



Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Drittes Kapitel. Hydrüre der Stickstoffgruppe.

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

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

DRITTES KAPITEL.

Hydrüre der Stickstoffgruppe.

I. Ammoniak und Ammonium.

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

§ 246. Bildungsweisen des Ammoniaks.

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

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

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

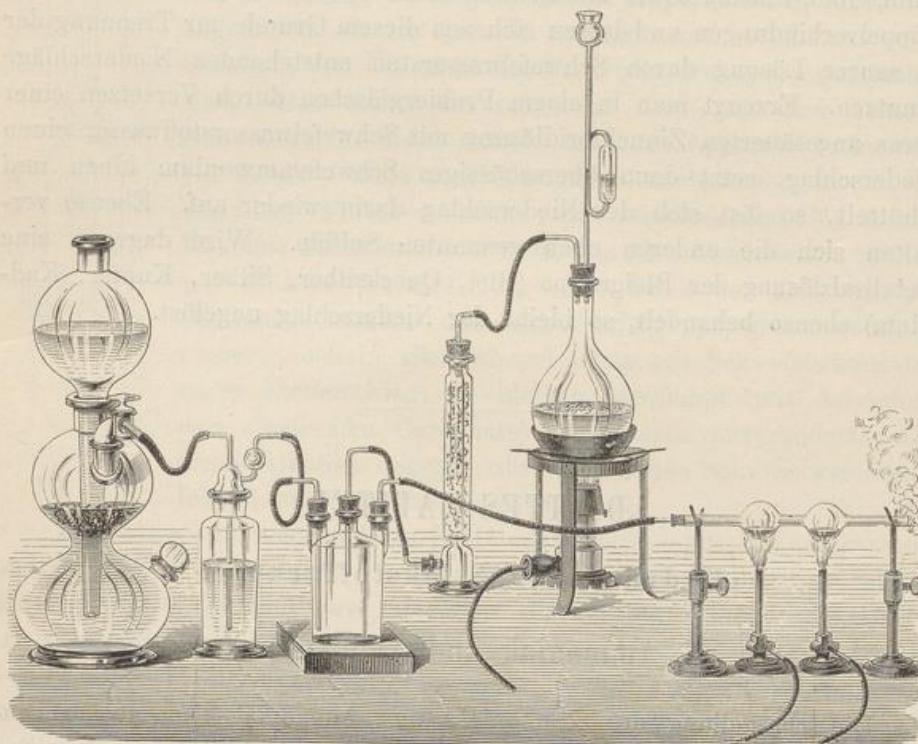


Fig. 843. Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 247. Zersetzung und volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

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

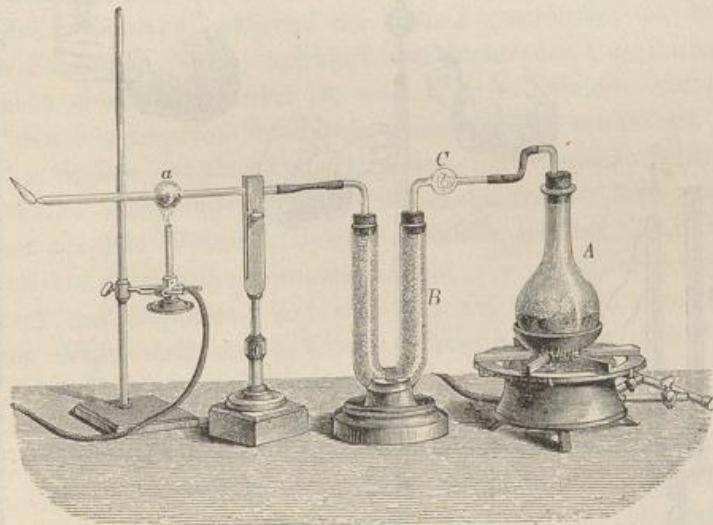


Fig. 844. Zersetzung von Ammoniak durch Kalium.

