem. Centr.-Blatt* 1888, S. 817.

Rauchwolken auf, welche sich am Glas ansetzen, und bei richtiger Führung des Versuchs lassen sich in kurzer Zeit ansehnliche Mengen SO_3 darstellen. (Eine andere Art, diesen Versuch auszuführen, ist weiter unten bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure beschrieben.)

c) Käuflisches Schwefelsäureanhydrid. Da es hier nur darauf ankommt, die Eigenschaften des Schwefelsäureanhydrids zu zeigen, so kann man die Darstellung desselben ganz umgehen, weil man es jetzt in beliebig großen Mengen und zu sehr mäßigem Preise käuflich beziehen kann. Man erhält es in Kölbchen von 100—200 ccm eingeschmolzen, in Form langer, schön seidenglänzender Krystalle, oder auch in Glasflaschen bis zu 1 kg. Erstere lassen sich selbstverständlich beliebig lange aufbewahren. Bricht man die Spitze ab, so treten sofort dicke Wolken weißer Dämpfe auf. Zerschlägt man das Kölbchen in einer Porzellanschale, was natürlich unter dem Abzug geschehen muß, so erfüllt sich rasch der ganze Innenraum desselben mit Dämpfen. Durch Aufspritzen von Wasser setzt man der Dampfentwicklung ein Ziel.

Das in Flaschen eingeschmolzene Anhydrid muß, wenn es aufbewahrt werden soll, mit fest verbundenem Stöpsel stehen bleiben. Versäumt man diese Vorsichtsmaßregel, so treten, selbst wenn der Stöpsel mit Wachs eingeschmolzen ist, sobald sich derselbe infolge des Temperaturwechsels lüftet, kleine Mengen Luft ein, und diese reichen hin, oberflächlich unter starker Wärmeentwicklung Hydratbildung zu veranlassen, infolgedessen die Flasche einen Sprung bekommt, durch den nun sehr bald so viel feuchte Luft ausgewechselt wird, daß, wenn die Flasche unbemerkt stehen bleibt, ihr Inhalt nach und nach ganz in Hydrat verwandelt wird, welches ausfließt und die Umgebung zerstört.

d) Die starke Wärmeentwicklung, welche beim Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser eintritt, veranschaulicht man, indem man in Wasser, welches man in einem Becherglase durch Umrühren in drehende Bewegung gesetzt hat, etwa $\frac{1}{8}$ seines Volums Schwefelsäure rasch eingießt, wobei man schon aus der Dampfbildung die Temperaturerhöhung erkennt (Fig. 672). Taucht man dann eine mit angeblasener Kugel versehene Glasröhre, deren Kugel man zur Hälfte mit Äther gefüllt (Ätherthermometer, s. oben S. 444), hinein, so beginnt der Äther bald zu sieden, und seine Dämpfe können oben an der Glasröhre entzündet werden.

e) Hygroskopizität der konzentrierten englischen Schwefelsäure. Zu diesem Versuche, welcher die verhältnismäßig rasche Austrocknung der Luft durch Berührung mit Schwefelsäure anschaulich machen soll, braucht man ein Haar- oder Fischbeinhygrometer oder ein ähnliches Instrument dieser Art, welches den Feuchtigkeitsgrad der Luft

durch verschiedene Stellung eines Zeigers oder, wie bei dem Wettermännchen, durch eine Kappe etc. erkennen läßt (Fig. 673). Das Experiment läßt sich aber auch ohne ein solches Hilfsmittel ausführen, wenn man Wasser in einer Schale zum Sieden erhitzt und eine Glasglocke so



Fig. 672. Mischen von Schwefelsäure mit Wasser.



Fig. 673. Wasseranziehung durch Schwefelsäure.

lange darüber hält, daß sie innen dicht beschlägt; dann stürzt man sie über die vorher auf einem Tischchen zurechtgestellte Schale mit Schwefelsäure. Noch im Laufe der Unterrichtsstunde trocknen die der Schale

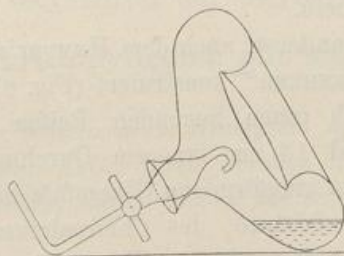
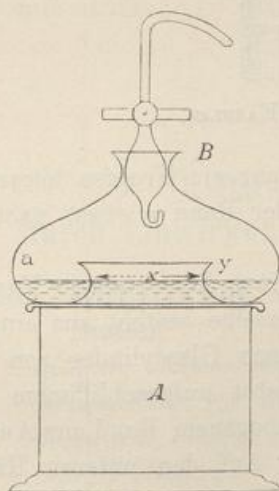


Fig. 674. Exsikkator nach HEMPEL. Fig. 675.

zunächst liegenden Partien der Glaswand sichtlich ab, und schon nach einigen Stunden ist die Glocke völlig frei von jedem wässerigen Beschlage.

Dieses Verhalten der englischen Schwefelsäure findet Anwendung zum Austrocknen von Substanzen in den Exsikkatoren, von denen die neueste

und praktische Form nach W. HEMPEL* in Figur 674 und 675 abgebildet ist.

Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Glase *A* und dem Deckel *B*, welcher auf den oberen Rand von *A* eingeschliffen ist und die Form der bekannten Fliegenfänger hat. Die Schwefelsäure befindet sich in dem Ringraum *a*; ein eingeschliffener Hahnstöpsel gestattet, den Apparat luftleer zu machen. Der Deckel bietet durch seine eigentümliche Form den Vorteil, daß man ihn nach dem Öffnen des Apparats weglegen kann, ohne den unteren Rand aufstellen zu müssen, wodurch leicht eine Verunreinigung der Schlifffläche durch Sand eintreten könnte. In der in Figur 675 gezeichneten Stellung sammelt sich die Schwefelsäure in

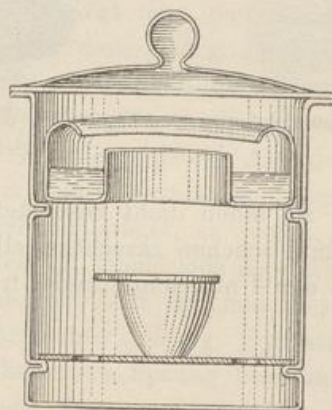


Fig. 676. Exsikkator von KAEHLER.

dem Bauche des Deckels, ohne daß auch nur ein Tropfen herausfließt. Die Öffnung *a* muß möglichst groß und der Rand *y* etwas nach innen gebogen sein.

Ein anderer, nach dem HEMPEL'schen Prinzip konstruierter Exsikkator ist von KAEHLER** konstruiert (Fig. 676). Derselbe besteht aus einem mit zwei nach innen liegenden Reifen versehenen Glaszylinder von 16 cm Höhe und 13 cm innerem Durchmesser nebst aufgeschliffenem Deckel und einem ringförmigen Glasgefäß mit eingebogenem Rand zur Aufnahme der Schwefelsäure, des Chlorcalciums etc. Auf den unteren Ring des Glaszylinders wird eine Platte von porösem Thon gelegt, auf welcher der Tiegel etc. mit der auszutrocknenden Substanz gefüllt wird. Das mit Schwefelsäure beschickte, durch seine Form leicht zu handhabende ringförmige Gefäß wird auf den oberen Ring des Glaszylinders gestellt

* *Chem. Centr.-Blatt* 1891, I, S. 908.

** *Chemiker-Zeitung*, Bd. 20, S. 274. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, I, S. 1041.

und kann beim Anordnen und Herausnehmen der zu trocknenden Gefäße leicht entfernt werden.

f) Entwicklung von Chlorwasserstoffgas durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit wässriger Salzsäure. Gießt man in ein Reagensglas etwas käufliche Salzsäure und tröpfelt konzentrierte Schwefelsäure unter Umschütteln hinein, so entwickelt sich infolge der Wasserentziehung unter Aufschäumen HCl-Gas, was man an dem Auftreten von Nebeln an der Mündung des Glases und durch Rötung darüber gehaltener blauer Lackmuspapierstreifen erkennt. Dieses Verhalten läßt sich zur

g) Darstellung von Chlorwasserstoffgas benutzen. Man bedient sich hierzu des von THIELE konstruierten Gasentwicklungsapparats, welcher im Allgemeinen Teil auf Seite 190 abgebildet ist. In die Flasche wird höchstkonzentrierte stark rauchende Salzsäure gegossen und das Trichterrohr mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Die Entwicklung ist eine sehr ruhige und gleichmäßige und verlangt keine Wärmezufuhr von außen.

h) Starke Wärmeentwicklung bei der Bildung des Borsäurehydrats. 100 g gepulvertes Borsäureanhydrid werden mit 120 g Wasser übergossen und mit einem Stäbchen leichtflüssigen Metalls (S. 317) umgerührt. Letzteres schmilzt bald, während reichliche Mengen Wasserdampf entweichen.

