



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Erstes Kapitel. Oxydationsmittel.

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

Vierter Abschnitt.

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

ERSTES KAPITEL.

Oxydationsmittel.

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

I. Schwefelsäure als Oxydationsmittel.

§ 179. Einwirkung der freien Schwefelsäure auf Kohle, bzw. Kupfer.

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

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

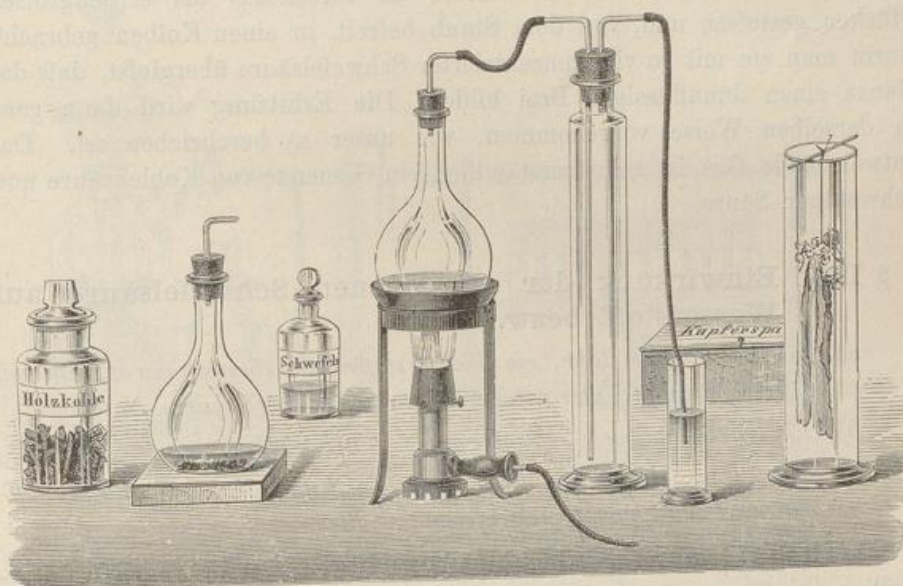


Fig. 769.

Fig. 770.

Fig. 771.

Zersetzung von Schwefelsäure durch Holzkohle und Kupfer.

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

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

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

§ 180. Einwirkung der gebundenen Schwefelsäure auf Wasserstoff, bezw. Kohle.

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

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

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

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

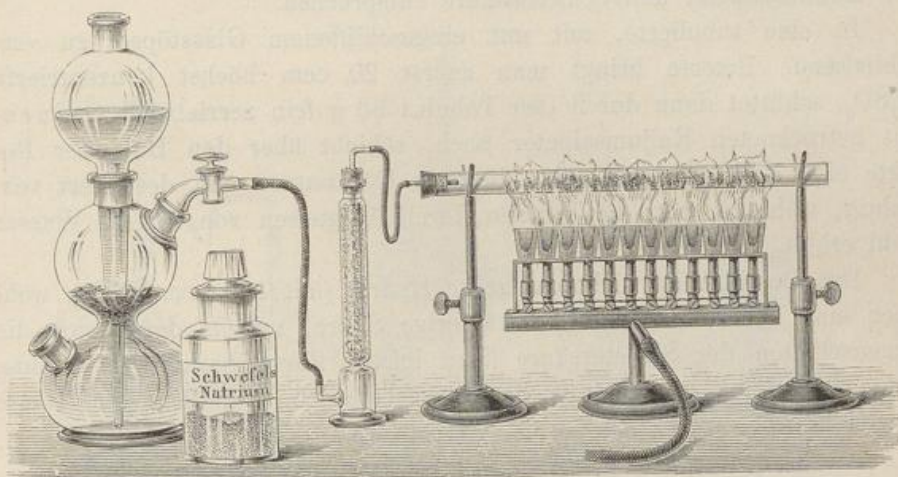


Fig. 772. Reduktion von Natriumsulfat durch Wasserstoff.

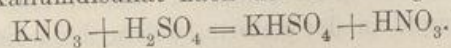
verbunden. Auch hier bemerkt man nach dem Erhitzen des Rohrs bald das Auftreten wässriger Dämpfe und erkennt an der Schwärzung des Salzes den Übergang desselben in Schwefelblei.

II. Oxyde des Stickstoffs als Oxydationsmittel.

§ 181. Darstellung von Salpetersäurehydrat.

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

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



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



Hierzu aber ist eine höhere Temperatur erforderlich, wobei ein großer Teil des Salpetersäurehydrats in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt und das Destillat unter Gelbfärbung stark verunreinigt. Es ist deshalb vorzuziehen auf 1 Mol. H_2SO_4 nicht 2, sondern nur 1 Mol. KNO_3 anzuwenden, welche Mengen nahezu gleichen Gewichten von Kaliumsalpeter und Schwefelsäure entsprechen.

In eine tubulierte, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel zu verschließende Retorte bringt man zuerst 20 ccm höchst konzentrierte H_2SO_4 , schüttet dann durch den Tubulus 36 g fein zerriebenen, reinen, gut getrockneten Kaliumsalpeter nach, schiebt über den Hals der Retorte eine Kolbenvorlage, setzt diese in Kühlwasser und destilliert vorsichtig, während man die Vorlage durch Aufgießen von kaltem Wasser kühl erhält.

Das Destillat ist nicht das reine Hydrat (mit 100 p. c. HNO_3), wohl aber eine höchst konzentrierte wässrige Säure, mittels deren sich die Eigenschaften der Salpetersäure (ihre leichte Zersetzbarkeit im Lichte, ihre Einwirkung auf organische Körper etc.) in auffallendster Weise zeigen lassen.

§ 181 A. Zersetzung der wasserfreien Salpetersäure.

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

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

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

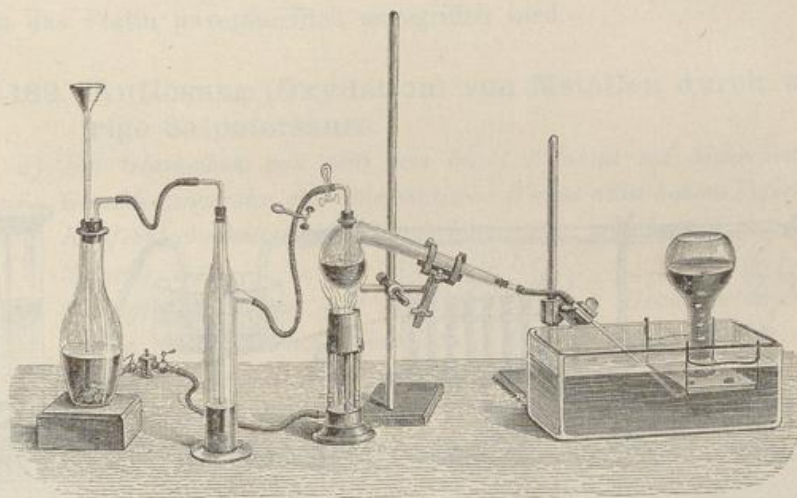


Fig. 773. Zersetzung des salpetersauren Bleies durch Hitze.