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

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

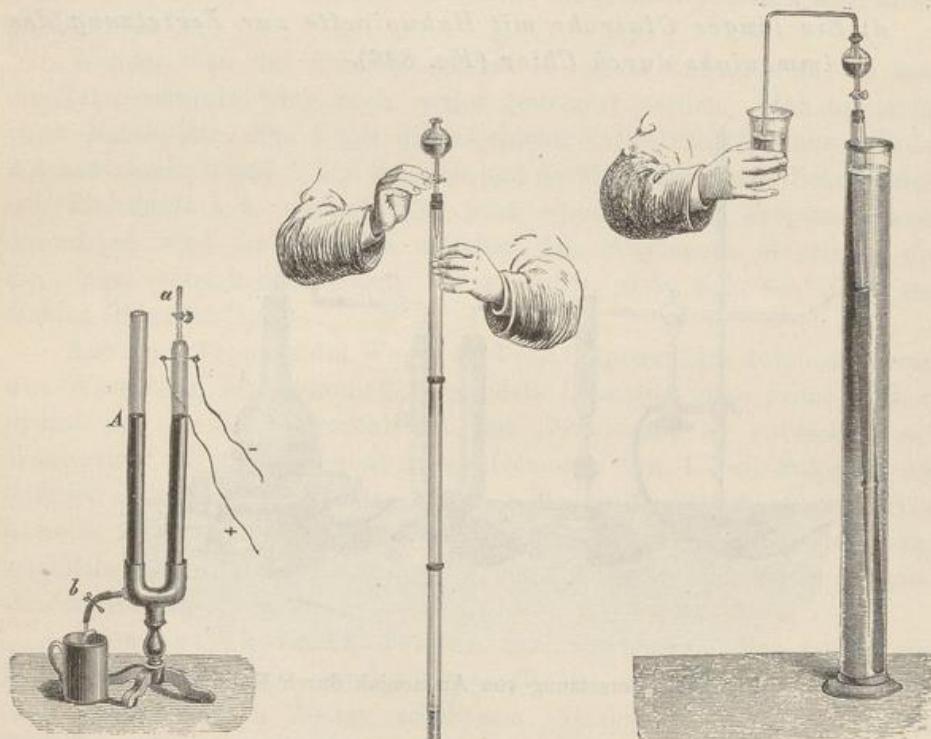


Fig. 845.

Fig. 846.

Volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

Fig. 847.

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

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

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

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

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

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

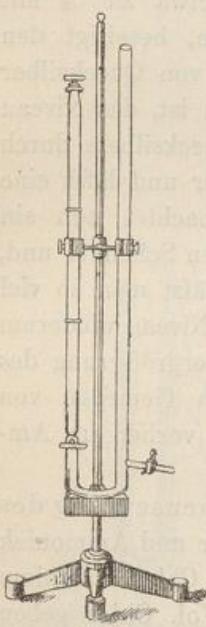


Fig. 848.
Ammoniakrohr
nach A. W. HOFMANN.

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

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

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

Während durch die Einwirkung von Chlor auf Ammoniakgas die volumetrische Zusammensetzung des letzteren nur auf indirektem Wege dargethan werden kann, lässt sich der direkte Beweis der volumetrischen Beziehungen zwischen Ammoniakgas und dem darin enthaltenen Stickstoff (1 Vol. N + 3 Vol. H = 2 Vol. NH₃) durch Zersetzung des Ammoniakgases mittels einer Lösung von Natriumhypobromit (nach W. KNOP) mittels des zuletzt beschriebenen Apparats nach A. W. HOFMANN* darthun, wenn man den Raum zwischen Stöpsel und Scheidehahn mit trockenem Ammoniakgas füllt, denselben durch übergeschobenen Kautschukring in zwei gleiche Volume teilt, in den offenen Schenkel eine Lösung von 20 ccm Brom in 300 ccm 10prozentiger Natronlauge gießt und durch Öffnen des Scheidehahns von dieser Lösung einen angemessenen Teil zu dem Gase treten lässt. Die Zersetzung erfolgt rasch durch Schütteln, wobei aller Stickstoff frei wird. Schliesslich findet man in dem Rohr statt 2 Vol. Ammoniakgas 1 Vol. Stickstoff.

§ 248. Verbrennung von Ammoniak.