II. Darstellung von Oxysalzen durch Einwirkung von Oxysäuren auf Oxybasen.

§ 129. Einwirkung von Säureanhydriden auf wasserfreie Basen.

Mehrere Ballons von schwer schmelzbarem Glase; ein Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure; Kalk, durch Brennen von Marmor dargestellt, Baryt und Strontian, durch Glühen der entsprechenden Nitrate erhalten.

Der Kalk wird in einem Ballon über der Gaslampe bis zu der Temperatur erhitzt, wo das Glas zu erweichen beginnt, dann entfernt man die Lampe und leitet ohne Verzug einen raschen Strom Kohlensäure ein. Unter diesen Umständen absorbiert der Kalk die Kohlensäure mit außerordentlicher Energie und wird in wenigen Augenblicken glühend. Bei Anwendung von 100 g Kalk kann das Glühen eine Viertelstunde dauern.

Der Versuch gelingt auch mit dem fetten Kalk des Handels, vorausgesetzt, daß dieser nicht mehr als 2—3% fremder Substanzen enthält und nicht bei zu hoher Temperatur gebrannt ist. Wenn der Kalk einmal über 1100° erhitzt war, so verbindet er sich nur äußerst langsam mit Kohlensäure. Auch Baryt und Strontian absorbieren unter gleichen Bedingungen die Kohlensäure mit großer Begier und werden dabei glühend. Besonders brillant ist die Erscheinung beim Baryt, der dabei an mehreren Stellen weißglühend wird. Bringt man alle drei alkalischen Erden nebeneinander in einen Ballon von 200 ccm Inhalt und erhitzt stark, während Kohlensäure zuströmt, so kann man ganz deutlich beobachten, daß der Baryt heller glüht als der Strontian, und dieser heller als der Kalk (F. M. RAOULT).*

Nach BUSSY** läßt sich schwefelsaurer Baryt durch direkte Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf wasserfreien Baryt darstellen; bringt man ein wenig wasserfreien Baryt auf Schwefelsäureanhydrid in einem Reagensgläschen, so geht die Vereinigung unter lebhaftem Glühen von statten. Statt des Schwefelsäureanhydrids kann man auch rauchende (Nordhäuser) Schwefelsäure nehmen, indem man mittels einer kleinen Pipette etwas auf Baryt, der auf einem Ziegelsteine liegt, tropfen läßt; auch hier tritt Erglühen ein (Vorsicht!). Ebenso erhält man nach BECHAMP borsaurigen Kalk, wenn man gebrannten Kalk mit entwässerter Borsäure schmilzt. Die Verbindung erfolgt unter Entwicklung von Wärme und Licht.

§ 130. Einwirkung eines Säureanhydrids auf ein basisches Hydrat.

Ein Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure. Ferner:

- a) *Pulverig gelöschter Ätzkalk, weißer Sand. Eine große Reibschale, ein Ballon mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr, ein Kühlapparat.*
- b) *Ein mit Kalistücken gefüllter großer Absorptionsturm.*
- c) *Arsenige Säure, gepulvert; Kalilauge.*

a) *Einwirkung von Kohlensäure auf festes Calciumhydrat.*
Der Kalk wird mit Wasser und Sand zu einem steifen Brei angerührt und dieser in einer Schicht von etwa 5 mm Dicke in eine Papierkapsel, welche nach der auf S. 386 beschriebenen Weise hergestellt ist, gegossen. Nachdem er nach Verlauf von mehreren Stunden erhärtet ist, wird er in

* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 92, S. 189 und 1110. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 178 und 439.

** *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 85, S. 799. — *Chem. Centr.-Blatt* 1877, S. 802.

Stücke von 2 cm Länge und 3 cm Breite geschnitten und diese längere Zeit in einem Luftbade bei 100° getrocknet, bis alles nicht gebundene Wasser entwichen ist (Fig. 677). Noch heiß werden diese Kalkstücke in einen Ballon gebracht, derselbe verschlossen, das Gaseinleitungsrohr mit einem Kohlensäureapparate und einem mit Chlorcalcium gefüllten Absorptionsturm, das Gasableitungsrohr mit einem Kühlapparate verbunden (Fig. 678). Sobald die Kohlensäure mit dem (völlig erkalteten) Kalke in Berührung kommt, wird sie unter starker Wärmeentwicklung absorbiert, und reichliche Mengen Wasserdampf treten auf, welche sich im Kühlrohre

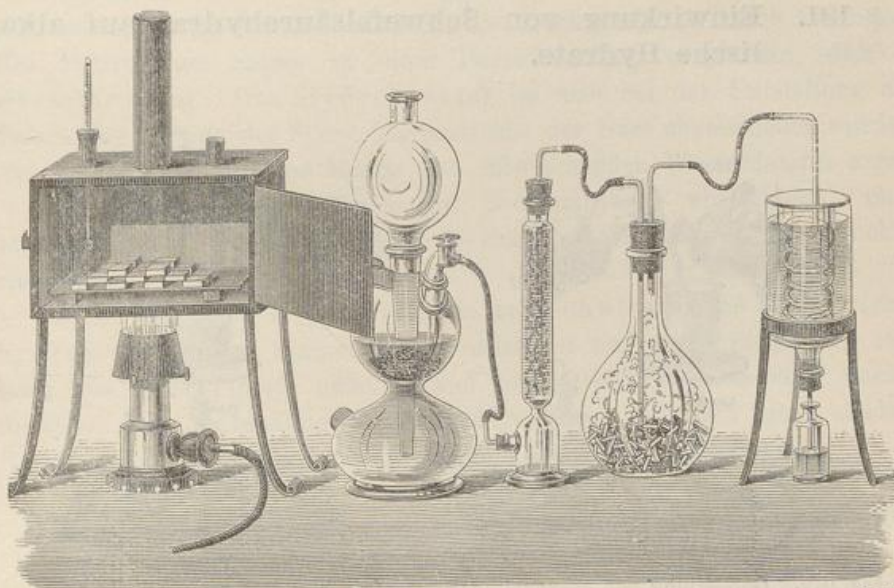


Fig. 677. Trocknen der Kalkziegel.

Fig. 678. Austreibung des Hydratwassers aus Kalkhydrat durch Kohlensäure.

verdichten (Austrocknung neuer Wohnungen durch Entwicklung von Kohlensäure). Hat man zu diesem Versuche gewöhnlichen Kalk genommen, so daß die Steine etwas gelblich gefärbt erscheinen, so findet man nach vollendeter Kohlensäureeinwirkung nach dem Zerschlagen derselben beim Beobachten der Bruchfläche (wenn nötig mit der Lupe), daß die äußere Schicht in einer Dicke von höchstens 1 mm weiß geworden, die innere aber gelb geblieben ist. Die Kohlensäureeinwirkung ist also nur bis zu einer gewissen Tiefe vorgeschritten und hat sich selbst eine Grenze gesetzt. Hierdurch erklärt sich das Vorhandensein von Ätzkalk im Innern selbst sehr alter Mörtelstücke.

b) Einwirkung von Kohlensäure auf festes Kaliumhydrat. Durch einen mit Kalistücken gefüllten großen Absorptionsturm leitet man

einen mäßig starken Strom Kohlensäure, verbindet das Ausströmungsrohr mit einem Gasableitungsrohre, welches man in einen Fußcylinder senkt, und zeigt durch Eintauchen eines brennenden Spans (welcher nicht verlischt), daß die Kohlensäure von dem Kaliumhydrat zurückgehalten wird.

c) Einwirkung von Arsentrioxyd auf Kaliumhydrat. Gepulvertes Arsentrioxyd löst sich in reichlicher Menge, wenn man es in einem Reagensglase oder einem kleinen Kolben mit mäßig verdünnter Kalilauge erwärmt. Die Lösung enthält Kaliumarsenit (späterer Nachweis durch Silbernitrat: gelber Niederschlag).

§ 131. Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf alkalische Hydrate.



Fig. 679. Darstellung von schwefelsaurem Kali.



