



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

I. Reduktion der Oxyde.

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

die Lösung mit gesättigtem (womöglich frisch bereitetem) Chlorwasser. Die grüne Farbe des letzteren verschwindet und geht in die gelblichbraune des Jods über, welches in Wasser gelöst bleibt.

b) Zersetzung von Jodkalium durch Chlor. Der Versuch wird in derselben Weise ausgeführt, wie unter a) beschrieben ist. Die Lösung färbt sich anfangs braun (Jodwasser) und scheidet nach Zusatz von überschüssigem Chlorwasser festes Jod als grauschwarzes Pulver ab. — Mischt man eine verdünnte Lösung von Jodkalium mit etwas Stärkelösung, so färbt sich die Flüssigkeit nach Zusatz von Chlorwasser blau durch Bildung von Jodstärke.

DRITTES KAPITEL.

I. Reduktion der Oxyde.

§ 89. Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

- a) *Eine böhmische Glasröhre, 30 cm lang.*
- b) *Eine böhmische Glasröhre, 60 cm lang, mit Vorstofs und Kugelvorlage.*
- c) *Geformte Cylinder aus reduziertem Kupfer, nach Vorschrift bereitet, zwei 6 cm lange, abgeschnittene Bürettenröhren, eine Wage.*
- d) *Eine halbkugelige, blankpolierte Glocke aus Kupferblech, ein darüber passender Glastrichter.*

a) Reduktion durch Wasserstoff im kleinen. In ein kürzeres böhmisches Rohr (30 cm) wird etwas Kupferoxyd gebracht, dasselbe unter Einschaltung eines Trockenrohrs mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate verbunden, Wasserstoff durch das Rohr geleitet, das austretende Gas angezündet und das Kupferoxyd in der Röhre durch Untersetzen einer Lampe erhitzt (Fig. 613). Die Reduktion beginnt bald unter Erglühen und setzt sich durch die ganze Masse fort, wobei, wenn der Wasserstoffstrom nicht zu stark war, die Flamme verlischt und Wasserdampf dafür austritt.

b) Reduktion mittels Wasserstoff in größerem Mafsstabe. Ein längeres böhmisches Rohr (60 cm) wird auf etwa 30 cm Länge mit Kupferoxyd gefüllt, mit dem Vorstofs und der Kugelvorlage verbunden und so aufgestellt, wie es die Figur 614 zeigt.

Zwischen dem Wasserstoffapparat und dem Rohre schaltet man einen Absorptionsturm ein; hierauf füllt man den ganzen Apparat mit

Wasserstoff und zündet, sobald man sich überzeugt hat, daß alle Luft vertrieben ist, die Röhrenheizlampe an, setzt sie aber nicht sogleich unter die Röhre, sondern zuerst dicht daneben, damit sich das Glas durch Strahlung vorwärme. Dann erst schiebt man sie unter (Fig. 614). Man muß wohl darauf achten, daß im Rohre kein Tropfen kondensiertes Wasser mit dem heißen Glase in Berührung kommt; aus diesem Grunde ist das Rohr schräg gelegt. Die Kugelvorlage muß abgekühlt werden.

c) Abwechselnde Reduktion und Oxydation geformter Cylinder aus Kupferoxyd nach J. THOMSEN.* Man rühre Kupferoxyd mit etwas Gummilösung zu einem dicken Teige an und forme daraus etwas flach gedrückte Cylinder von etwa 1 cm Durchmesser und 3 cm Länge. Diese werden getrocknet, schwach geglüht, um das Gummi

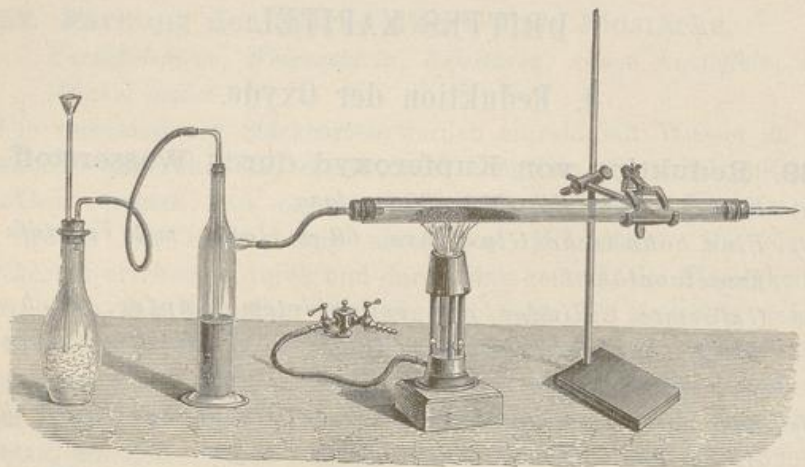


Fig. 613. Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

zu verkohlen, und dann im Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur reduziert. Das reduzierte Kupfer behält die Form der Cylinder, ist sehr porös, aber hinreichend fest, um nicht zu zerfallen. Man umwickelt einen solchen Cylinder mit dünnem Platindraht und schmilzt die Enden des letzteren an ein Glasröhrchen an, wodurch er sich gut handhaben läßt. Hierauf richtet man zwei 2,5—3 cm weite, 6 cm lange, an dem einen Ende ausgezogene Glasröhren (abgeschnittene Bürettenröhren) so vor, daß beide senkrecht nebeneinander, die eine mit der weiten Öffnung nach unten, die andere nach oben gerichtet, stehen, verbindet jene mit dem Wasserstoff-, diese mit dem Sauerstoffgasometer, läßt die Gase frei hindurchströmen, wärmt den reduzierten Kupfercylinder ein wenig an und

* *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 390. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 817.