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

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

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

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

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

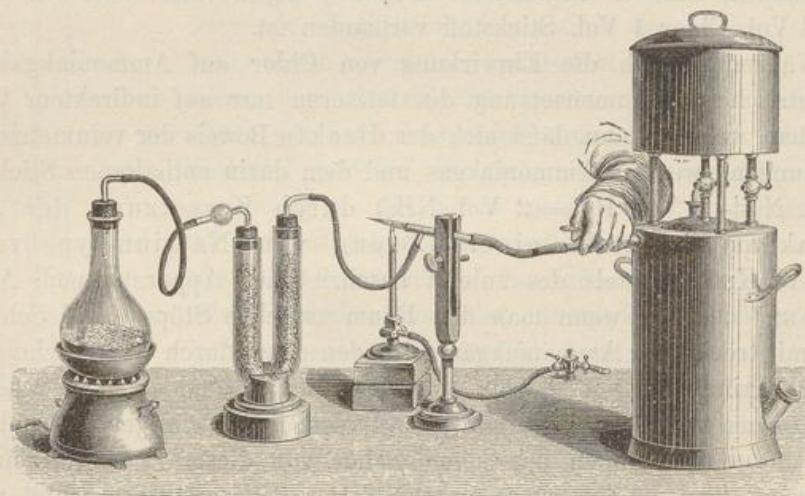


Fig. 849. Verbrennung von Ammoniak durch Sauerstoff.

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

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

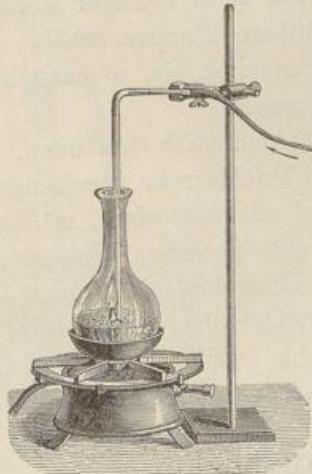


Fig. 850.
Umgekehrte Ammoniakflamme.

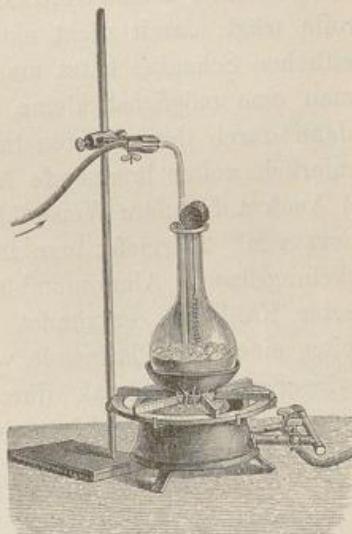


Fig. 851. Explosive Verbrennung von
Ammoniak in Sauerstoff.

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

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

d) An gewöhnlicher Luft läßt sich das Ammoniak entzünden, wenn es beim Ausströmen dauernd mit der Flamme eines brennenden Körpers in Berührung bleibt. So benutzt man zur Darstellung der NH_3 -Flamme in der Regel einen Gaskronenbrenner, durch dessen Zentrum man Ammoniak in die Leuchtgasflamme führt. Mit Vorteil läßt sich nach HANS SCHULZE* das Leuchtgas durch Wasserstoff ersetzen unter Benutzung eines T-Glasrohrs, dessen vertikaler Schenkel an der Öffnung eine Platinblechrolle trägt, damit nicht eine Natronflamme entstehe. Durch einen der seitlichen Schenkel leitet man Wasserstoff in so geringer Menge ein, daß man eine möglichst kleine, kaum sichtbare Flamme erhält. Führt man dann durch den anderen Schenkel Ammoniak ein, so entsteht eine kontinuierlich weiter brennende Ammoniakflamme.

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

§ 249. Natur des Ammoniaks. Ammonium.

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

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

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

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

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

Der Salmiak entsteht hier durch direkte Addition der beiden Gase.

