



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Erstes Kapitel. Hydrüre der Halogengruppe.

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

Fünfter Abschnitt.

Wasserstoffverbindungen (Hydrüre).

ERSTES KAPITEL.

Hydrüre der Halogengruppe.

§ 232. Volumetrische Zusammensetzung des Salzsäure-gases.

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

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

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

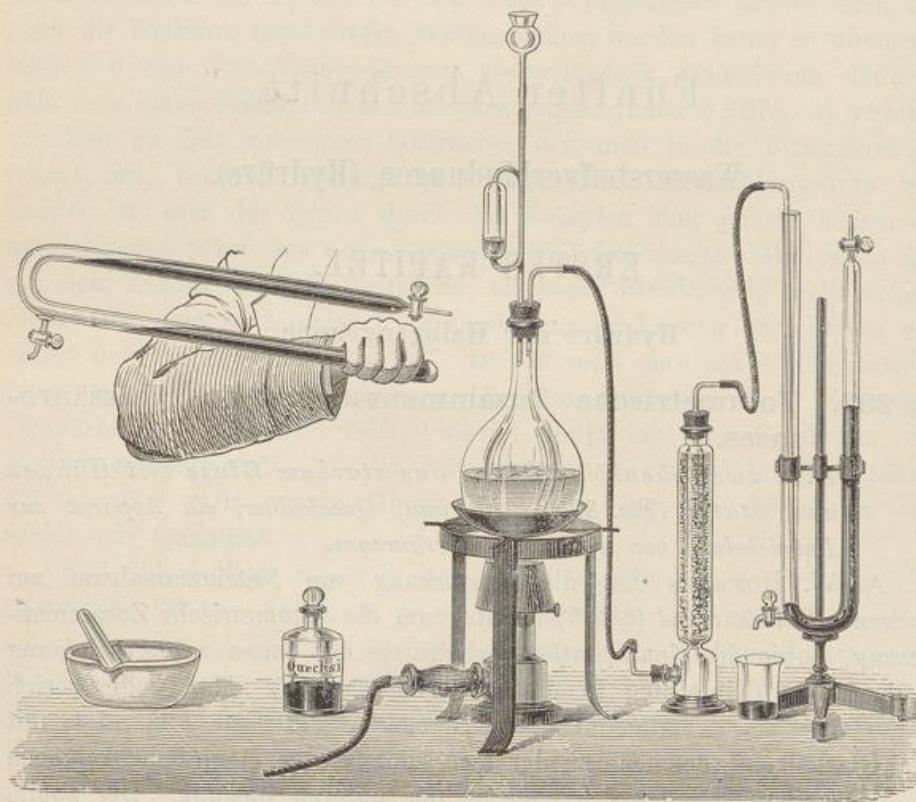


Fig. 828.
Zersetzung von Salzsäure durch Natrium.

Fig. 829.
Füllung des Apparats.

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

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

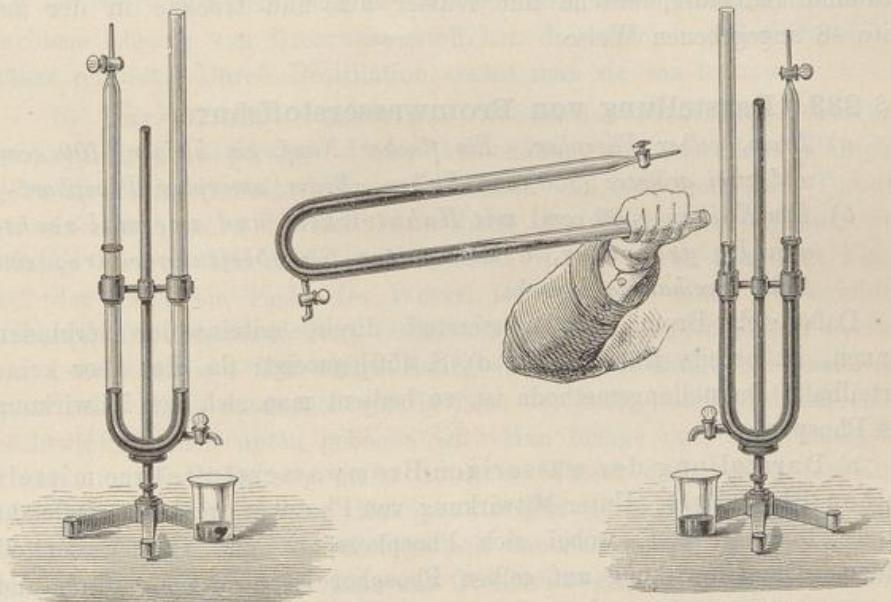


Fig. 830.

Fig. 831.

Fig. 832.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Salzsäure.

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

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

45*

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

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

§ 233. Darstellung von Bromwasserstoffsäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 234. Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

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

c) *Apparat zur Darstellung von Jodwasserstoff nach Etard.*

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

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

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

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

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

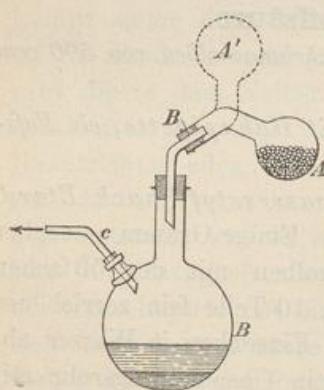


Fig. 833. Darstellung von Jodwasserstoff nach ETARD.

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

§ 235. Reaktionen der Hydrosäuren.

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

Um die große Analogie der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit der

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

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

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

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

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

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

§ 236. Darstellung von Cyangas.

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

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