taucht ihn zuerst in die Sauerstoffröhre, wodurch er sich unter Erglühen oxydiert. Sobald die Oxydation vollendet ist, hört er zu glühen auf. Man schiebt ihn nun noch warm in die Wasserstoffröhre, wodurch er von neuem ins Glühen kommt infolge der eintretenden Reduktion. Das sich hierbei bildende Wasser schlägt sich an den Wänden der Glocken nieder. Es ist sehr leicht, die hierbei eintretende Gewichtszunahme und -abnahme zu konstatieren, indem man den Cylinder an eine gewöhnliche Wage hängt und die Röhren abwechselnd überstülpt. (Abbildung s. auf der Tafel am Ende des Werks, Fig. 15.)

d) Abwechselnde Oxydation und Reduktion von Kupferblech, nach A. W. HOFMANN.* Man legt eine halbkugelförmige Glocke

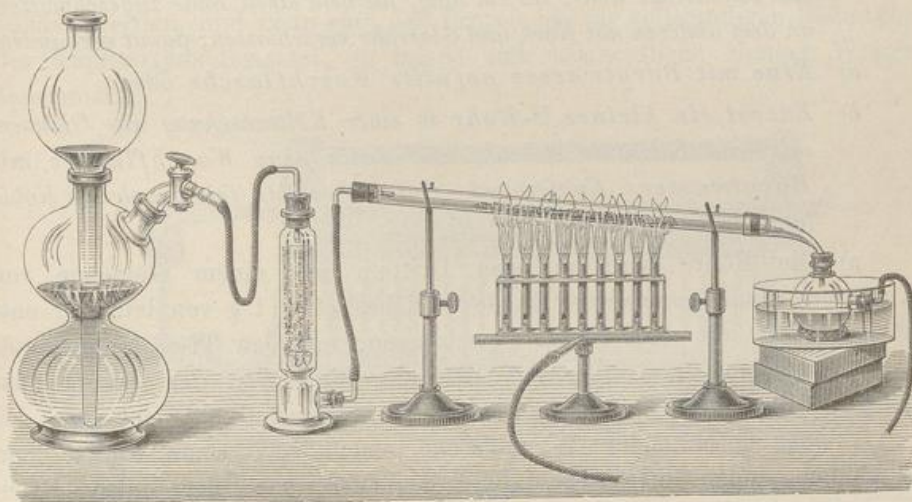


Fig. 614. Reduktion von Kupferoxyd im großen.

aus Kupferblech auf einen Dreifuß und erhitzt sie von unten durch eine kräftige Gasflamme, wodurch sie sich nach wenigen Augenblicken mit einem schwarzen Überzuge von Kupferoxyd bedeckt. Dann verbindet man mittels eines Kautschukschlauchs einen Glastrichter, der gerade so groß ist, daß er die Glocke bedeckt, mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat und leitet einen möglichst kräftigen Wasserstoffstrom hindurch, indem man den Trichter auf die heiße Glocke stülpt. In dem Augenblicke, in welchem das Gas auf das glühende Metall trifft, verschwindet die Oxydschicht, und das Kupfer nimmt seinen ursprünglichen Metallglanz wieder an. Hebt man jetzt den Trichter wieder in die Höhe, so

* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 665. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 514.

tritt sofort wieder Oxydation ein, deren Fortschreiten man an der Reihenfolge der Anlauffarben beobachten kann. Durch Aufdecken des Wasserstofftrichters bewirkt man wieder die Reduktion etc. Zu beachten ist, daß der Wasserstoff frei von Schwefel und Arsen sein muß, wenn das Kupfer nach der Reduktion wieder seinen ursprünglichen Glanz und seine reine Farbe annehmen soll. (Abbildung auf der Tafel am Ende dieses Werks, Fig. 10.)

§ 90. Reduktion von Kupferoxyd durch Kohle (oder organische Körper) unter Auffangung der Verbrennungsprodukte.

Ein böhmisches Rohr, 50 cm lang, an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen mit Kork und Glasrohr verschlossen; damit verbunden:

- a) Eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche oder:*
- b) Zuerst ein kleines U-Rohr in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure stehend, und dann eine Waschflasche mit Barytwasser. Kupferoxyd. Gut ausgeglühte, fein gepulverte Kohle (a) oder gepulverter Zucker (b).*

a) Die Röhre wird zu zwei Dritteln mit einem Gemenge von Kupferoxyd und gepulverter Kohle, welches etwa 1 g von letzterer enthält, gefüllt, mit dem Stöpsel geschlossen, auf den Tisch aufgeklopft, damit sich ein Kanal über der Mischung bildet, in den Lampenofen gelegt und endlich mittels eines kurzen Kautschukschlauchs mit der Barytwasser enthaltenden Waschflasche verbunden. Dann erhitzt man allmählich, indem man eine Lampe des Ofens nach der anderen (vom Kork beginnend) anzündet. Unter lebhafter Gasentwicklung trübt sich das Barytwasser und wird bald milchig weiß. Man kann, sobald dies deutlich sichtbar geworden ist, die Waschflasche entfernen und dafür das Rohr, welches in Figur 517 abgebildet ist, damit verbinden, um nach einiger Zeit durch Eintauchen eines brennenden Spans zu zeigen, daß das entwickelte Gas (Kohlensäure) die Flamme verlöscht.

b) Mischt man das Kupferoxyd mit Zuckerpulver, statt mit Kohle, so schaltet man zwischen der Barytwasserflasche und dem Verbrennungsröhre ein kleines U-Rohr zur Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wassers ein und stellt dasselbe senkrecht in ein Becherglas, welches man, sobald die Gasentwicklung begonnen hat, mit einer Kältemischung aus 1 Teil gepulvertem, krystallisiertem Glaubersalz und 2 bis 3 Teilen konzentrierter Salzsäure füllt. Die Ausführung ist die gleiche, wie unter a). Nach Beendigung des Versuchs findet man eine geringe Menge Wasser im U-Rohr angesammelt.