Fig. 680. Neutralisation von Kali durch Schwefelsäure.

a) Ein Becherglas (7), eine Krystallisationsschale als Untersatz für jenes, ein Glasstab. Kaliumhydrat und Natriumhydrat in Stangen, Schwefelsäurehydrat.

b) Bariumhydrat, konzentrierte Schwefelsäure; eine Pipette, ein Ziegelstein.

a) Einwirkung auf Kalium-, bzw. Natriumhydrat. Einige Stücke Ätzkali werden in kurze Stücke zerbrochen, in ein Becherglas gebracht, und dieses in eine Krystallisationsschale gesetzt; dann gießt man vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure auf (Fig. 679). Unter starkem Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung treten reichliche Mengen von Wasserdampf auf, während sich die Kalistücke mit einem blumenkohlartig ausgewachsenen weißen Überzuge bedecken. Deckt man auf das Glas einen umgekehrten Trichter, so sieht man einen Teil des Wasser-

dampfs durch dessen Rohr entweichen, während ein anderer Teil sich im Innern des Trichters kondensiert und an dessen Wänden in die Krystallisationsschale herabfließt. Um die Reaktion zu Ende zu bringen, löst man die Masse nach einiger Zeit in Wasser,* wirft ein Stückchen Lackmuspapier hinein und setzt je nach der Farbe desselben unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Kalilauge hinzu, wozu man sich, wenn die Neutralität beinahe erreicht ist, einer Pipette bedient (Fig. 680). Dann dampft man die Lösung auf ein geringes Volum ein und läßt durch Erkalten das schwefelsaure Kalium herauskrystallisieren. Man gießt das Wasser ab und sammelt das Salz auf einem Filter, wo man es mit etwas Alkohol abwäscht und trocknen läßt. Durch Erwärmen des lufttrocknen Salzes in einer Porzellanschale zeigt man, daß es wasserfrei ist. Das Hydratwasser ist also bei der Entstehung des Salzes sowohl aus der Säure als auch aus der Base abgeschieden worden, was sich schon aus der Menge des entweichenden Wasserdampfs ergab.

Man kann den Versuch mit Natriumhydrat wiederholen, muß aber hier, um wasserfreies Salz zu erhalten, die Lösung zur Trockne eindampfen.

b) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Bariumhydrat. Man lege einige Gramm Ätzbaryt auf einen Ziegelstein und lasse aus einer Pipette nicht zu viel konzentrierte Schwefelsäure darauf fließen. Die Verbindung beider erfolgt unter Auftreten eines starken Rauches und Entwicklung eines grünlichen Lichtes. (Vorsicht!)

§ 132. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Ammoniakflüssigkeit.

Ein Becherglas (8), eine Pipette, ein Glasstab, eine Porzellanschale (10), ein Wasserbad. Lackmuspapier. Verdünnte Schwefelsäure (1:3 Vol.), Ammoniakflüssigkeit.

Nachdem die alkalische Reaktion der Ammoniakflüssigkeit, sowie des Ammoniakgases durch blaues Lackmus gezeigt worden ist, neutralisiert man in einem Becherglase 2—300 ccm der ersteren mit verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren, wobei man wiederholt mit Lackmuspapier prüft. Um die Flüssigkeit zur völligen Neutralität zu bringen, wendet man zuletzt zehnfach verdünnte Flüssigkeiten an und läßt diese unter Benutzung der Pipette eintröpfeln. Die Lösung wird dann zuerst über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und in einer Krystallisationsschale der Abkühlung überlassen. Die

* Da das Reaktionsprodukt in der Regel sehr hart und fest zusammengebacken ist, benutzt man zur Auflösung eine Reibschale.

Krystalle, welche sich nach völligem Erkalten ausgeschieden haben, zeigen die allgemeinen Eigenschaften der Salze, doch lassen sie sich auf Platinblech ohne Rückstand verflüchtigen.

§ 133. Darstellung von unlöslichen Salzen aus löslichen Basen und löslichen Säuren.

Mehrere Kelchgläser, Kalkwasser, Barytwasser, gelöste Phosphorsäure, gelöste Borsäure, kohlensaures Wasser.

Indem man die genannten Säurelösungen in Kalkwasser und Barytwasser tropfen läßt, zeigt sich die Entstehung unlöslicher Salze durch das Auftreten von Niederschlägen, während die Flüssigkeit ihre alkalische Reaktion verliert. Bei Anwendung von kohlensaurem Wasser löst sich der anfangs entstandene Niederschlag in überschüssiger Kohlensäure unter Bildung von Dicarbonaten wieder auf. Durch Erhitzen der Lösung aber wird unter Verjagung der überschüssigen Kohlensäure das unlösliche Monocarbonat wieder abgeschieden.

§ 134. Darstellung löslicher Salze aus unlöslichen Basen und löslichen Säuren.

Mehrere Probiergläser mit Gestell. Zinkoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Kadmiumoxyd; verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure.

Einige Messerspitzen der genannten Basen erwärmt man zuerst mit etwas Wasser, um deren Unlöslichkeit nachzuweisen, und setzt dann Schwefelsäure, bezw. Salpetersäure hinzu, worauf vollständige Lösung eintritt. (Chemische Lösung zum Unterschiede von der physikalischen.) Hat man von den Basen eine etwas größere Menge genommen, so wird man in mehreren der Gläser nach dem Erkalten Krystalle finden.

§ 135. Darstellung löslicher Salze aus löslichen Basen und unlöslichen Säuren.

Kieselsäure, Kalium-, bezw. Natriumhydrat. Ein Becherglas.

Frisch (aus Wasserglas durch Salzsäure) gefällte und bei gelinder Wärme getrocknete Kieselsäure wird mit mäßig verdünnter Kali-, bezw. Natronlauge in einem Becherglase gekocht, wodurch sie sich allmählich löst. (Die Lösung kann für später zur Zersetzung mittels Salzsäure aufbewahrt werden.)

III. Darstellung von Haloidsalzen auf nassem Wege durch Einwirkung von Hydrosäuren auf Oxybasen.

§ 136. Einwirkung wässriger Salzsäure auf Natriumhydrat.

Ein Becherglas (7), eine Krystallisationsschale als Untersatz. Natriumhydrat in Stücken, konzentrierte reine Salzsäure.

Einige Stücke Natriumhydrat werden in Stücke zerbrochen, zuerst mit konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei man eine starke Erhitzung und das Entweichen reichlicher Mengen von Wasserdampf beobachtet, und hierauf wird die Reaktion in derselben Weise zu Ende geführt, wie oben Seite 532 bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ätzkali beschrieben wurde. Nach Eindampfen der Lösung auf ein geringes Volum erhält man das Kochsalz in kleinen Krystallen, welche man abwäscht, trocknet und auf ihren Geschmack prüft. Die vollständige Identität des Produkts mit dem durch direkte Einwirkung von Chlor auf Natrium erhaltenen (S. 433) ergibt sich ohne weiteres. Hierdurch, sowie durch Glühen des scharfgetrockneten und fein zerriebenen Salzes (wobei kein Wasser entweicht) ist ferner erwiesen, daß auch dieses Salz nur eine binäre Verbindung ist, daß also bei der Reaktion der wässrigen Säure auf das Natronhydrat nicht nur das Hydratwasser des letzteren, sondern auch dasjenige Wasser, welches durch Wechselersetzung der Anhydride ($\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) entsteht, abgeschieden wurde. Hierbei ist an die Einwirkung des gasförmigen Salzsäureanhydrids auf trockene Oxyde (S. 503) zu erinnern. Es hat also innerhalb der wässrigen Lösung die Bildung und Abscheidung von Wasser in derselben Weise stattgefunden, wie oben bei der Reaktion auf trockenem Wege.

§ 137. Einwirkung von gasförmiger und wässriger Salzsäure auf Ammoniak.

Zwei Kelchgläser, ein Becherglas (8), eine Pipette, ein Glasstab, eine Porzellanschale (10), ein Wasserbad. Lackmuspapier. Reine verdünnte Salzsäure, Ammoniakflüssigkeit.

Man füllt ein Kelchglas mit Salzsäure, ein anderes mit Ammoniak und stellt sie beide zuerst weit auseinander, dann bringt man sie allmählich näher zusammen, bis sie zuletzt dicht bei einander stehen (Fig. 681). Das Auftreten eines starken Rauches beweist, daß die aus beiden Flüssigkeiten entweichenden Gase aufeinander wirken. — Hierauf stellt man durch Zusammengießen von Ammoniak und Salzsäure in einem Becher-

glase, zuletzt unter Benutzung verdünnter Flüssigkeiten und der Pipette auf ähnliche Weise eine neutrale Lösung her, wie oben bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Ammoniakflüssigkeit (§ 132) angegeben worden ist. Auch das Abdampfen der Lösung über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade, und die Krystallisation des Salzes werden in derselben Weise bewirkt, wie dort.