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

§ 182. Zersetzung der konzentrierten Salpetersäure durch Hitze.

Eine tubulierte Retorte (3) mit in den Tubulus einge- schliffenem Sicherheitsrohre, ein böhmisches Glasrohr oder

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

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

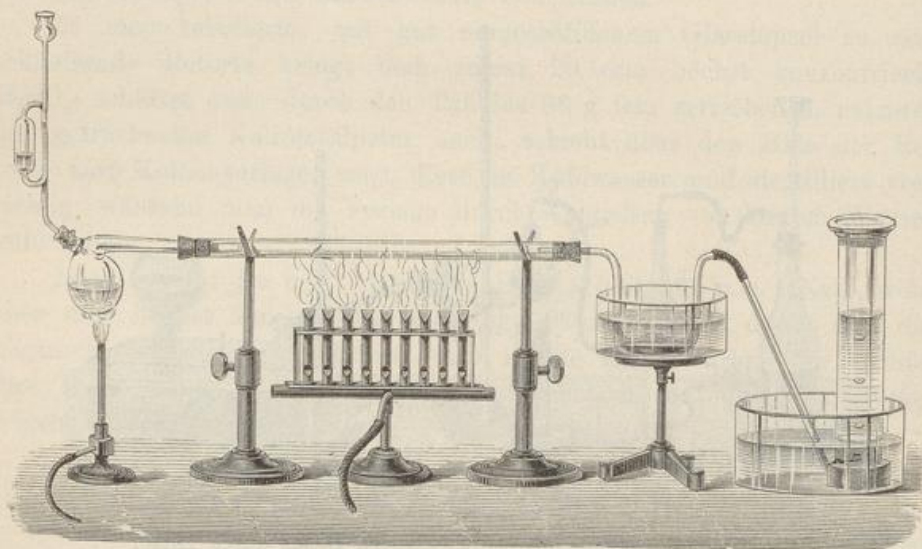


Fig. 774. Zersetzung der Salpetersäure durch Hitze.

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

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

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

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

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

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

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

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

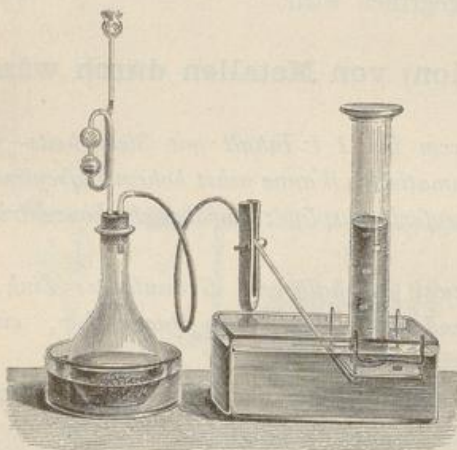


Fig. 775. Zersetzung der Salpetersäure durch Kupfer.

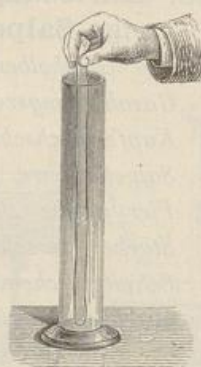


Fig. 776. Oxydation des Stick-oxys.

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

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

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

Auf Grund dieser Thatsachen läfst sich die Reaktionsgleichung aufstellen.

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

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

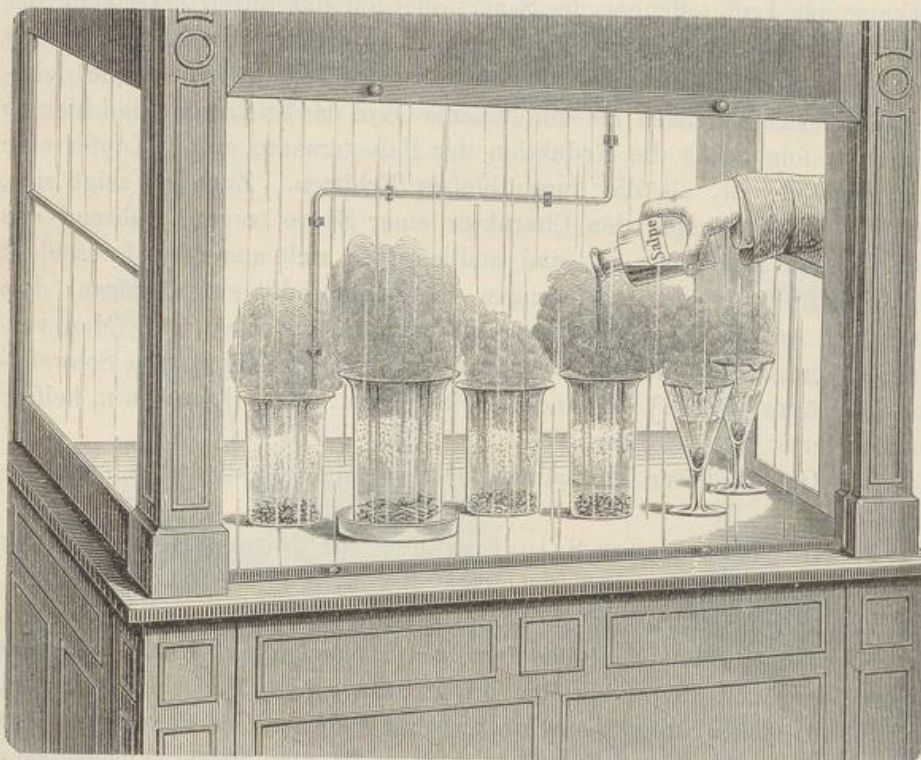


Fig. 777. Einwirkung von Salpetersäure auf Zink, Eisen, Zinn, Quecksilber, Silber etc.

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

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

§ 184. Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen.