§ 91. Reduktion von Kupferoxyd mittels anderer brennbarer Gase.

Zu allen in § 89 beschriebenen Versuchen läßt sich auch Leuchtgas anwenden; doch wirkt dies wegen seines Schwefelgehalts in der unter d) erwähnten Weise störend. Auch die Dämpfe brennbarer Flüssigkeiten können als Reduktionsmittel dienen, z. B. Ätherdampf. Man verbindet eine mit Kupferoxyd gefüllte Röhre mit einer kleinen, zum Teil mit Äther gefüllten Retorte, bringt die Röhre zum Glühen und erhitzt die Retorte durch eine kleine Flamme vorsichtig (Fig. 615). (Hierbei ist an das, was auf Seite 306, über die Behandlung brennbarer Flüssigkeiten gesagt ist, zu erinnern.) Das Rohr kann an seinem offenen Ende mit den in § 90, b) angegebenen Kondensationsapparaten für Wasser und Kohlensäure verbunden werden, und wenn man den Prozeß bis zur vollständigen Reduktion des Kupferoxyds fortsetzt, so lassen sich beträchtliche Mengen Wasser ansammeln.

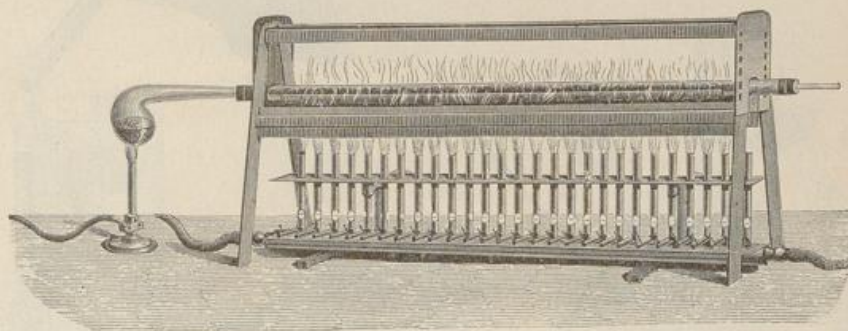


Fig. 615. Reduktion von Kupferoxyd in Ätherdampf.

§ 92. Reduktion von Eisenoxyd mittels Wasserstoff.

Ein böhmisches Rohr, ein Wasserstoffentwicklungsapparat nebst Trockenvorrichtung, wie beim vorigen Versuche unter a) beschrieben. Eisenoxyd.

Der Versuch wird ganz so, wie beim Kupferoxyd angegeben ist, ausgeführt. Das braune Eisenoxyd verwandelt sich in schwarzes, feinpulveriges Eisen. Soll dasselbe die Eigenschaft besitzen, sich an der Luft von selbst zu entzünden, so müssen bei der Reduktion einige Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden. Man wendet am besten Eisenoxydhydrat an, welches durch Fällung einer Eisenchloridlösung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags dargestellt ist. Bei der Reduktion muß man möglichst schwach erhitzen. Man nimmt deshalb eine dünnwandige Reduktionsröhre und eine einfache Gaslampe mit Schnittbrenner (Fig. 74). Läßt man das reduzierte Metall aus einiger Höhe auf einen

Porzellanteller fallen, so entzündet es sich. Sehr gut lassen sich solche Röhren mit pyrophorischem Eisen zum Aufbewahren präparieren. Man zieht sie zu diesem Zwecke an dem einen Ende aus, füllt das Eisenoxyd hinein und zieht nun auch das andere Ende zu einer (offenen) Spitze aus. Dann bewirkt man die Reduktion, verjagt nach Vollendung derselben durch gelindes Erwärmen unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff alles Wasser, schmilzt die Ausströmungsspitze mit dem Lötrohr zu, während man in demselben Moment den Wasserstoffstrom unterbricht und schmilzt endlich auch die Einstömungsspitze zu. (Abbildung s. auf der Tafel am Ende des Werks, Fig. 12.) Das Eisenpulver hält sich in der Wasserstoffatmosphäre unverändert.



Fig. 616.

Reduktion von Blei (Zinn) auf Kohle.



Fig. 617.

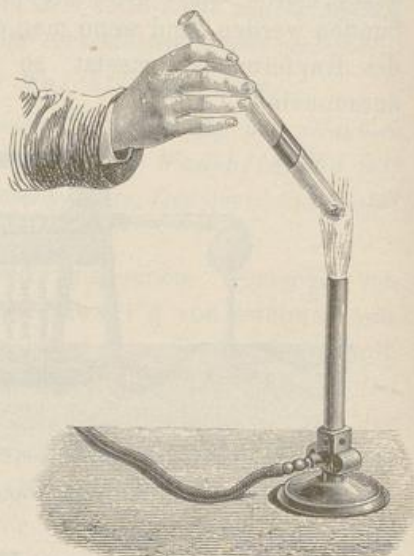


Fig. 618.

Reduktion von arseniger Säure.

§ 93. Reduktion von Bleioxvd und Zinnoxvd durch Holzpulver oder Kohle.

Ein Porzellantiegel mit Deckel. Ein Lötrohr nebst Kohle. Bleioxvd (Bleiglätte oder Mennige). Zinnoxvd. Sägespäne oder Holzpulver.

Das Bleioxvd oder Zinnoxvd wird in einer Reibschale mit dem Holzpulver innig gemischt und im Porzellantiegel anfangs schwach (Fig. 616), zuletzt bis zum Glühen des Tiegels erhitzt. Während des Glühens hebt man den Tiegel von Zeit zu Zeit von der Lampe und klopft ihn gelinde auf, damit das geschmolzene Metall sich unten ansammele.