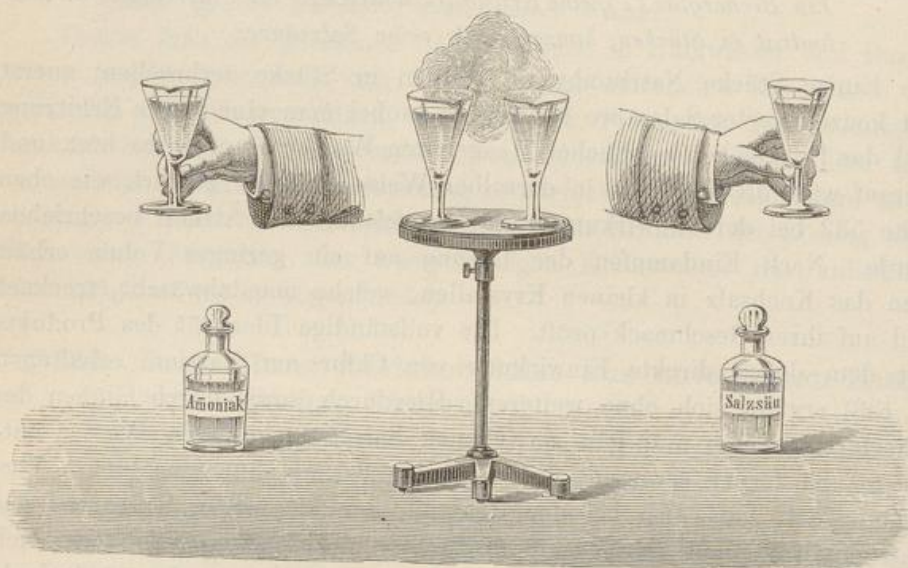


Fig. 681. Verhalten von Ammoniak zu Salzsäure.

§ 138. Darstellung löslicher Chloride, Bromide, Jodide aus unlöslichen Basen und wässriger Salzsäure.

Mehrere Probiergläser mit Gestell. Magnesia, Kalk; Eisenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Kadmiumoxyd, arsenige Säure, konzentrierte reine Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Die Oxyde werden in derselben Weise im Probiergläschen mit wässriger Salzsäure (bezw. Brom- oder Jodwasserstoffsäure) behandelt, wie oben (§ 134) bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf unlösliche Oxyde beschrieben wurde (Fig. 682). Sie lösen sich darin unter verschiedener Färbung. Mit Salzsäure geben Magnesia, Kalk, Zinkoxyd, Quecksilberoxyd und Kadmiumoxyd eine farblose, Eisenoxyd eine dunkelgelbe, Uranoxyd eine hellgelbe und Kupferoxyd eine blaugrüne Lösung. Brom- und Jodwasserstoff geben ähnliche Resultate. Wenn man von den Oxyden nicht zu geringe Mengen nimmt und die Lösung durch Erhitzen bewirkt, so wird man in mehreren Fällen nach dem

Abkühlen Krystalle abgeschieden finden. — Arsenige Säure, welche durch Kalilauge zu Kaliumarsenit gelöst wird (S. 532), löst sich in kochender, mäßig verdünnter Salzsäure in reichlicher Menge zu Arsentrichlorid (Dämpfe sehr giftig!) auf.

Dafs auch in diesen Fällen das durch Wechselersetzung gebildete Wasser ausgeschieden wird, läfst sich nach Analogie schliessen. Die entstandenen Salze sind also Chloride (Haloidsalze oder Haloide).

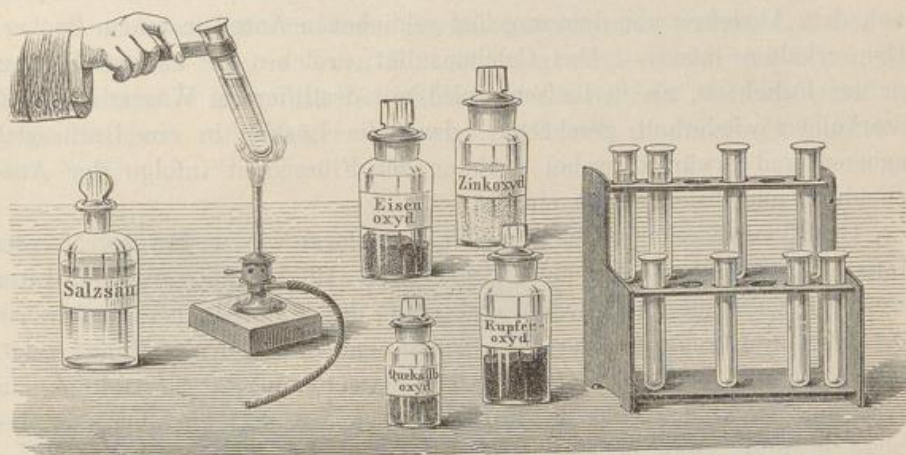


Fig. 682. Auflösen von Oxyden in Salzsäure.

IV. Allgemeine Eigenschaften der Salze.

§ 139. Löslichkeit und Krystallisation.

- a) Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Kaliumchromat, Chlorbarium, Eisensulfat, Zinksulfat, Bleinitrat, Kupfersulfat; Bariumsulfat, Calciumsulfat, Bleichlorid, Bleijodid, Silberchlorid. Mehrere Bechergläser (5 oder 6).
- b) Hohes Cylinderglas mit Einhängesieb von Kupfer.
- c) Hoher Fufscylinder mit Glasplatte.
- d) Kreisförmige Holzscheibe mit Stift; eindazupassendes Becherglas.
- e) Ammoniumkupfersulfat, Ammoniumsulfat, beide fein gepulvert.

a) Die Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit, bezw. Unlöslichkeit der oben genannten Salze wird durch eine Reihe von Parallelversuchen dargethan, indem man in verschiedenen Bechergläsern destilliertes Wasser zum Sieden bringt und die vorher gepulverten Salze löffelweise einträgt,

solange sich bei der Siedetemperatur noch etwas löst. Darauf werden die Lösungen zur Abkühlung beiseite gesetzt. Bariumsulfat und Silberchlorid werden in Probiergläsern mit Wasser erhitzt und das Wasser nach dem Absetzen des unlöslichen Salzes in Uhrgläsern verdampft, um zu zeigen, daß von den Salzen nichts gelöst wurde. — Das Bleijodid, welches in heißem Wasser verhältnismäßig leicht, in kaltem aber schwer löslich ist, giebt eine schöne Krystallisation in goldglänzenden Blättchen, wenn man das Salz mit relativ viel Wasser kocht und die heiße Lösung nach dem Abgießen von dem ungelöst gebliebenen Anteil in einem Becherglase erkalten läßt. — Das Calciumsulfat, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heißem, wird mit destilliertem Wasser in einem Literkolben wiederholt geschüttelt, dann die Lösung in ein Becherglas gegossen und erwärmt, wobei Trübung der Flüssigkeit infolge der Ausscheidung ungelösten Salzes eintritt.

Der Krystallisationsversuch mit Kaliumchlorat wird in etwas größerem Maßstabe ausgeführt. In einem Becherglase (12) bringt man einen Liter destilliertes Wasser zum Sieden und rührt das Kaliumchlorat löffelweise ein, bis die Lösung an der Oberfläche eine dünne Krystallhaut zeigt. Man verdünnt sie hiernach wieder mit Wasser, um die Krystallhaut zu lösen und stellt das Glas in kaltes Wasser, bis die Ausscheidung des Salzes beginnt. Man hebt es dann wieder aus der Lösung und stellt es zu weiterer Kühlung auf ein Tischchen. Die Krystalle scheiden sich innerhalb der Flüssigkeit aus, sinken zu Boden und zeigen dabei die Farben dünner Blättchen in großer Schönheit, besonders wenn man die Lösung von der Sonne beleuchten läßt (Fig. 692, S. 544).