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

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

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

c) Entzündung von Heu durch konzentrierte Salpetersäure. In einen Holzkasten (Cigarrenkasten) von annähernd kubischer Form (Seitenlänge 15—18 cm) bringt man eine mehrere Centimeter hohe Schicht von klein zerschnittenem Heu und begießt dieses mit konzentrierter Salpetersäure, so daß es davon ganz durchfeuchtet, aber nicht nafs wird; ein Überschuß ist zu vermeiden. Hierauf deckt man eine zweite Schicht und behandelt diese ebenso, bis der Kasten gefüllt ist. Man beeile sich bei dieser Arbeit, welche man unter dem Abzug oder besser ganz im Freien ausführt. Dann wird der Kasten mit dem Holzdeckel bedeckt und in einem größeren Kasten ganz mit Heu umgeben. Zuerst entweichen reichliche Mengen roter, dann weißlich gefärbter Dämpfe, worauf eine Rauchentwicklung eintritt. Nimmt man jetzt den Deckel ab, so zeigt sich das Innere des Kastens ziemlich stark glühend, und nach Zutritt der Luft schlagen bald Flammen heraus. Man halte Wasser zum Löschen bereit. Damit dieser Versuch gelinge, muß man nach KRAUT* eine Salpetersäure von mindestens 1,48 spez. Gew. anwenden, doch reicht

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

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

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

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

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

Man zeigt, indem man Platin, bezw. Gold in einem Probierröhrchen mit Salpetersäure übergießt, daß weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein Angriff auf die Metalle erfolgt, daß aber beide gelöst werden, wenn man sie mit Königswasser (Salpetersalzsäure) gelinde erwärmt. Die Annahme, daß sich hierbei Chloruntersalpetersäure (NOCl_2) bilde, ist neuerdings durch TILDEN** und GOLDSCHMIDT*** bestritten worden.

§ 186. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 187. Explosive Gemenge aus Salpeter und brennbaren Körpern.

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

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

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

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

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

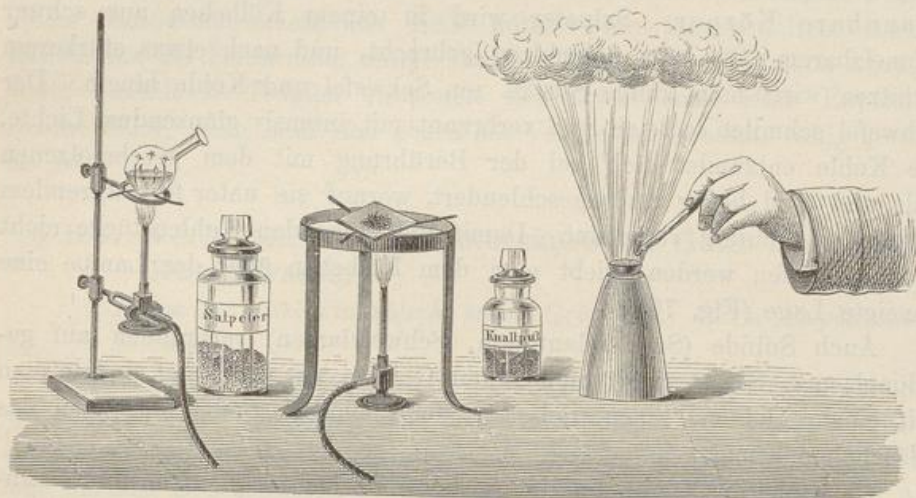


Fig. 778. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

Fig. 779.
Knallpulver.

Fig. 780.
BEAUMÉ'scher Schnellfluß.

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

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

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

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

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

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

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

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



Fig. 781.

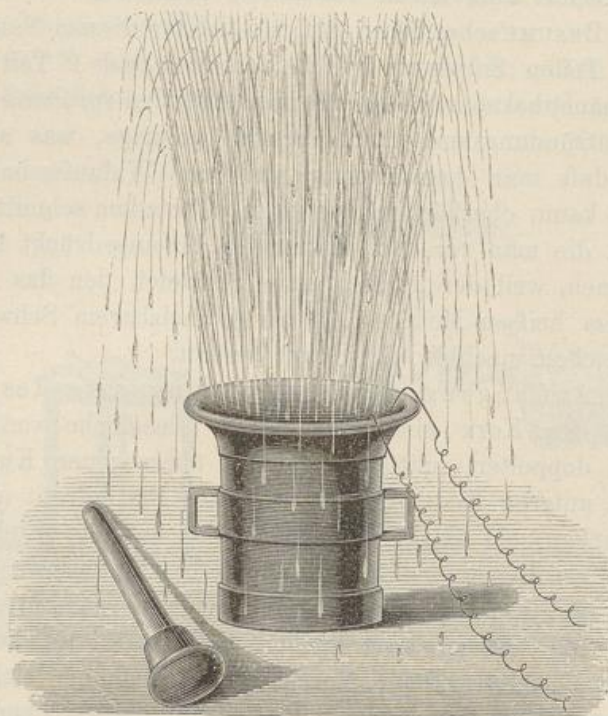


Fig. 782.

Demonstration der Torpedowirkung.

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

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

§ 188. Salpetrige Säure.

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

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

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

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

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

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

a) *Ein Funkeneudiometer, ein Induktionsapparat.*

b) *Ein Glasballon von 3—4 l Inhalt. Ein etwa 40 cm langes, zu einer*

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

feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr, ein Wasserstoffentwicklungsapparat, Jodkaliumstärkelösung.

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 190. Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd).

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

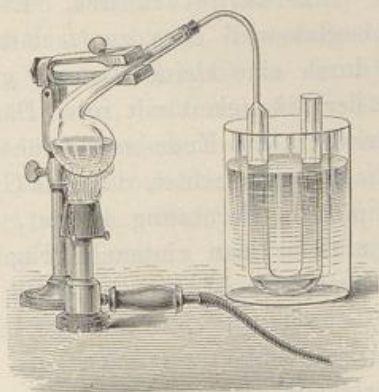


Fig. 783. Darstellung von Untersalpetersäure.

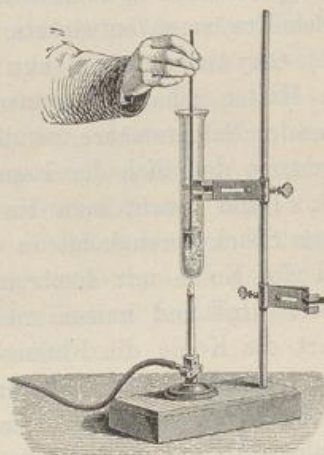


Fig. 784. Oxydation durch rote rauchende Salpetersäure.

salz und gestossem Eis oder Glaubersalz und konzentrierter Salzsäure.