Soll die Reduktion vor dem Lötrohr vorgenommen werden, so bohre

man ein Grübchen in die Kohle, fülle dasselbe mit Bleioxyd oder Zinn-oxyd an und blase mit der Reduktionsflamme darauf (Fig. 617), anfangs schwach, um das Oxyd zu schmelzen, dann zum vollen Glühen. Die Reduktion vollzieht sich unter lebhaftem Aufschäumen (von Kohlensäure) und ist nach einigen Minuten vollendet. Das zu einer erbsengroßen Kugel zusammengeschmolzene Metall hebt man nach dem Erstarren heraus und plattet es auf dem Amboss aus.

§ 94. Reduktion von arseniger Säure durch Kohle.

Ein Arsenröhrchen, arsenige Säure; einige Kohlensplitter.

Die arsenige Säure kommt in die unterste Spitze des Röhrchens und darauf die Kohlensplitter. Die Innenwandung des Glases putzt man mit einer Federfahne aus. Man erhitzt nun zuerst die Stelle, an welcher die Kohle liegt, so daß diese zu glühen beginnt, und bringt dann die arsenige Säure zum Verdampfen (Fig. 618).



Fig. 619.



Fig. 620.

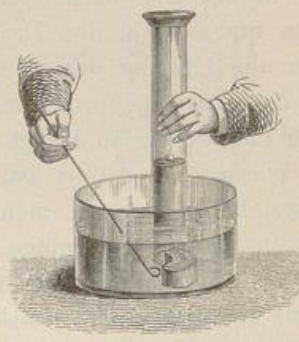


Fig. 621.

Reduktion von Wasser durch Kalium und Natrium.

§ 95. Reduktion von Wasser durch Kalium und Natrium.

Ein hohes Cylinderglas, eine flache Schale, eine Krystallisationsschale mit Fußcylinder und Holzklötz (mit Blei ausgegossen) zum Untersetzen. Kalium und Natrium.

Erbsengroße Stücke der Metalle, von der Rinde befreit, werden auf Wasser geworfen. Die Reduktion des letzteren tritt sofort ein, sowie die Metalle mit ihm in Berührung kommen. Beide schwimmen darauf. Der sich entwickelnde Wasserstoff entzündet sich beim Kalium (Fig. 619) und brennt mit violetter Flamme (durch Kalium gefärbt), entweicht aber beim Natrium in der Regel frei. Soll er sich auch hier entzünden, so bedeckt man das Wasser in der Schale mit einer Scheibe Filtrierpapier und legt das Natrium ruhig auf. Nach einiger Zeit schmilzt es und erwärmt sich,

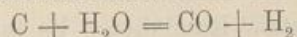
da es an der Stelle liegen bleibt, hinreichend, um den Wasserstoff zu entzünden (Fig. 620). Das Natron (Hydrat) bildet nach dem Erlöschen der Flamme eine weißglühende Kugel, welche, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, von dem Wasser benetzt wird und mit einem hellen Krache zerspringt. Die Versuche sind unter dem Abzuge auszuführen, da leicht glühende Metalltröpfchen weggeschleudert, auch wohl die ganze schwimmende Kugel mit Knall zersprengt werden kann. Dies ist namentlich der Fall, wenn das Metall längere Zeit aufbewahrt worden ist, wobei sich leicht Petroleum in kleine Risse und Höhlungen einsaugt.

Soll der Wasserstoff aufgefangen werden, so bringt man das Metall in einen mit Wasser gefüllten, in der Wanne verkehrt aufgestellten Cylinder. Die einfachste Art, in welcher dies geschehen kann, ist in Figur 621 abgebildet. Man formt mittels der Rundzange das Ende eines Eisendrahts zu einer Öse von 3—4 mm Durchmesser, biegt diese etwas um, drückt auf dieselbe ein Natriumkügelchen von der Grösse einer Erbse und schiebt den Draht mit einer raschen und sicheren Bewegung unter die Öffnung des ganz mit Wasser gefüllten Cylinders, wobei sich das Kügelchen vom Drahte sofort löst und im Wasser aufsteigt. Ist das Metall gelöst, so bringt man ein neues Stück hinein, bis der Cylinder mit Wasserstoff gefüllt ist. Der Versuch kann gefährlich enden, wenigstens liegen von mehreren Experimentatoren Berichte über Fälle vor, in denen die ruhige Wasserstoffentwicklung plötzlich von einer kräftigen Detonation unterbrochen worden ist, durch welche Cylinder und Schale zersprengt und weit weggeschleudert wurden. Es ist deshalb anzuraten, den Cylinder nicht mit der Hand zu halten, sondern durch einen Halter zu stützen und das Metall vorher zu prüfen, indem man aus einer Stange, die von der Rinde befreit ist, ein Stück abschneidet und frei auf Wasser wirft. Nur wenn die Entwicklung ganz ruhig von statten geht, darf man von demselben Natrium ein anderes Stück zur Zersetzung des Wassers im Cylinder verwenden. Anderenfalls unterbleibt der Versuch besser, und man demonstriert die Entwicklung von Wasserstoff, indem man über den in der offenen Schale freischwimmenden Metallkügelchen ein Becherglas verkehrt hält und nach einiger Zeit den Inhalt desselben entzündet.

§ 96 A. Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle (Wassergas).

Bei der Darstellung des Wassergases im grossen durch Vergasung der Kohlen wird in einen mit glühendem Koks oder Anthracit gefüllten Schacht abwechselnd durch Einblasen von Luft der Brennstoff in Weissglut versetzt

(Heißblasen) und nachher nach Abstellung des Windes Wasserdampf ein-
geblasen (Kaltblasen). Hierbei findet nach der Gleichung:



die Bildung des Wassergases statt.