Bei der Auflösung von Salzen in Bechergläsern setze man diese auf ein Schutzblech und rühre mit einem Hornlöffel um, damit die Ablagerung ungelösten Salzes vermieden und ein Springen des Glases verhütet werde.

b) Eine bequeme Art, konzentrierte Salzlösungen ohne Erwärmen und ohne Umrühren oder Schütteln darzustellen, besteht darin, daß man die Salze nicht in das Wasser einschüttet, sondern mit den obersten Schichten desselben in Berührung bringt. Man kann sich hierzu eines in ein Becherglas einzuhängenden Metallsiebes* bedienen (Fig. 683), welches man mit dem Salz vollfüllt, worauf man das ganze Glas bis an den Rand des Siebes mit Wasser füllt. Oder man bindet das zu lösende Salz in genügender Menge in Leinwand ein und hängt es an einem über den Rand des Glases gelegten Stabe auf (Fig. 684). Ist das Salz gefärbt,

* Das Metall des Siebes darf durch das Salz nicht angegriffen werden; man hänge also z. B. kein eisernes Sieb ein, wenn man Kupfervitriolkrystalle lösen will.

so bemerkt man alsbald an der einen Seite des Glases herabsinkende Ströme der Lösung, welche sich am Boden sammeln, während sich an der anderen Seite der Flüssigkeit ein aufsteigender Strom von Wasser oder verdünnter Lösung herstellt. Dies dauert so lange, bis die Lösung vollständig gesättigt ist. Stellt man zur Vergleichung ein gleich großes Glas daneben, füllt es bis zur gleichen Höhe mit Wasser und wirft das Salz auf den Boden, ohne umzurühren, so bleibt die konzentrierte Lösung selbstverständlich unten und die Lösung hört bald auf (Fig. 685).

In noch einfacherer Weise gewinnt man konzentrierte Lösungen, wenn man das Salz in einen Kolben bringt und diesen verkehrt in das Wasser hängt. Man füllt den Kolben mit dem Salz ziemlich ganz an, gießt ihn ganz voll Wasser und setzt einen weit durchbohrten Kork auf,

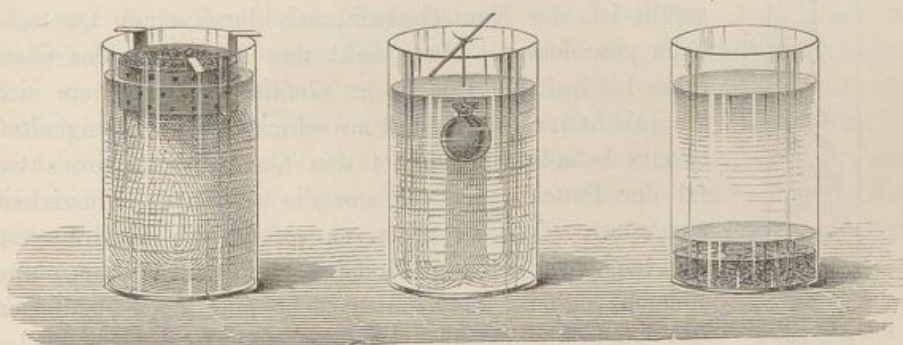


Fig. 683.

Fig. 684.

Fig. 685.

Lösen von Salzen.

in dem ein kurzes Glasrohr steckt. Mit einer raschen Wendung kehrt man ihn um und hängt ihn mittels eines Filtrierdreiecks oder einer Filtriertasse in das bereitstehende Glas mit dem Lösungswasser, so daß das untere Ende des Glasrohrs ein wenig in letzteres taucht.

c) Das Niedersinken der Salzlösung in dem Wasser läßt sich nach F. C. G. MÜLLER* besonders schön mit der stark gefärbten Lösung des Kaliumpermanganats beobachten. Man befestige auf einer Glasplatte mittels eines Stückchen Wachsstock einen größeren Krystall des genannten Salzes und bedecke mit der Platte einen großen, fast ganz mit Wasser gefüllten Fußcylinder so, daß der Krystall in vertikaler Stellung etwa 10 mm tief in die Flüssigkeit eintaucht (Fig. 686). Sofort sinkt ein roter Faden von Salzlösung herab. Infolge der Reibung der niedersinkenden Lösung in dem Wasser bilden sich an dem Faden zuerst kugelige An-

* Chem. Centr.-Blatt 1887, S. 446.

schwellungen, welche sich zu glockenförmigen Gebilden erweitern und schliesslich in schöne wirbelnde, sich oftmals durchdringende Ringe verwandeln.

d) Um Salzlösungen von verschiedenem spezifischen Gewichte so übereinander zu schichten, dafs sie sich nicht mischen, giefst man nach HANDL* nicht die leichtere Flüssigkeit auf die schwerere, sondern bringt umgekehrt die schwerere Flüssigkeit unter die leichtere, wodurch letztere langsam nach oben verdrängt wird. Es kann geschehen, indem man in das Gefäfs, welches die schwerere Flüssigkeit enthält, einen Winkelheber taucht, der durch einen längeren Kautschukschlauch mit einer dünnen, in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre verbunden ist. Der Heber wird angesaugt, und sobald das Glasrohr bis an die Spitze gefüllt ist, der Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn geschlossen. Man senkt nun die Spitze des Glasrohrs bis auf den Boden des Gefäßes, in welchem sich die leichtere der beiden zu schichtenden Flüssigkeiten bereits befindet und öffnet den Quetschhahn vorsichtig. Ist der Druck, mit welchem die schwerere Flüssigkeit ausströmt, nicht zu grofs, so erfolgt die Verdrängung der leichteren Flüssigkeit mit einer grofsen Ruhe und Regelmäfsigkeit. Schliesslich zieht man nach Schliesen des Quetschhahns das Glasrohr sehr langsam wieder zurück.

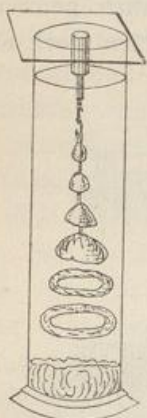


Fig. 686.

Nach POSKE** verfährt man folgendermassen. Man bringt zuerst die dichtere Flüssigkeit in das Gefäß und läßt darauf eine dünne kreisförmige Holzscheibe schwimmen, in welche ein kurzer Holz- oder Metallstift zentrisch und senkrecht zur Fläche eingefügt ist. Dann gießt man die zweite leichtere Flüssigkeit langsam an dem nach oben herausragenden Stift entlang, wodurch sie sich in horizontaler Richtung über die Flüssigkeit verbreitet, so dafs man eine vollkommen scharfe Grenzfläche erhält, welche sogar die Erscheinung der totalen Reflexion mit grofser Klarheit zeigt.

e) Verdrängung eines Salzes aus seiner Lösung durch ein anderes. Zwei gleich grofse Probiergläser fülle man mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumkupfersulfat zu $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe an, versetze den Inhalt des einen mit zwei Messerspitzen fein gepulverten Ammonium-

* Zeitschrift für Instrumentenkunde. — Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 467.

** Zeitschrift zur Förderung des physikal. Unterrichts, Bd. 2, S. 70. — Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 467.

sulfats und schüttele ein bis zwei Minuten tüchtig. Nach kurzer Ruhe ist die Lösung fast oder völlig farblos, jedenfalls sehr viel weniger gefärbt, als die danebenstehende ursprüngliche Lösung (RÜDORFF).

§ 140. Übersättigte Lösungen.

Krystallisiertes Natriumsulfat, krystallisiertes Natriumhyposulfit; mehrere Kolben von 400 ccm Inhalt, destilliertes Wasser; eine kleine Kolbenvorlage.

a) Natriumsulfat. 200 g gepulvertes Natriumsulfat werden in etwa 200 ccm Wasser durch Erwärmen in einem Glaskolben gelöst, die Öffnung des Kolbens mit Baumwolle verstopft und die Lösung der Ruhe überlassen. Sie krystallisiert bei der Abkühlung nicht. Man bereitet in dieser Weise mehrere Kolben vor. Nach dem völligen Erkalten wirft man in den einen einen Krystall von Natriumsulfat, den Inhalt des anderen gießt man unter Schütteln rasch in eine Krystallisationsschale, und in den dritten taucht man einen Glasstab, mit welchem man den Boden reibt. In allen drei Fällen erstarrt die Masse krystallinisch.

b) Natriumhyposulfit. Ein Eßlöffel des Salzes wird in einer kleinen langhalsigen Kolbenvorlage durch gelindes Erwärmen geschmolzen; hierauf verschließt man die Öffnung des Halses mit Baumwolle, spannt die Vorlage in einen Retortenhalter und läßt erkalten. Das Krystallisieren der übersättigten Lösung bewirkt man wie unter a) angegeben.

§ 141. Ziehen großer Krystalle.

Eine große Porzellanschale, eine große gläserne Krystallisationsschale. Gewöhnlicher Alaun. — Ein norwegischer Kochtopf.