- b) Ein Stück Sprengkohle, Kalium, ein sogenanntes Verbrennungslöffelchen. Ein mittelgroßer Fußcylinder oder ein Kolben von etwa 500 ccm Inhalt.

- c) Flüssige Untersalpetersäure im Kondensationsrohre, ein kleiner Fußcylinder mit Krystallisationsschale statt pneumatischer Wanne.

a) Darstellung der Untersalpetersäure. Einige Eßlöffel voll salpetersaures Blei werden in der Reibschale fein zerrieben und in eine Retorte gebracht. Diese befestigt man in einem Retortenhalter, so daß der Hals schräg nach oben gerichtet ist, und verbindet sie mit einem U-förmigen Kondensationsrohr (Fig. 783) oder mit einem von den zur

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

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

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

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

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

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

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

§ 191. Stickoxyd.

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

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

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

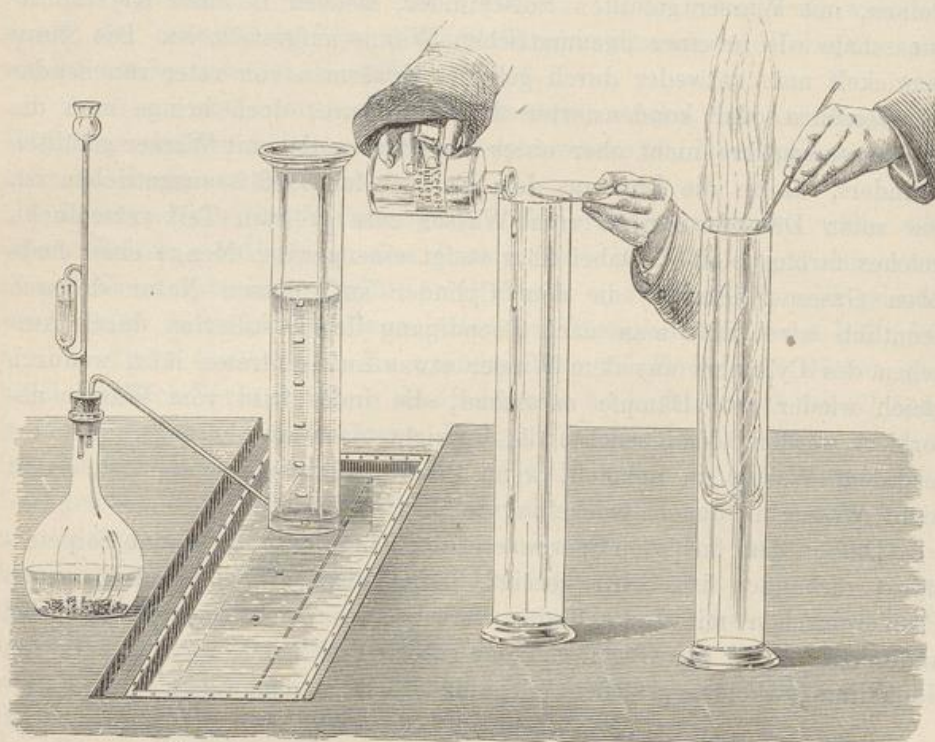


Fig. 785.

Fig. 786.

Fig. 787.

Darstellung von Stickoxyd, Mischung mit Schwefelkohlenstoffdampf und Explosion.

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

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

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



Fig. 788.

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

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

ARENDT, Technik. 3. Aufl.

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

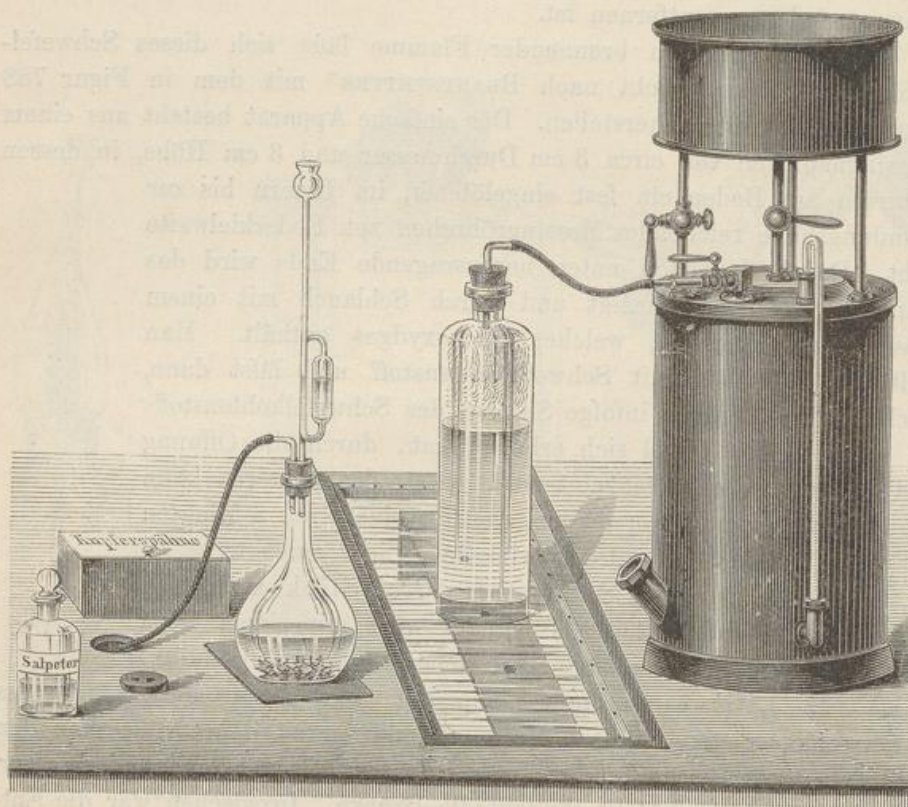


Fig. 789.

Fig. 790.

Wechselwirkung zwischen Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser.

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

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

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

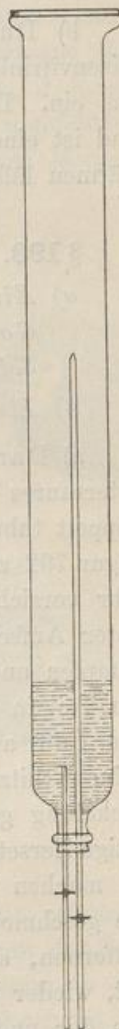


Fig. 791.

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

a) *Konzentrierte Salpetersäure von 1,5 spez. Gew., mehrere Kelchgläser. Eine Gasentwicklungsflasche für Stickoxyd. Kupferblechschnitzel und gewöhnliche Salpetersäure.*

b) *Eisenvitriol.*

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

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

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

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

§ 193. Stickoxydul; Darstellung und Eigenschaften.