Dieser Vorgang läßt sich nach LÜBKE* folgendermaßen demon-
strieren:

Ein mit Holzkohle oder Koks gefülltes Porzellanrohr *A B* wird im
schräg gestellten Verbrennungsofen *C* unter Sauerstoffzufuhr, welcher durch
die Waschflasche *F* eintritt, intensiv erhitzt (Fig. 622). Das hierbei sich
bildende Kohlenoxydgas entspricht dem in der Fabrik beim Heißblasen
auftretenden Generatorgas. Es wird nach dem Waschen durch die in
K befindliche Kalilauge in den Cylinder *R* geleitet. Nach zwei Minuten der

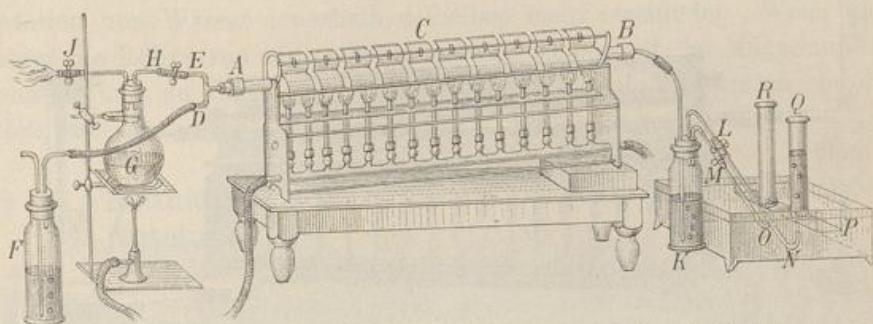


Fig. 622. Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle.

CO-Entwicklung wird der Sauerstoff abgestellt und Wasserdampf, welcher
in *G* entwickelt wird, nach Öffnen des Quetschhahns *E* und Schließung
des anderen *J* durch das Porzellanrohr geleitet. Nun tritt die Bildung
des Wassergases nach der obigen Gleichung ein. Der Quetschhahn *L*
wird geschlossen und *M* geöffnet, worauf sich das Gemisch CO und H in
dem Cylinder *Q* ansammelt.

§ 96 B. Reduktion von Wasserdampf durch glühendes Eisen.

*Ein Porzellanrohr, eine tubulierte Retorte mit Sicher-
heitsrohr, eine Gasableitungsröhre mit pneumatischer Wanne und
Fußcylinder, ein Lampenofen. Eisendraht, in centimeterlange Stücke
geschnitten, oder Eisennägel.*

Eine Porzellanröhre wird mit Eisendrahtstücken oder Eisennägeln
gefüllt, die vordere Öffnung mit einer Gasableitungsvorrichtung verbunden

* Chem. Centr.-Blatt 1892, I, S. 584.

und in das hintere Ende eine halb mit Wasser gefüllte tubulierte Retorte eingesetzt. Hierauf legt man das Rohr in den Lampenofen (Fig. 623) und bringt es zum lebhaften Rotglühen. Es wird dann das Wasser in der Retorte zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden in Berührung mit dem glühenden Eisen (welches sich zu Oxyduloxyd oxydiert) reduziert, und Wasserstoff tritt aus. Man beendet den Versuch, indem man, noch während das Wasser lebhaft siedet, die Gasableitungsröhre aus dem Wasser nimmt und dann erst die Lampe verlöscht, damit das Zurücksteigen des Wassers aus der pneumatischen Wanne vermieden wird.

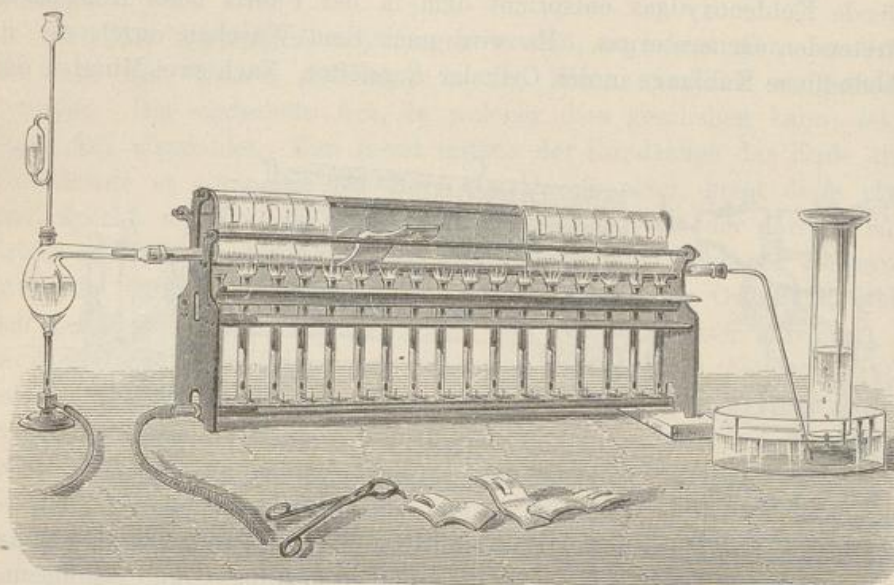


Fig. 623. Reduktion von Wasserdampf durch glühendes Eisen.

In einem Glasrohre ist der Versuch in der hier beschriebenen Weise nicht gut auszuführen, weil das Rohr fast regelmässig springt. F. STOLBA* empfiehlt, den Wasserdampf in der Röhre durch Glühen einer wasserhaltigen Substanz, am besten krystallisierten Gipses, zu entwickeln. Die Röhre ist hinten zugeschmolzen und wird an dieser Seite zu $\frac{1}{3}$ mit kleinen Stückchen Marienglas und vorn mit zerschnittenem, feinmaschigem Eisendrahtsieb gefüllt. Zuerst wird letzteres zum lebhaften Glühen gebracht und dann der Gips von vorn nach hinten erhitzt.