Krystalle werden um so größer, je langsamer ihre Abscheidung aus der Lösung erfolgt; alle Mittel, welche diesen Prozeß verlangsamen, werden also zur Bildung großer Krystalle geeignet sein. Man benutzt hierzu entweder die langsame Abkühlung heißer oder die langsame Verdunstung kalt gesättigter Lösungen.

a) Langsame Abkühlung. Ein gut krystallisierendes Salz, z. B. Kaliumnitrat, Alaun oder Kaliumdichromat, wird gepulvert, und in siedendes Wasser löffelweise so lange davon eingetragen, als sich darin noch etwas löst. Die Lösung muß völlig klar sein. Das noch heiße Gefäß wird sogleich von schlechten Wärmeleitern umgeben, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man es in einen weiten, dick mit Baumwolle ausgelegten Topf stellt und auch von oben mit Baumwolle bedeckt. Die Lösung hält sich hierin stundenlang heiß, und währenddessen haben die Krystalle Zeit, sich in schönen, regelmäßig gestalteten Exemplaren auszubilden. Nachdem sich das Gefäß auf die Lufttemperatur abgekühlt

hat, nimmt man es heraus und gießt die Mutterlauge ab. Will man die Krystalle aufbewahren, so wählt man als Krystallisationsgefäß einen gut verschließbaren Kolben. Als eines schlechten Wärmeleiters kann man sich zu diesem Versuche sehr vorteilhaft des seit der Pariser Industrie-Ausstellung vom Jahre 1867 allgemein bekannten norwegischen Kochtopfs (oder norwegische Küche) bedienen. Derselbe besteht aus einem kubischen Holzkasten von 25—30 cm Seitenlänge, dessen Boden, Deckel und Seitenwände mit einer 5—6 cm dicken Schicht von Filz dicht ausgekleidet sind, so daß in der Mitte nur eine verhältnismäßig geringe Höhlung übrig bleibt. In diese setzt man das heiße Gefäß, deckt ein dazu gehöriges wattiertes Kissen auf und verschließt den Deckel fest.

b) Langsame Verdunstung. Wenn man eine kalt gesättigte Lösung der langsamen Verdunstung überläßt, so scheidet sie kontinuier-

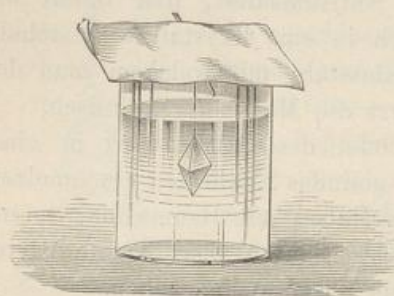


Fig. 687.



Fig. 688.

Ziehen von Alaunkrystallen.

lich eine der verdunsteten Wassermenge entsprechende Salzmenge aus; die Krystalle wachsen langsam und um so regelmässiger, je langsamer die Verdunstung fortschreitet. Man kann auf diese Weise ganz regelmässig ausgebildete Krystalle ziehen. Das hierzu geeignete Verfahren ist folgendes:

In einer Porzellanschale wird Wasser zum Kochen erhitzt und so lange gepulverter Alaun eingetragen, bis sich an der Oberfläche des Wassers eine Salzhaut zeigt. Dann wird die Lösung in ein Becherglas gegossen, wenn nötig durch ein großes Filter hineinfiltrierte, worauf die Krystallisation alsbald beginnt. Man wartet die erste rasche Krystallisation ab, bis die Lösung nur noch lauwarm ist; dann hängt man einen festen Zwirnfaden hinein. Sobald sich an demselben einige deutliche Krystalle abgesetzt haben, entfernt man ihn aus der Lösung, beseitigt alle Krystalle bis auf einen möglichst regelmässig ausgebildeten. Dieser wird in die völlig erkaltete Lösung, welche man von den ausgeschiedenen Krystallen ab- und in ein neues Glas gegossen hat, vermittelt eines da-

rüber gelegten Stabes eingehängt und längere Zeit hindurch sich selbst überlassen (Fig. 687). Der Krystall wächst an allen Seiten regelmäßig fort und kann unter geeigneten Umständen eine sehr beträchtliche Gröfse erreichen. Auch auf andere Weise läfst sich ein regelmäßiges Wachsen erzielen. Man sucht sich einen kleinen, möglichst gut ausgebildeten oktaëdrischen Alaunkrystall zu verschaffen, legt diesen in eine kalt gesättigte Alaunlösung und wendet ihn täglich um, so dafs er in regelmäßiger Aufeinanderfolge nach und nach auf alle acht Flächen zu liegen kommt (Fig. 688).

Zur Ausführung dieser Versuche eignet sich der Chromalaun ebenso gut, wie der gewöhnliche. Da beide isomorph sind, kann man den einen mit einer Krystallhaut des anderen überziehen. Man läfst zuerst einen Chromalaunkrystall bis zu einer ansehnlichen Gröfse wachsen und legt ihn dann in eine gesättigte Lösung von gewöhnlichem Alaun.

Sind die Krystalle vor dem Einlegen in die Lösung beschädigt, so werden durch den Krystallisationsprozeß zunächst die fehlenden Teile ergänzt, und erst wenn die regelmäßige Gestalt wieder hergestellt ist, beginnt das Wachsen. Bricht man demnach von einem oktaëdrischen Alaunkrystall die sechs Ecken und von einem anderen die zwölf Kanten ab und legt beide in eine gesättigte Lösung von Chromalaun, so sind die Defekte schon nach einigen Tagen wieder repariert. Der erste Krystall erscheint dann weifs mit violetten Ecken, der zweite weifs mit violetten Kanten. Ein Wachsen der Flächen hat also nicht stattgefunden.

Die Bildung regelmäßiger, gut ausgebildeter Krystalle gelingt auch, wenn man sich dieselbe innerhalb einer Masse vollziehen läfst, in welcher die Krystalle schweben bleiben. Man stelle durch Fällung von Alaun mit Ammoniak Thonerdehydrat her und wasche dasselbe nach dem Dekantieren möglichst gut aus. Dann übergiefse man es (nach GAWALOVSKI*) mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Schwefelsäure und überlasse den Brei mehrere Monate lang der Ruhe. In dem überschüssigen Thonerdebrei findet man dann sehr regelmäßig ausgebildete Oktaëder, welche ein wasserhaltiges Aluminiumsulfat sind.

§ 142. Reinigung von Salzen durch Umkrystallisieren.

Eine grofse Porzellanschale, das zu reinigende Salz, eine Krystallisationsschale mit Filtriergestell, Trichter und Faltenfilter.

Zuerst löst man das Salz in heifsem Wasser auf und filtriert heifs (Fig. 689). Ist es nicht allzustark verunreinigt, so genügt eine einmalige Krystallisation, im anderen Falle wiederholt man die Arbeit, indem man

* Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 721.

nach 24 Stunden den Krystallkuchen von der Mutterlauge durch Abgießen der letzteren trennt, zerschlägt, wieder löst, die Lösung zur Krystallisation bringt, den Kuchen abermals von der Mutterlauge trennt etc. Die

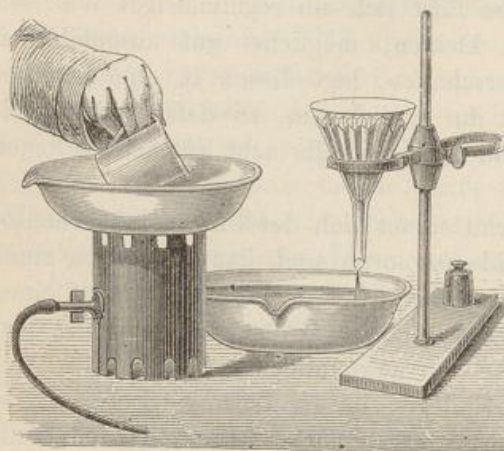


Fig. 689.

Umkrystallisieren von Salzen.

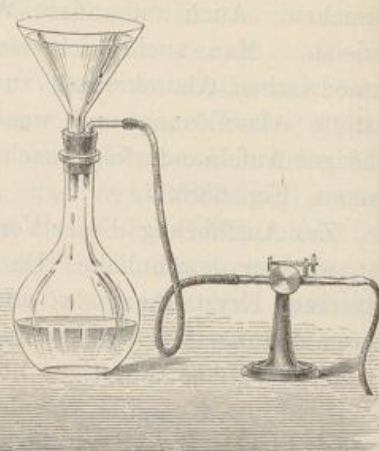


Fig. 690.