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

b) *Ein Gasentwicklungskolben, Zink, Salpetersäure.*

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

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

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

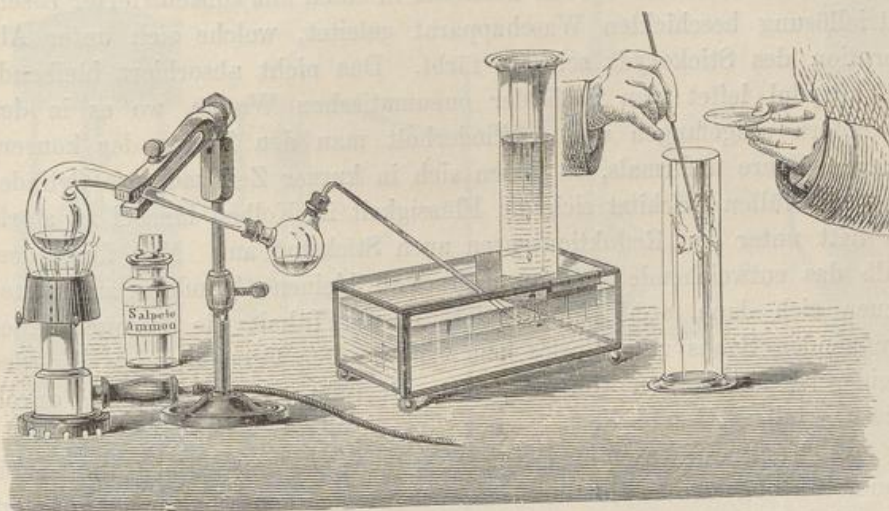


Fig. 792.

Fig. 793.

Darstellung und Wirkung des Stickoxyduls.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

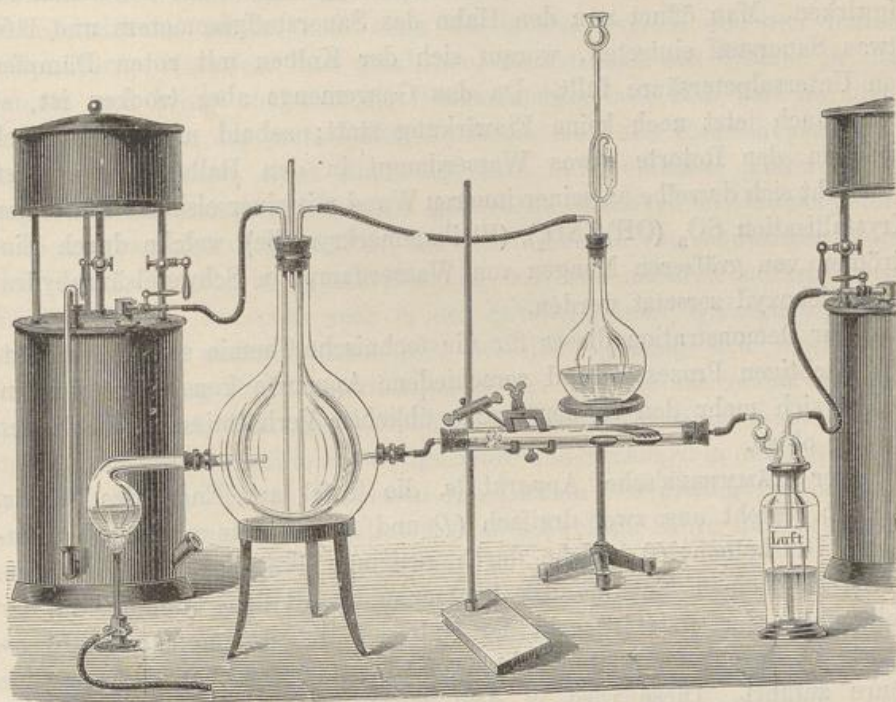


Fig. 794. Darstellung der englischen Schwefelsäure im kleinen.

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

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

Man beginnt den Versuch damit, daß man den Ballon zuerst durch Verbrennung genügender Mengen von Schwefel ganz mit schwefliger Säure füllt, dann läßt man durch Anlegen des betreffenden Schlauchs etwas Stickoxyd ein (bis dahin war die Flasche, die zur Entwicklung dieses Gases dient, vom Apparat getrennt und der Schlauch in das Abzugsrohr des Experimentiertisches gesenkt). Der Inhalt des Kolbens bleibt farblos, weil trockenes Stickoxyd und schweflige Säure nicht aufeinander einwirken. Man öffnet nun den Hahn des Sauerstoffgasometers und läßt etwas Sauerstoff eintreten, worauf sich der Kolben mit roten Dämpfen von Untersalpetersäure füllt. Da das Gasgemenge aber trocken ist, so findet auch jetzt noch keine Einwirkung statt; sobald man aber durch Erhitzen der Retorte etwas Wasserdampf in den Ballon treten läßt, überzieht sich derselbe an seiner inneren Wand mit einer eisblumenförmigen Krystallisation SO_2 (OH) (NO_2), (Bleikammerkrystalle), welche durch Einströmen von größeren Mengen von Wasserdampf in Schwefelsäurehydrat und Stickoxyd zersetzt werden.

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

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

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

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

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

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

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

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

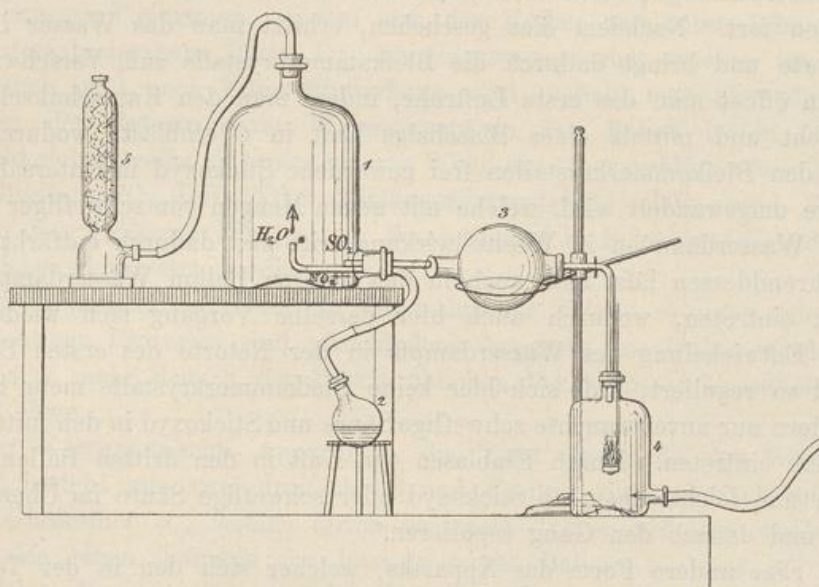


Fig. 795. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach MARECK.