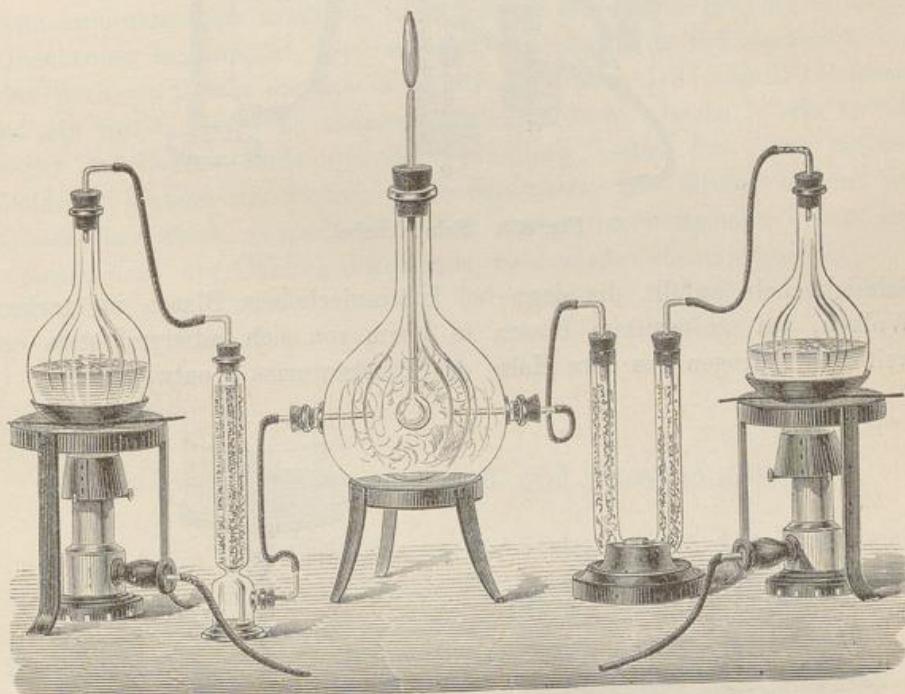


Fig. 852. Einwirkung von Ammoniakgas auf Salzsäuregas.

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

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

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

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

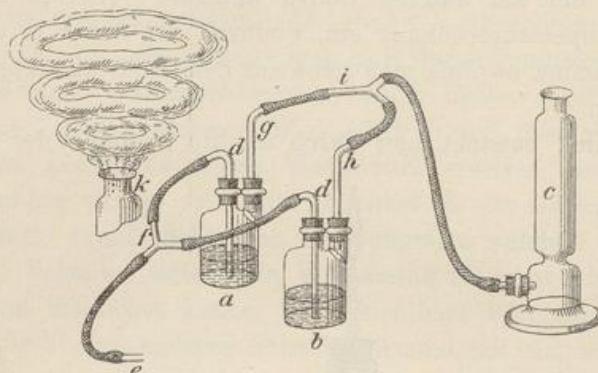


Fig. 853. Salmiaknebel.

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

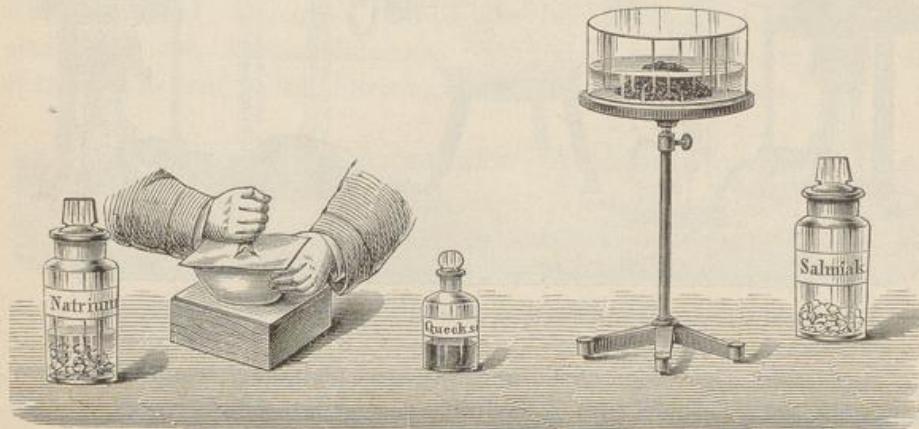


Fig. 854.
Darstellung von Natriumamalgam.

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

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

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

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

II. Phosphorwasserstoff und Phosphonium.

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

§ 250. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

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

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

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

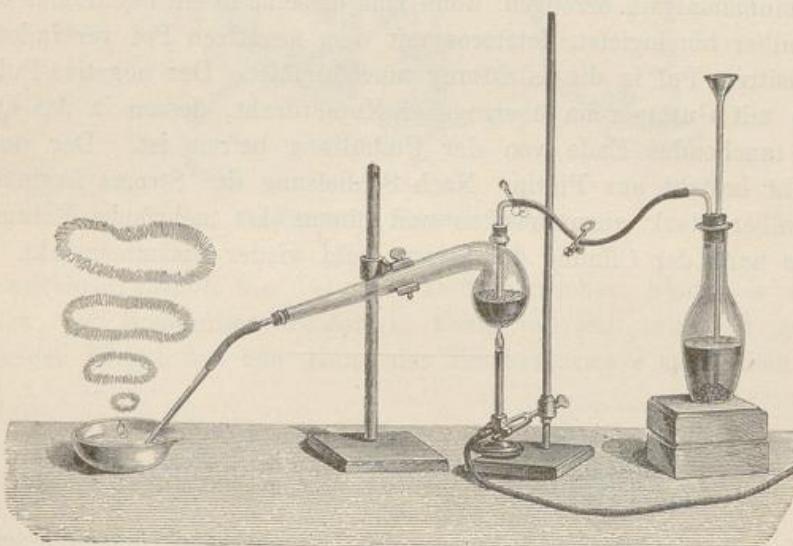


Fig. 856. Darstellung von Phosphorwasserstoff.