Absaugen der Mutterlauge von Salzen.

anhaftende Mutterlauge muß jedesmal durch Abwaschen beseitigt werden. Am vollständigsten gelingt die Reinigung, wenn man die Bildung großer

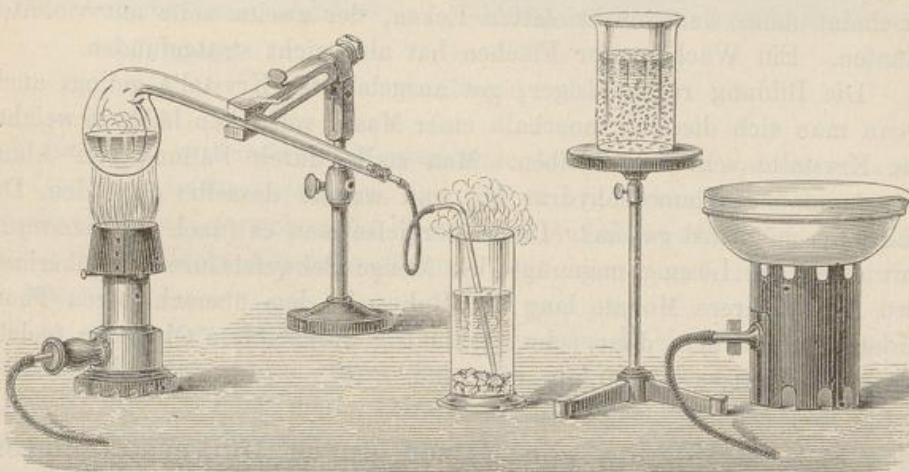


Fig. 691. Überhitzen von Chlorealciumlösung durch latente Wärme.

Fig. 692. Auflösen und Krystallisieren von chloresurem Kali.

Krystalle und zusammenhängender Krystallkrusten, welche immer etwas Mutterlauge einschließen, verhindert. Man rührt deshalb während des Erkaltens, sobald sich die ersten kleinen Krystalle abzuschneiden beginnen,

häufig um, wodurch ein Krystallmehl entsteht, welches man nach völligem Erkalten auf einem glatten Filter sammelt und auswäscht. Das Auswaschen beschleunigt man unter Anwendung einer Wasserluftpumpe. Man bedeckt das Krystallmehl im Trichter mit einer kreisförmigen Scheibe von Filtrierpapier, auf welche man das Waschwasser gießt (Fig. 690).

§ 143. Siedetemperatur gesättigter Salzlösungen.

Eine Porzellanschale, ein Löffel, ein Thermometer mit großer, weit sichtbarer Skala, trocknes kohlensaures Kalium, Chlorcalcium oder andere Salze. — Eine Retorte (4), ein Fußcylinder.

Man bringt in einer Porzellanschale Wasser zum Sieden und läßt die Temperatur beobachten, darauf trägt man das betreffende Salz löffelweise ein und wartet nach jedesmaligem Eintragen, bis die Lösung von neuem zu sieden beginnt. In dieser Weise steigt der Siedepunkt allmählich, bis das dem entsprechenden Salze zugehörige Maximum erreicht ist. Auch ohne Thermometer läßt sich die Erhöhung des Siedepunkts über 100° darthun, wenn man etwas Wasser auf erhitzte Salzlösung gießt, welches sofort zu sieden beginnt, oder indem man in ein Glasrohr mit angeblasener Kugel (wozu das Ätherthermometer S. 444 dienen kann) etwas Wasser bringt und die Kugel in die überhitzte Lösung taucht: man wird bald reichliche Dampfströme aus dem Rohre austreten sehen.

Eine hübsche Modifikation des Versuchs ist folgende. Man fülle in einen Fußcylinder 100 ccm Wasser und erhitze dasselbe durch Einleitung von Dämpfen aus einer Retorte zum Sieden, dann trage man löffelweise kohlensaures Kalium oder Chlorcalcium ein. Hierdurch wird jedesmal das Sieden unterbrochen und tritt erst nach einiger Zeit wieder ein, wobei der Siedepunkt immer höher steigt (Fig. 691). Bei Chlorcalcium kann man ihn leicht bis über 120° steigern. Obgleich also der Dampf nur 100° heiß ist, erhitzt er doch die Lösung erheblich höher, indem er seine latente Wärme abgibt. Bis zum Maximum läßt sich indes die Siedetemperatur auf diese Weise nicht steigern, da die Lösung niemals gesättigt werden kann.

V. Krystallwasser.

§ 144. Entwässerung von Salzen und Wiederaufnahme des Krystallwassers.

- a) *Eine tubulierte mit Asbestmantel umhüllte Retorte (3 oder 4) mit Halter, ein Kühlapparat, ein graduierter Cylinder (100 ccm) als Vorlage, eine Handwage. Krystallisiertes Natriumcarbonat.*

b) Eine Reibschale, eine Porzellanschale (7), ein starkwandiges Becherglas, eine Teilpipette, welche mindestens 60 ccm Wasser faßt, eine Handwage, ein Thermometer. Krystallisierter Kupfervitriol.

a) Entwässern von Soda; quantitativer Versuch. Gut krystallisiertes, nicht verwittertes Natriumcarbonat wird in einer Reibschale gröblich gepulvert und 100 g davon in eine Retorte gefüllt. Diese verbindet man mit einem Kühlapparat, und erhitzt, anfangs sehr vorsichtig bis zum Schmelzen des Salzes. Dann kann man die Hitze etwas steigern, während man gut kühlt und einen graduierten Cylinder von 100 ccm als Vorlage benutzt. Sobald das Salz anfängt trocken zu werden, ist es nötig, alle Aufmerksamkeit darauf zu verwenden, um zu verhüten, daß



Fig. 693. Reiben von Kupfervitriol.

Fig. 694. Entwässern von Kupfervitriol.

Fig. 695. Wiederaufnahme des Krystallwassers.

einzelne etwa im Retortenbauche kondensierte Wassertröpfchen zurückfließen und mit dem stark erhitzten Glase in Berührung kommen; ein Zerspringen des letzteren wäre die unvermeidliche Folge. Zuletzt giebt man starke Glühhitze, um die letzten Anteile des Wassers zu vertreiben, wenn der Versuch in dieser Weise gut zu Ende geführt wird, findet man in der Vorlage 62,8 ccm Wasser (Prozentgehalt des Salzes an Krystallwasser).

b) Wiederaufnahme des Krystallwassers. Um die bedeutende Wärmeentwicklung zu zeigen, welche bei der Wiederaufnahme des Krystallwassers eintritt, reibe man 150 g Kupfervitriol zu feinem Pulver (Fig. 693) und erhitze dieses über einer kleinen Lampe vorsichtig unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, bis es völlig weiß erscheint (Fig. 694). Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, weil hierdurch das Salz selbst teilweise zersetzt werden würde. Dann schüttet man es in ein

dickwandiges Becherglas und läßt es darin bedeckt erkalten. Mittels der Pipette werden dann 54 ccm Wasser abgemessen, in ein kleines Becherglas gegossen und rasch auf das Pulver geschüttet (Fig. 695), während man mit dem Thermometer umrührt; die Salzmasse nimmt ihre blaue Farbe wieder an, backt zu einem festen Kuchen zusammen und das Thermometer steigt über 100°.

§ 145. **Farbenveränderung beim Entwässern von Salzen und bei der Wiederaufnahme von Krystallwasser. Sympathetische Tinte.**

Eine Lösung von Kobaltchlorür, eine andere mit dem gleichen Volum Nickelchlorür vermischt. — Kaliumplatincyänür, Magnesiumplatincyänür, Bariumplatincyänür, Calciumplatincyänür.

Wenn man in einer Porzellanschale eine Lösung von Kobaltchlorür zur Trockne dampft, so ändert sich, sobald die letzten Anteile des Wassers verdampft sind, die Farbe aus rosarot in tief dunkelblau, stellt sich aber beim Zusatz von Wasser wieder her. In Alkohol löst sich das wasserfreie Salz mit tief dunkelblauer Farbe auf, welche beim vorsichtigen Verdünnen der Lösung mit Wasser erst violett und dann rot wird. Daß auch in wässriger Lösung das wasserfreie Salz bestehen kann, erkennt man daran, daß eine konzentrierte wässrige Lösung ihre rote Farbe in blau verändert, wenn man sie mit konzentrierter Salzsäure versetzt, jedenfalls infolge von Wasserentziehung durch die Säure. Für die sympathetische Tinte müssen die Lösungen so stark verdünnt sein, daß Schriftzüge, die man damit auf Papier macht, kaum sichtbar erscheinen. Das Sichtbarmachen derselben erfolgt, indem man das Papier nach dem Trocknen an der Luft im Luftbade oder auf einem Ofen vorsichtig erwärmt; die Salze verlieren hierbei ihr Krystallwasser. Kobaltchlorür wird intensiv blau und das gemischte Nickel- und Kobaltchlorür intensiv grün. Das Verschwinden der sichtbar gewordenen Schrift tritt schon beim Liegen in gewöhnlicher feuchter Luft nach kurzer Zeit ein, augenblicklich dagegen wenn man das Papier in die Dämpfe kochenden Wassers hält. Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen und das Papier beliebig lange aufbewahren.