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

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

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

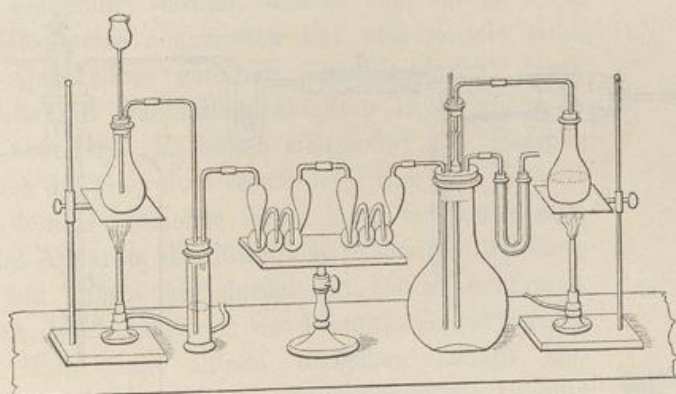


Fig. 796. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach WILBRANDT.

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

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

F. C. G. MÜLLER* benutzt zur Demonstration des Bleikammerprozesses den Apparat, der bereits früher bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid beschrieben wurde, indem er das mit Platinasbest gefüllte Rohr beseitigt und statt dessen ein U-Rohr *H* anhängt und dieses mit einer geräumigen Flasche *I* verbindet. Das U-Rohr ist mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, und die Flasche *I* mit einem dreifach durchbohrten Stöpsel verschlossen, in den außer dem Eintrittsrohr für das Gasgemenge noch ein Rohr *K* für den Wasserdampf und ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingesetzt ist, welches mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt wird. Die Darstellung von SO_2 durch Verbrennen von Schwefel in dem Rohre *F* erfolgt in der früher (S. 524) beschriebenen Weise, wobei zugleich der zur Höheroxydation nötige Sauerstoff mit zugeführt wird.

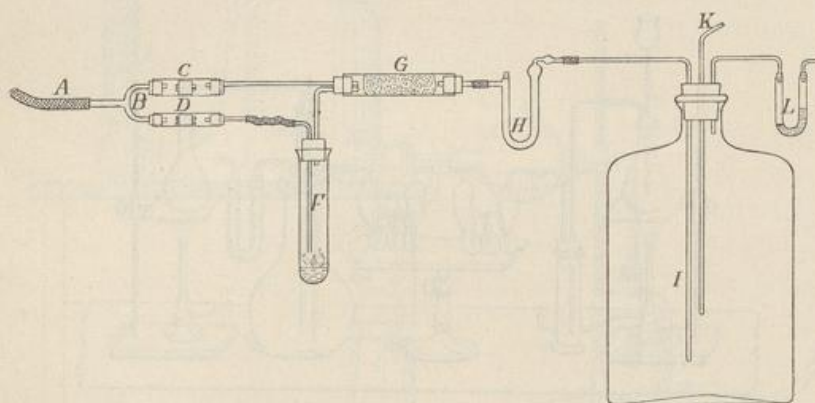


Fig. 797. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach F. C. G. MÜLLER.

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

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

Quantitativ läÙt sich nach A. W. HOFMANN** die Oxydation und Reduktion des Stickoxyds, und somit die eigentliche Rôle, welche es

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

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

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

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

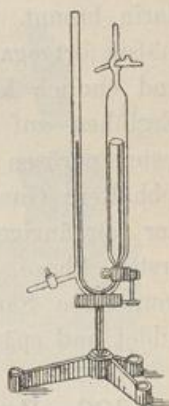


Fig. 798.

III. Oxyde des Chlors als Oxydationsmittel.

§ 195. Zersetzung chlorsaurer Salze durch bloßes Erhitzen.

Chlorsaures Kalium, ein Probierglas nebst Halter.

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

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

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

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

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

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



Fig. 799.

Fig. 800.

Explosion von Schwefel mit chlorsaurem Kali.

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

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

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

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

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

Farbe	Kaliumchlorat	Schwefel	Holzkohle	Strontiumnitrat	Bariumcarbonat	Bariumnitrat	Geglühter Alaun	Cupricarbonat	Kupfer-Ammoniumsulfat	Kreide	Kaliumnitrat	Borsäure	Schwefel-Antimon	Mehlpulver	Trockene Soda	Natriumnitrat	Trock. Kaliumcarbonat
Gelb	61	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
„	—	24	4	—	—	—	—	—	—	—	63	—	—	—	—	10	—
„	—	16	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	48	—
Hellgrün	60	16	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grün	73	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
„	18	20	—	—	—	62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	33	10	5	—	—	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hellblau	61	16	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dunkelblau	60	16	—	—	—	—	12	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „	55	—	18	—	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „	28	23	—	—	—	—	—	10	—	—	39	—	—	—	—	—	—
Hellviolett	54	14	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16
Dunkelviolett	60	16	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12
„ „	27	20	1	—	—	—	—	—	—	20	32	—	—	—	—	—	—
Rosa	61	16	—	—	—	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—
Rot	8	22	3	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„	30	18	2	45	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
Weiß	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	5	15	—	—	—

§ 197. Verbrennung durch Unterchlorsäure.

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

b) Gestofsener Zucker, gepulvertes Kaliumchlorat.

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

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

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

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

Ein Literkolben, rotes Quecksilberoxyd, ein Chlorentwicklungsapparat.

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

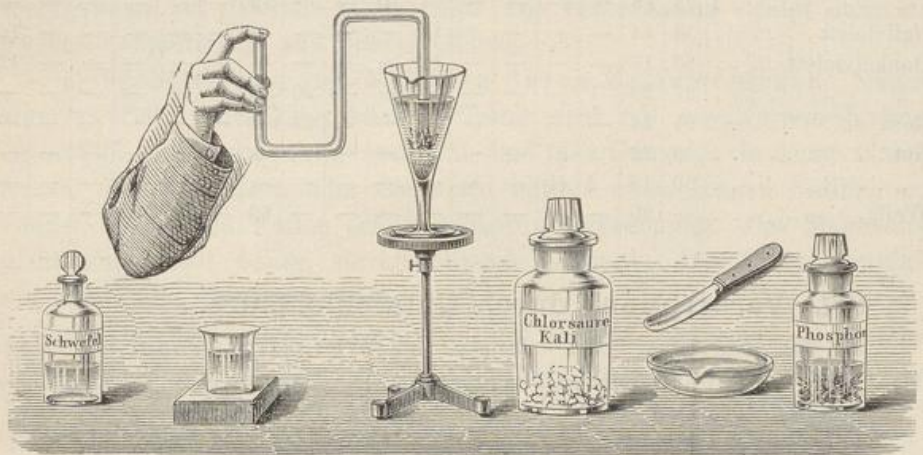


Fig. 801. Oxydation von Phosphor unter Wasser durch Unterchlorsäure.