§ 97. Zersetzung von Wasserdampf durch Magnesium.

Ein Halbliterkolben. Eine böhmische Röhre, eine dazu passende

* Sitzungsbericht der k. böhmischen Gesellschaft der Wissensch., Juli 1879. — Chem. Centr.-Blatt 1879, S. 562.

Retorte, wie beim vorigen Versuche, das vordere Ende zu einer Spitze ausgezogen. Magnesiumband.

In einem Halbliterkolben bringe man Wasser zum lebhaften Sieden und tauche währenddessen ein mittels einer Zange gehaltenes Stück brennendes Magnesiumband ein (wie bei Fig. 593). Das Metall fährt fort zu brennen, wie in Luft, während aus dem Halse des Kolbens eine hohe blasse Flamme brennenden Wasserstoffs aufsteigt (KESSLER 1869).

Um den Versuch in etwas größerem Maßstabe auszuführen, schiebe man nach HENRY LEFFMANN* das zu einem Bündel zusammengewickelte Magnesiumband in eine böhmische Röhre, setze mittels eines durchbohrten Korks eine mit Wasser gefüllte Retorte ein, lege das Rohr auf zwei Röhrenträger, bringe das Wasser in der Retorte zum Sieden, bis alle Luft ausgetrieben und das Rohr so heiß geworden ist, daß keine Kondensation von Wasser innerhalb desselben mehr stattfindet. Wenn man hierauf die Röhre von außen stark erhitzt, so beginnt das Magnesium zu brennen, und an Stelle des Wasserdampfes strömt Wasserstoff aus der Röhre, den man leicht entzünden kann.

§ 98. Reduktion von Kohlensäure aus Holzkohle durch Natrium.

Zwei böhmische Glasröhren; ein Platinblech, 10 cm lang, 4 cm breit, ein Porzellanschiffchen, ein Gasometer mit Sauerstoff oder ein Sauerstoffentwicklungsapparat, ein Trockenapparat. Holzkohle als gröbliches Pulver, staubfrei; Asbest, Kalium und Natrium; ein Kelchglas mit gewöhnlichem Alkohol.

Ein böhmisches Rohr wird in derselben Weise beschickt, wie bei der Verbrennung von Kohlenstoff im Sauerstoffstrom: man verschließt das eine Ende mit einem durchbohrten Korke, schiebt einen lockeren Asbestpfropf vor, füllt Kohle in einer Schicht von 15–20 cm Höhe hinein, biegt das Platinblech über einer Glasröhre cylindrisch zusammen, schiebt es in die Röhre, so daß es die Innenwand derselben auskleidet, so weit hinein, daß es 1–2 cm von der vorderen Öffnung absteht, setzt einen zweiten Asbestpfropf locker auf und verschließt auch dieses Ende mit einem durchbohrten Korke. Nun bringt man die Kohle durch Schütteln und Neigen des Rohrs in die Platinblechröhre, legt das Rohr horizontal auf zwei Röhrenhalter, verbindet es mit einem Trockenapparate und mit einem Sauerstoffgasometer (Fig. 624). Hierauf wird ein zweites Rohr an einer Seite mit einem durchbohrten Korke verschlossen, auf zwei Röhrenträger gelegt und mit dem ersten Rohre durch einen Kautschukschlauch

* *Chemical News*, Bd. 42, S. 118. — *Chem. Centr.-Blatt* 1880, S. 661.

verbunden (Fig. 625). Man erhitzt das Rohr an der Stelle, wo das Platinblech liegt und leitet Sauerstoff ein, bis die Verbrennung beginnt. Dann befreit man ein größeres Stück Kalium oder Natrium von seiner Rinde, schneidet es in längliche dünne Stückchen, legt dieselben rasch in ein Porzellanschiffchen und schiebt es in das offene Ende der zweiten Röhre hinein. Man reguliert nun den Sauerstoffstrom so, daß zu dem zweiten Rohre nur Kohlensäure ausströmt, was man durch Einstecken

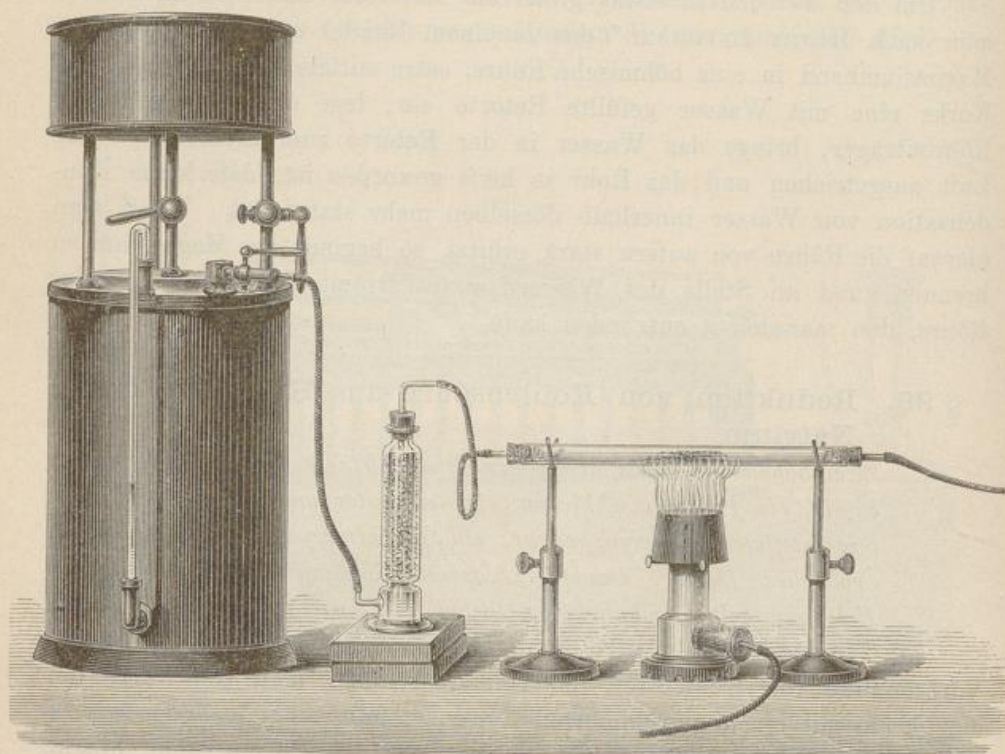


Fig. 624.