Einen besonders schönen und auffallenden Farbenwechsel zeigen gewisse Doppelsalze des Platins bei der Aufnahme des Krystallwassers. Ein mit einer Lösung von Magnesiumplatincyänür getränkter Papierstreifen erscheint nach dem Trocknen an der Luft lebhaft rot, wird aber durch gelinde Wärme infolge der Austreibung des Krystallwassers farblos. Beim Erkalten an gewöhnlicher Luft nimmt er seine ursprüngliche rote Farbe allmählich wieder an. Calciumplatincyänür ist in wasserhaltigem

Zustände lebhaft kanariengelb, und ein damit getränkter Papierstreifen zeigt in lufttrocknem Zustande diese Farbe, verliert sie durch gelindes Erwärmen und nimmt sie schon durch einfaches Anhauchen wieder an. Wendet man eine gemischte Lösung von Barium- und Kaliumplatincyänür an, so erhält man ein Papier, welches nach dem Trocknen eine unscheinbare gelblich-weiße Farbe zeigt. Diese geht beim gelinden Erwärmen durch gelb und orange in rot über, welches bei starkem Erwärmen wieder verschwindet und sich in das ursprüngliche Gelblichweiß umwandelt. Überläßt man nun den Papierstreifen sich selbst, so durchläuft er dieselbe Farbenskala von gelb bis rot abermals, um schliesslich wieder blaßgelb zu werden. (SCHORAS.*)

Anwendung finden derartige, ihre Farbe in feuchter und trockener Luft ändernden Salze bei der Herstellung der sogenannten Barometerblumen.

§ 146. Wärmebindung beim Auflösen krystallisierter Salze, Kältemischungen.

Chlorkalium, Chlorcalcium, Ammoniumnitrat, Natriumcarbonat, Kochsalz, Natriumsulfat.

Wenn Salze, welche beim Zusammenbringen mit Wasser kein Wasser mehr binden, gelöst werden, so tritt immer eine mehr oder weniger starke Temperaturerniedrigung infolge von Wärmebindung (latente Schmelzwärme oder Lösungswärme) ein. Diejenigen Salze, welche fähig sind, Krystallwasser aufzunehmen, müssen in krystallisiertem Zustande angewendet werden. Man muß hierbei die Lösung durch Umrühren möglichst beschleunigen. Löst man in dieser Weise 150 g krystallisiertes Chlorkalium in 400 ccm Wasser, so erhält man eine Temperaturerniedrigung um 11° ; 200 g Ammoniumnitrat, in 300 ccm Wasser gelöst, erniedrigen die Temperatur um $25-27^{\circ}$. Wendet man also Brunnenwasser von gewöhnlicher Temperatur an, so läßt sich leicht eine Kälte von -15 bis -17° erzeugen. Probiergläser von mittlerer Weite mit Wasser gefüllt, welche man in die Lösung taucht, frieren nach 10—15 Minuten vollständig aus. Um die Eismassen herauszuholen, erwärmt man die Gläser von außen in der Flamme einer Lampe und giebt, indem man sie verkehrt in der Hand hält, einige kräftige Rucke nach unten.

Stärkere Kälteeffekte erhält man durch Mischen der Salze mit Schnee. Rührt man 1 kg Kochsalz mit 3 kg Schnee zusammen, so sinkt die Temperatur bis auf -21° , und wenn man 4 kg krystallisiertes Chlorcalcium mit 3 kg Schnee rasch mischt, so wird eine Kälte von -38 bis

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 14. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 81.

— 40° erzeugt, durch welche man Quecksilber in Probierröhren leicht zum Frieren bringen kann. Dieser Versuch kann nur in strenger Winterkälte ausgeführt werden, wenn der Schnee staubig trocken ist. Um das Chlorcalcium in einer geeigneten Form zu erhalten, löst man das rohe käufliche Salz in Wasser und dampft die Lösung in einer großen Porzellanschale so lange ein, bis der Siedepunkt auf etwa 128° gestiegen ist. Beim langsamen Erkalten krystallisiert dann das wasserhaltige Salz in langen Nadeln aus, welche man mit einer Mörserkeule möglichst fein zerdrückt. Besser ist es, während des Erkaltens fleißig umzurühren, wodurch man das Salz gleich in Form eines feinen Krystallmehles erhält, welches mit der Flüssigkeit einen dicken Brei bildet. Dieser wird mittels eines Löffels in ein Vorratsgefäß ausgeschöpft und läßt sich in breiigem Zustande einige Zeit aufbewahren, doch muß man von Zeit zu Zeit die Masse wieder umrühren, sonst erstarrt sie wohl zu einer harten Masse, die sich nur sehr schwierig wieder zerkleinern läßt.

Bei dieser Gelegenheit läßt sich sehr leicht die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren darthun, wenn man eine kleine (nicht tubulierte) Kugelvorlage mit langem, engem Halse so weit mit Wasser füllt, daß dieses noch 6—8 cm im Halse steht, und das Gefäß in die Kältemischung steckt. Die Wassersäule im Halse ist wegen ihres geringen Durchmessers bereits völlig ausgefroren, wenn im Innern der Kugel noch ein größerer Anteil des Wassers flüssig ist. Da sich dies wegen des Eisstöpsels jetzt nicht mehr ausdehnen kann, so zersprengt er das Glas, und infolgedessen vernimmt man ein fortwährendes Krachen. In der Regel springt die Kugel unter Bildung lauter schmaler sphärischer Zweiecke, welche sich leicht von der Eiskugel abnehmen lassen.

Um die Gewalt zu zeigen, welche das Wasser infolge der beim Gefrieren eintretenden Ausdehnung übt, hat RÜDORFF* gußeiserne Hohlzylinder von 160 mm Länge und 50 mm äußeren Durchmesser bei 15 mm Wandstärke mit ausgekochtem Wasser von + 4° gefüllt, mit einer Schraube fest verschlossen und in eine Kältemischung aus 3 Teilen Schnee und 1 Teil Kochsalz gelegt. Nach 40—60 Minuten zerspringen dieselben mit lebhaftem Knalle, wobei in einem Falle ein Sprengstück mit solcher Heftigkeit weggeschleudert wurde, daß es die Wand eines Zinkeimers durchschlug und weit wegflog. RÜDORFF erklärt dies damit, daß das Wasser unter dem starken Drucke, den es durch seine Ausdehnung erleidet, längere Zeit im unterkühlten Zustande, also flüssig, bleibt und dann plötzlich gefriert, was übrigens BOUSSINGAULT** direkt nachgewiesen hat.

* *Pogg. Ann.*, Bd. 144, S. 328.

** *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 74, S. 77. — *Chem. Centr.-Blatt* 1872, S. 97.

Eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung (um circa 25°) erhält man auch durch Mischen von 1 Teil gepulvertem, krystallisiertem schwefelsauren Natron mit 2—3 Teilen konzentrierter Salzsäure. Die Wärmebindung beruht hier weniger auf dem Übergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand, als vielmehr auf den dabei stattfindenden chemischen Reaktionen. Das schwefelsaure Natron setzt sich mit der Salzsäure zum Teil in Chlornatrium um und muß deshalb sein Krystallwasser abgeben und ebenso verliert die konzentrierte Salzsäure, in welcher der Chlorwasserstoff in der Form eines flüssigen Hydrats vorhanden ist, ihr Wasser. Bei beiden Vorgängen aber werden sehr bedeutende Wärmemengen latent.



Fig. 696. Natur der Salze.

Nach Beobachtungen von MORITZ findet beim Mischen von Schnee und Alkohol eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung statt. Diese beträgt für gleiche Teile Schnee und absoluten Alkohol etwa 30° . Auch mit gewöhnlichem Brennspritus ist sie immer noch sehr beträchtlich.

VI. Natur der Salze.

§ 147. Reaktion verschiedener Salzlösungen.

Kaliumcarbonat, Kaliumchromat, Borax, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natriumchlorid, Kupfersulfat, Ferrosulfat, Zinksulfat, Eisenchlorid, Bleinitrat. — Eine entsprechende Zahl von Kelchgläsern, destilliertes Wasser, mehrere Streifen blaues und rotes Lackmuspapier.

Die Salzlösungen werden in die Kelchgläser gefüllt und Lackmuspapierstreifen eingetaucht (Fig. 696). Hierbei zeigen sich folgende Reaktionen. Natriumcarbonat, Natriumchromat und Natriumborax: alkalisch; — Natriumsulfat, Natriumnitrat und Natriumchlorid: neutral; — Kupfersulfat, Eisensulfat, Zinksulfat, Eisenchlorid, Bleinitrat: sauer.