



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Zweites Kapitel. Hydrüre der Sauerstoffgruppe.

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

ZWEITES KAPITEL.

Hydrüre der Sauerstoffgruppe.

I. Wasser.

§ 237. Volumetrische Zusammensetzung und Kondensationsverhältnisse des Wasserdampfs.

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

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

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

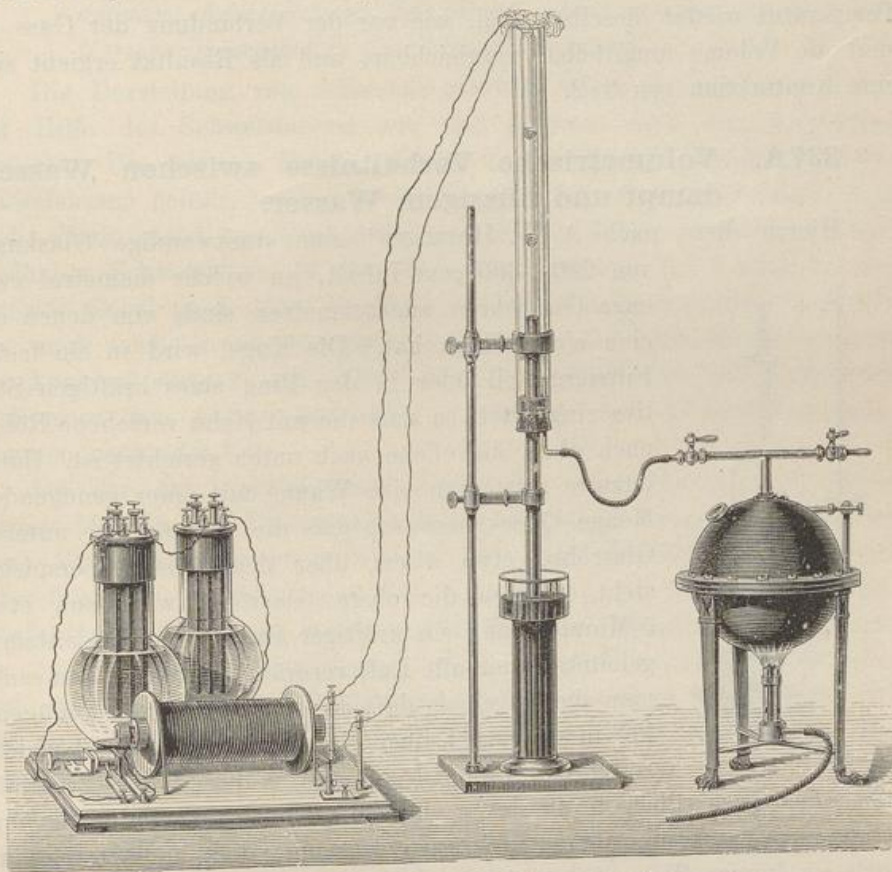


Fig. 834. Synthese des Wasserdampfs.

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

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

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

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

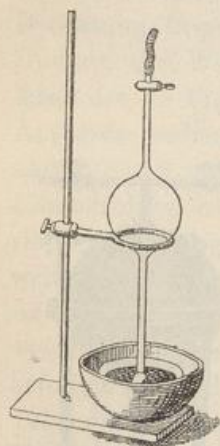


Fig. 835.

steigt das Quecksilber in die Höhe, füllt die Kugel vollständig aus und steigt auch noch im oberen Rohre so weit auf, daß in letzterem nur noch ein kurzer Wasserfaden sichtbar ist.

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

II. Schwefelwasserstoff.

§ 238. Darstellung von Schwefelwasserstoff.

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

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

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

§ 239. Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser.

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

§ 240. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle.

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

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

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

§ 241. Volumetrische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases.