Oxydation und Reduktion

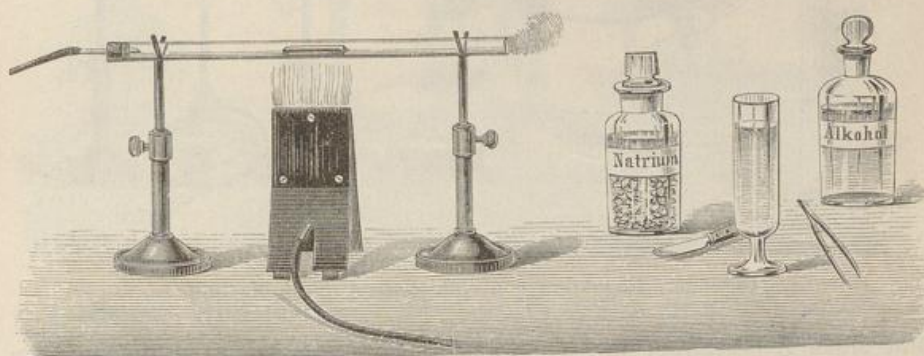
eines brennenden Holzspans konstatiert. Endlich wird das zweite Rohr an der Stelle, wo das Porzellanschiffchen steht, stark erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion, indem das Metall im Porzellanschiffchen die Kohlensäure reduziert, sich selbst dabei oxydiert und dadurch ins Glühen kommt. Es bedeckt sich dabei mit einer schwarzen Schicht von fein verteiltem Kohlenstoff. Nach Beendigung des Versuchs läßt man das Rohr erkalten, nimmt das Porzellanschiffchen heraus und wirft es in Alkohol, wodurch das noch unverbrannte Metall unter ruhiger Wasserstoffentwicklung vollständig gelöst wird, der Kohlenstoff aber zurückbleibt. Letzteren sammelt man auf einem Filter.

Von besonderem Interesse ist es bei diesem Versuche auf die Wanderung des Kohlenstoffs aus dem einen Rohre in das andere aufmerksam zu machen, wobei der Sauerstoff als Vehikel dient, eine Erscheinung, die eine gewisse Analogie mit der Wanderung des Kohlenstoffs aus dem Tierreiche durch die Luft in das Pflanzenreich besitzt.

§ 99. Reduktion von Kohlensäure durch Kalium im Kugelrohre.

Ein Kugelrohr aus böhmischem Glase, zwei Röhrenhalter, ein Apparat zur Wasserstoffentwicklung, ein anderer zur Entwicklung von Kohlensäure aus Marmor. Eine dreihalsige kleine Woulfe'sche Flasche. Kalium.

Durch die Korke der Woulfe'schen Flasche führen drei Glasröhren, zwei bis auf den Boden derselben, eine dicht unter dem Korke endigend. Letztere wird mit dem Kugelrohre, die beiden ersten mit dem Wasserstoff-, bezw. Kohlensäureapparate verbunden. Die Woulfe'sche Flasche ist zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Man bringt einige erbsen-



von Kohlensäure aus Holzkohle. Fig. 625.

große Stücke Kalium in das Kugelrohr, leitet Wasserstoff aus dem Gasometer durch den ganzen Apparat, bis alle Luft verdrängt ist, und zündet das austretende Gas an. Hierauf mäßigt man den Strom so, daß die Flamme nur ganz klein ist, setzt unter die Kugel eine Lampe, um das Kalium in Dampf zu verwandeln, welcher das Innere der Kugel erfüllt, und stellt, sobald dies geschehen ist, den Wasserstoffstrom ab, während man zugleich den Hahn des Kohlensäureapparats öffnet (Fig. 626). Sobald die Kohlensäure in die mit Kalium erfüllte Kugel tritt, kommt der ganze Inhalt derselben in lebhaftes Glühen, der glänzende Metallüberzug verschwindet von der Glaswand, und an seiner Stelle bedeckt sich diese

mit einer schwarzen Schicht von Kohlenstoff. Nach dem Erkalten wird die Kugelhöhre mit Alkohol ausgespült, welcher die blättrige Kohle vom Glase ablöst (HEUMANN).

§ 100. Reduktion von Kohlensäure durch Magnesium.

Ein kurzes böhmisches Glasrohr, ein Retortenhalter, ein Kohlensäureentwicklungsapparat, Magnesiumband, Asbest. — Ein weites, cylindrisches, unten verengtes Glasrohr (Bürettenrohr).