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

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

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

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

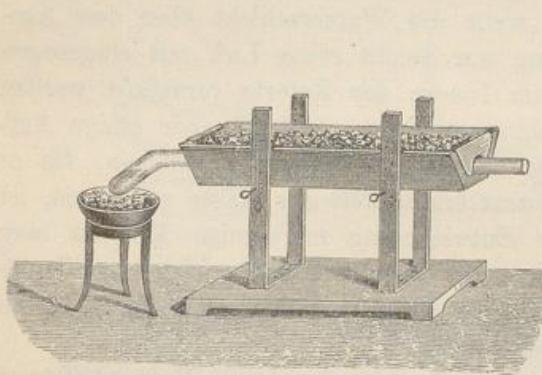


Fig. 857.
Darstellung von Phosphorecalcium.

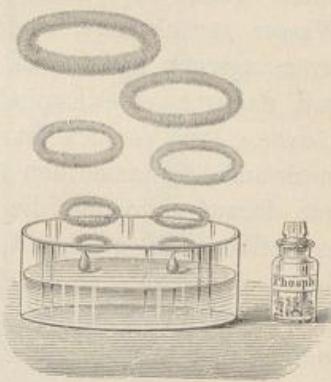


Fig. 858.
Zersetzung von Phosphorecalcium.

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

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

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

Nach GATTERMANN und HAUSSKNECHT* stellt man das Phosphor-

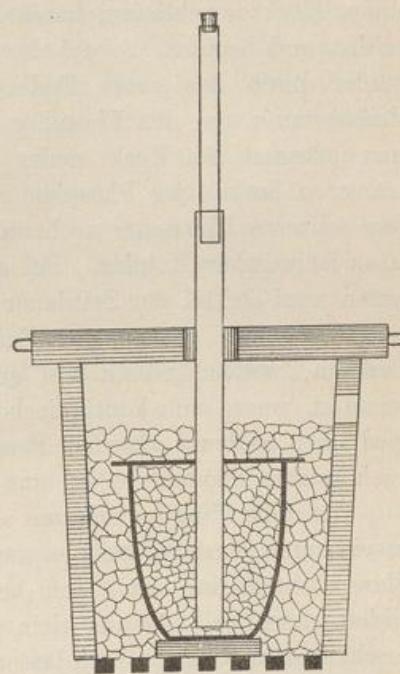


Fig. 859.

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

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

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

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

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

§ 251. Darstellung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

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

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

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

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

§ 252. Phosphoniumjodid.

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

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

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

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

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

III. Arsen- und Antimonwasserstoff.

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

§ 253. Bildung von Arsenwasserstoff.

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

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

§ 254. Bildung von Antimonwasserstoff.

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

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

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

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

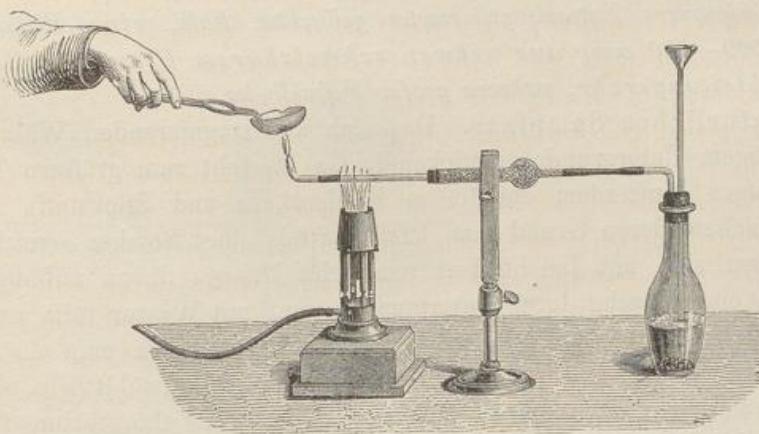


Fig. 860. Darstellung und Zersetzung von Arsenwasserstoff.

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