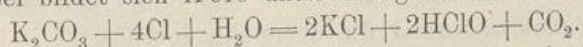
neuem und schüttelte lebhaft. Das Quecksilberoxyd geht nach einiger Zeit in eine braune Masse (Quecksilberoxydchlorid) über, während sich gleichzeitig in dem Wasser unterchlorige Säure löst. Man giefse die Flüssigkeit von dem Bodensatz klar in ein Kelchglas ab und versetze sie mit einigen Tropfen Lackmuslösung.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

§ 199. Darstellung unterchlorigsaurer Salze.

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

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

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



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

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

des hierbei entstehenden Produkts herrscht noch nicht völlige Klarheit. Ursprünglich betrachtete man es als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium mit unzersetztem Calciumhydrat; einer anderen Ansicht zufolge hat die bleichende Verbindung die Zusammensetzung CaOCl_2 und entsteht durch einfache Addition von zwei Chloratomen zu Calciumoxyd; nach einer dritten Ansicht endlich hat der aktive Teil die Zusammensetzung CaHClO_2 . Jedenfalls ist in der wässerigen Lösung des Chlorkalks, wie sich aus den folgenden Versuchen ergeben wird, unterchlorige Säure enthalten.

§ 200. Eigenschaften des Chlorkalks.

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

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

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

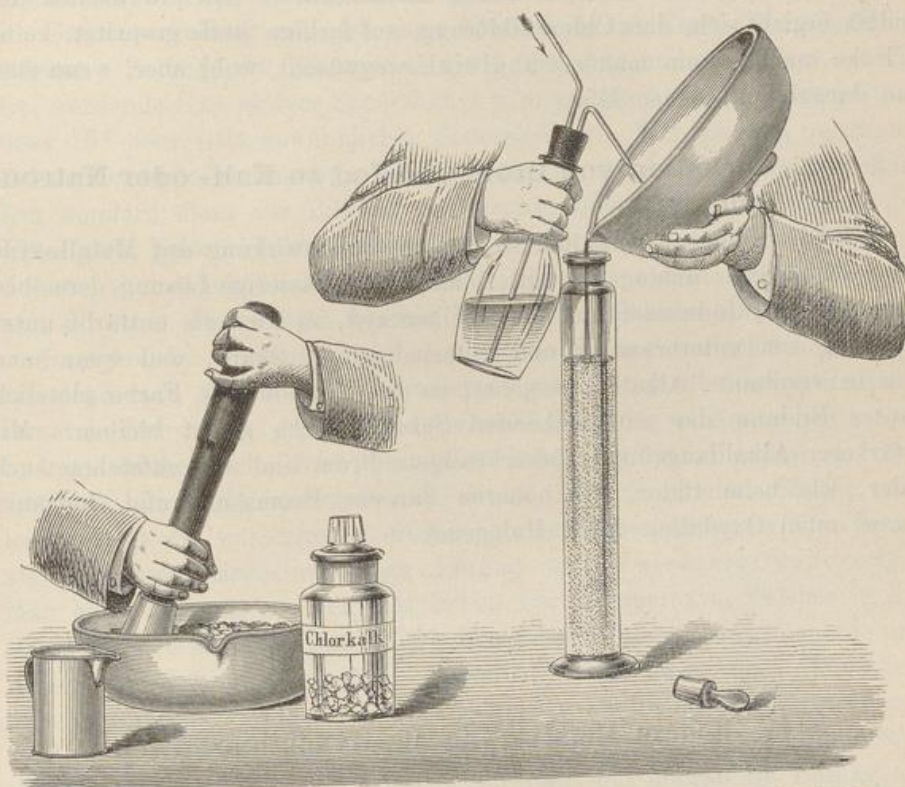


Fig. 802. Reiben von Chlorkalk.

Fig. 803. Auflösen von Chlorkalk.

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

Diese Versuche ergeben, daß die gebundene unterchlorige Säure keine bleichenden Eigenschaften besitzt (1). Die gelbgrünen Lösungen von (2) und (3) wirken bleichend durch freies Chlor, welches durch Wechselwirkung der freigemachten unterchlorigen Säure und Salzsäure entstanden ist. (Auch die mit Schwefelsäure versetzte Lösung enthält freie Salzsäure durch Zersetzung des in der Chlorkalklösung enthaltenen Chlorcalciums.) Die Flüssigkeit in (4) enthält kein freies Chlor, sondern nur freie unter-

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

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

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

IV. Höhere Metalloxyde als Oxydationsmittel.

§ 202. Bariumsuperoxyd (und Wasserstoffsuperoxyd).

Reines Bariumoxyd. Ein böhmisches Glasrohr; Sauerstoff.

Durch Glühen einer größeren Menge Bariumnitrat im Tiegel bis zur vollständigen Zersetzung (s. § 153, S. 557) stellt man reines Bariumoxyd dar. Nach dem Erkalten wird es zerrieben und in ein böhmisches Glasrohr gebracht, welches man in einen Lampenofen legt und mit einem Sauerstoffgasometer verbindet. Das andere Ende wird mit einem Kautschukschlauche verbunden, welcher in ein Gefäß mit Wasser taucht. Man erhitzt nun das Rohr zur beginnenden Rotglut und leite Sauerstoff über; derselbe wird rasch absorbiert unter Bildung von Bariumsuperoxyd BaO_2 . Hierbei ist zu beachten, daß die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werden darf, da der Baryt, wenn er durch Glühen zusammengesintert ist,

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

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

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

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

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

§ 203. Chromsäure als Oxydationsmittel.

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



Fig. 804. Oxydation von Alkohol durch Chromsäure.