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

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

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

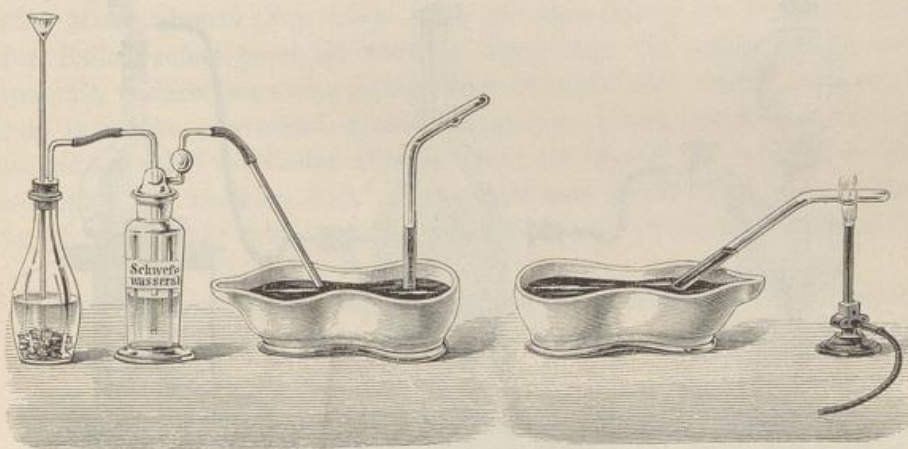


Fig. 836.

Fig. 837.

Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Zinn.

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

Schwefelwasserstoffwasser, rote rauchende Salpetersäure; ein kleiner Fußcylinder (300 ccm). Bleisuperoxyd. Ein Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat.

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

Mit roter, rauchender Salpetersäure in Berührung gebracht, entzündet

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

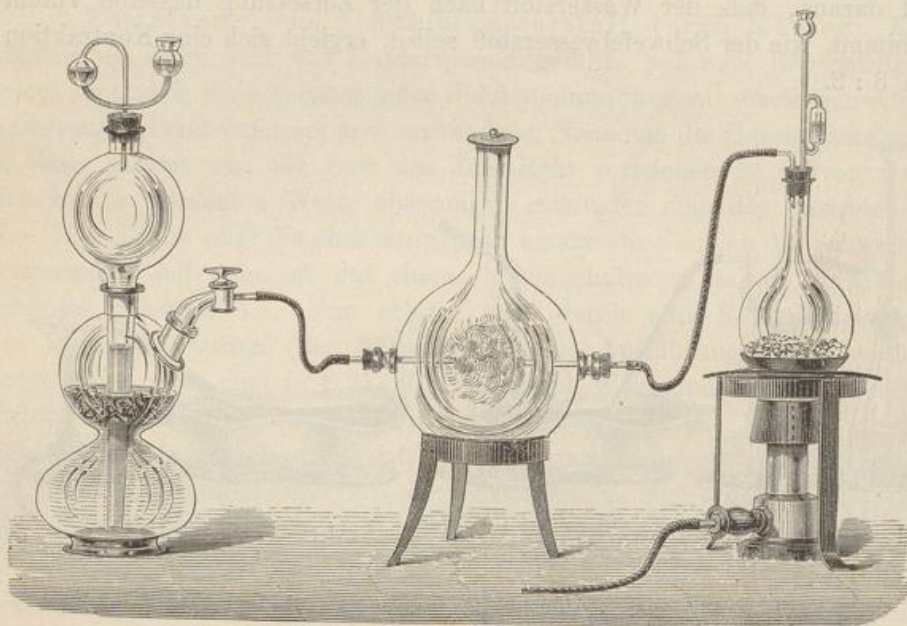


Fig. 838. Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff.

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

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

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

§ 243. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu schwefliger Säure.

Ein grosser, an zwei Seiten mit Tubulaturen versehener Ballon nebst Untersatz, ein Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat, eine Gasentwicklungsflasche zur Darstellung schwefliger Säure.

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

§ 244. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Halogene.