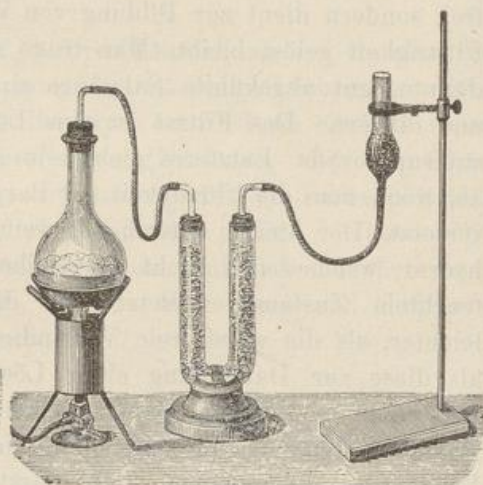


Fig. 805. Oxydation von Ammoniak durch Chromsäure.

b) *Ammoniumdichromat.*

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

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

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

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

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

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

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

§ 204. Braunstein und Übermangansäure als Oxydationsmittel.

a) *Gepulverter Braunstein, gepulverte Holzkohle, schweflige Säure, ein Gasentwicklungskolben nebst pneumatischer Wanne und Fußcylinder. Ein Porzellantiegel.*

b) *Braunstein, Kaliumchlorat, Kaliumhydrat, ein Porzellantiegel.*

c) *Kaliumpermanganat, konzentrierte Schwefelsäure, Natriumsulfit.*

a) Entwicklung von Sauerstoff aus Braunstein. Der Braunstein giebt schon beim Glühen einen Teil seines Sauerstoffs ab, leichter aber, wenn er mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird; im ersteren Falle wird er zu Manganoxyd, im letzteren verwandelt er sich in Manganoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Man bringe einige Eßlöffel voll Braunstein in einen Kolben und übergieße das Pulver mit konzentrierter Schwefelsäure, verschließe den Kolben mit einem mit Gasableitungsrohr versehenen durchbohrten Kork und erwärme über der Lampe. Nachdem die Gasentwicklung einige Zeit im Gange ist, führe man den Schlauch unter den Cylinder in der pneumatischen Wanne (Fig. 807), welcher sich mit Sauerstoff füllt. Nach Beendigung der Gas-

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

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

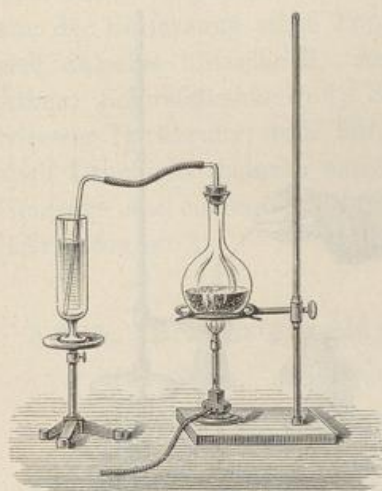


Fig. 806. Oxydation durch Chromsäure in wässriger Lösung.

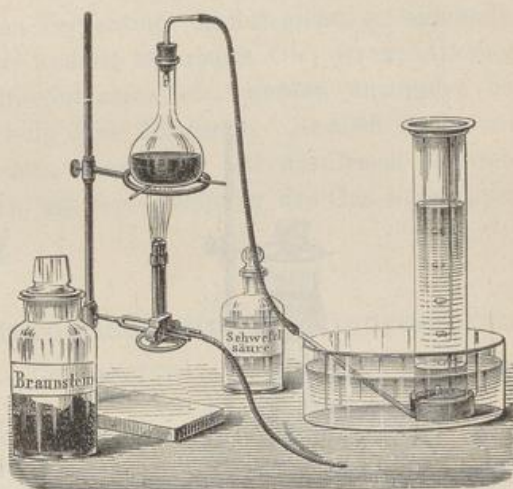


Fig. 807. Entwicklung von Sauerstoff durch Braunstein.

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

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

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



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

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

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

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

§ 205. Braunstein als Oxydationsmittel für Hydrosäuren.

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

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

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

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

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

§ 206. Oxydation von Salzsäure durch freien Sauerstoff.

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

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

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

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

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

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

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

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

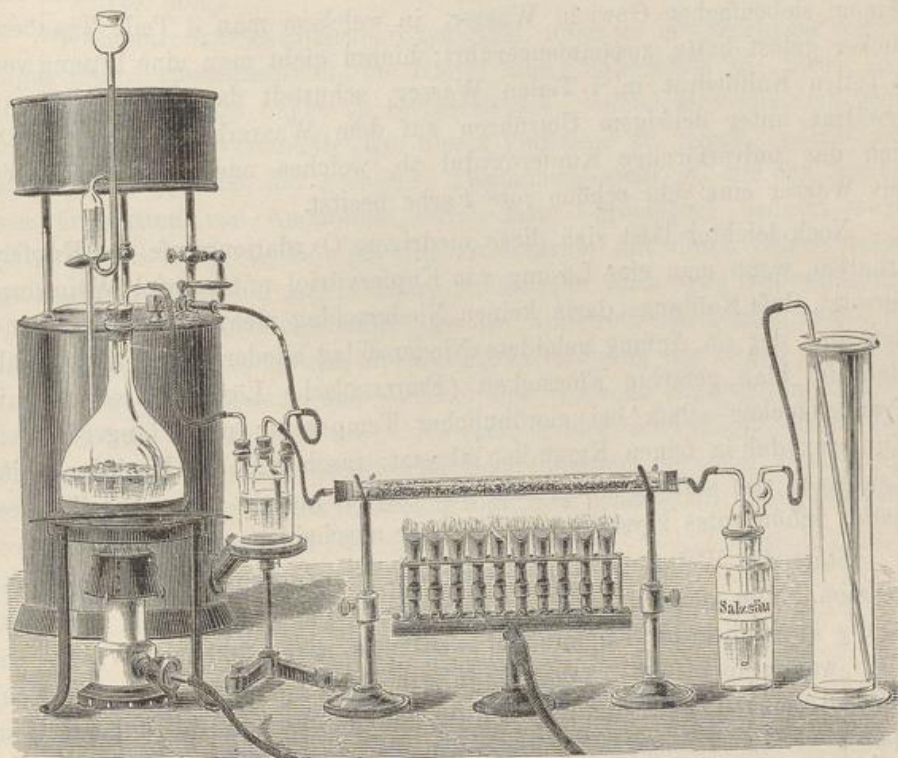


Fig. 810. Chlorbereitung nach DEACON.

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

§ 207. Kupferoxyd als Oxydationsmittel.

Kupfervitriol, Kalilauge, Traubenzucker, Weinsäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 208. Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel.

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

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

ZWEITES KAPITEL.

Reduktionsmittel.

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