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

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

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

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

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

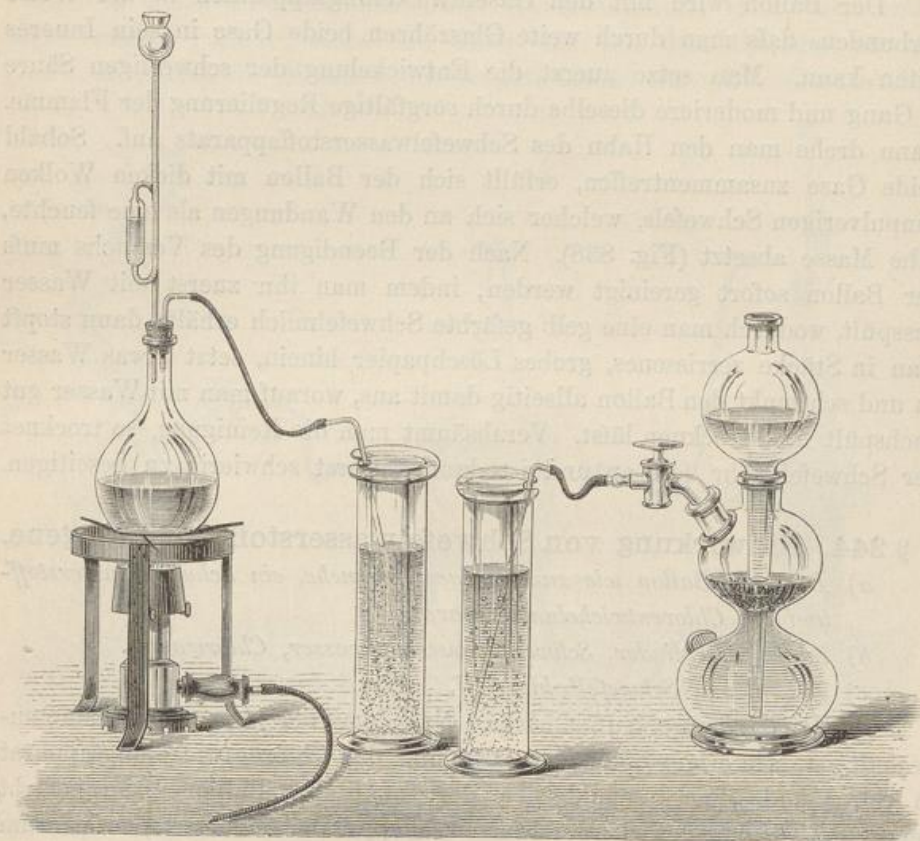


Fig. 839. Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelwasserstoffwasser.

Fig. 840. Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Chlorwasser.

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

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

§ 245. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallsalzlösungen.

Lösungen von Alaun, Chromchlorid, Kaliumdichromat, Eisenchlorid, Ferrosulfat, Mangansulfat, Kaliumpermanganat, Nickel- und Kobaltnitrat, Zinksulfat, essigsaurem Manganoxydul, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat, Kupfersulfat, Kadmiumsulfat, arseniger Säure und Brechweinstein. Ein Schwefelwasserstoffapparat, mehrere Kelchgläser. — Flaschenapparat (Fig. 841).

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

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

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

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

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

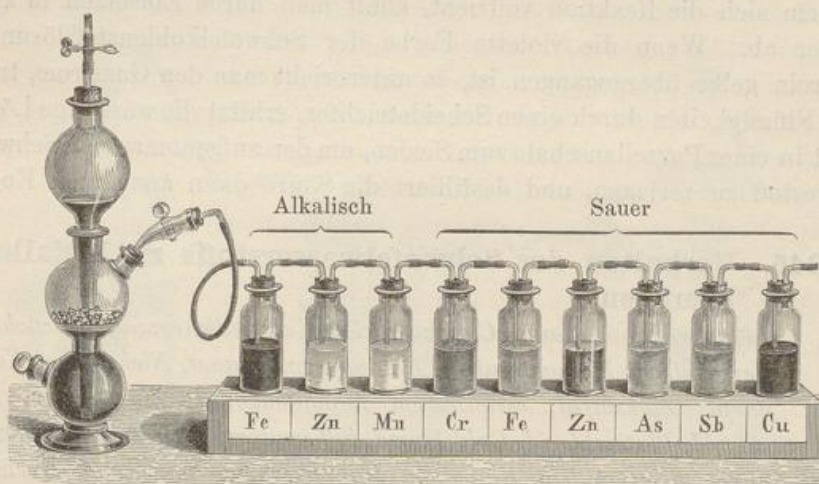


Fig. 841. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salzlösungen.

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

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

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

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

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

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

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

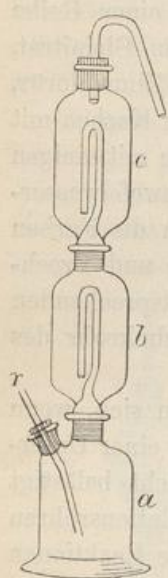


Fig. 842.

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

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

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

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

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

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

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

DRITTES KAPITEL.

Hydrüre der Stickstoffgruppe.

I. Ammoniak und Ammonium.

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

§ 246. Bildungsweisen des Ammoniaks.

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