Soll die Reduktion im Rohre vorgenommen werden, so wickelt man das Magnesiumband bauschförmig zusammen, schiebt es in das Rohr, setzt

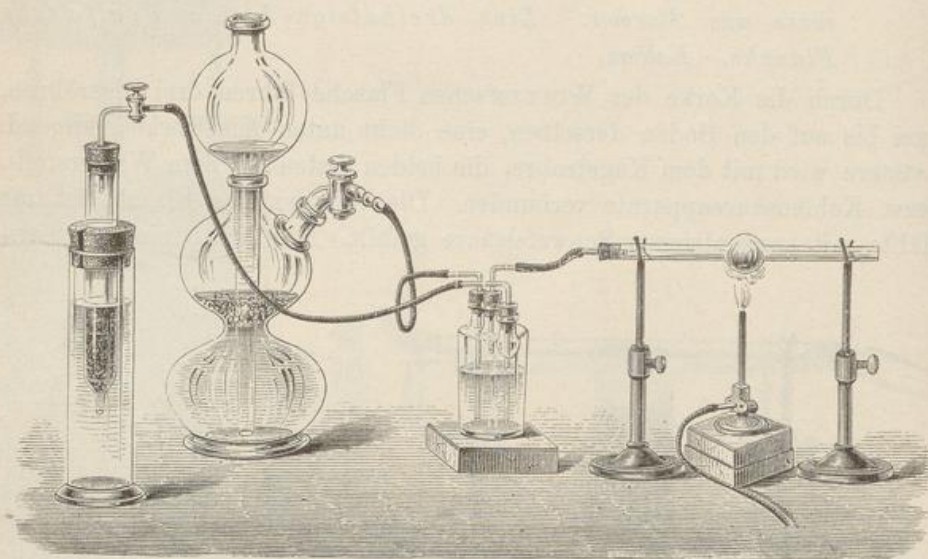


Fig. 626. Reduktion von Kohlensäure durch Kalium.

erst einen Asbestpfropf und dann einen Kork auf, spannt es in den Retortenhalter und verbindet das Ende, wo kein Asbestpfropf liegt, mit dem Kohlensäureentwicklungsapparate. Durch Untersetzen einer Lampe wird das Magnesium zum Glühen gebracht und dann Kohlensäure eingeleitet. Das Metall verbrennt darin anscheinend gerade so wie in Luft (Fig. 627), während sich das dabei entstehende Oxyd mit schwarzer Kohle bedeckt. Nach dem Abkühlen steckt man das Rohr in ein Kelchglas und gießt verdünnte Salzsäure hinein, welche die Magnesia löst, den Kohlenstoff als Pulver zurückläßt.

Oder: ein Bürettenrohr wird senkrecht in einen Retortenhalter gespannt und mittels eines Kautschukschlauchs von unten her Kohlensäure eingeleitet, bis das ganze Rohr damit erfüllt ist, was man durch Eintauchen eines Spans zeigt. Man faßt nun ein etwa 3 dcm langes

Stück glattgestrichenes Magnesiumband mit der Zange, entzündet es in der Lampe und hält es ruhig in das Rohr, während man den Kohlensäurestrom langsam weiter gehen läßt (Fig. 628). Die Verbrennung setzt sich im Rohre fort, wobei unter prasselndem Spritzen das gemischte Oxydations- und Reduktionsprodukt an die Glaswand geschleudert wird und dort hängen bleibt. Das mit schwarzen Flecken und weißem Staub bedeckte Rohr wird nachher mit verdünnter Salzsäure ausgespült und dadurch die Kohle wie vorher von der Magnesia getrennt.

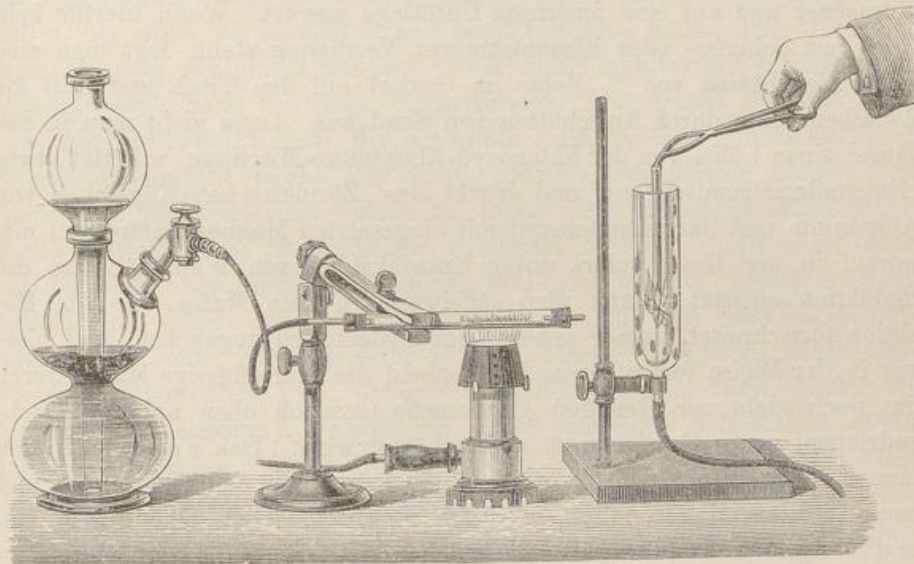


Fig. 627.

Fig. 628.

Reduktion von Kohlensäure durch Magnesium.

§ 100A. Reduktion von Metalloxyden durch Aluminium.

- a) Mehrere Tiegel zur Metallabscheidung, mit Magnesia ausgekleidet, ca. 20 cm hoch. Eisenoxyd-Aluminium-Mischung, Manganoxyd-Aluminium-Mischung. Entzündungsgemisch. Zündkirschen.
- b) Ein eiserner Niet von ca. 250 g, mit cementierter Erwärmungsmasse umkleidet. Entzündungsgemisch. Zündkirschen.
- c) Ziegelsteine. Eine Schmiedezange, ein großer Amboss, ein Schmiedehammer.

Das Aluminium ist ein äußerst kräftiges Reduktionsmittel für die Oxyde schwerer Metalle. Wird es in Pulverform z. B. mit einem gepulverten Metalloxyd gemischt und das Gemenge an einer Stelle entzündet, so beginnt die Reduktion sofort und setzt sich fortschreitend weiter fort, wobei so viel Wärme frei wird, daß bald lebhafteste Weißglut eintritt und das reduzierte Metall zum Schmelzen kommt.

Diese Reduktion ist von HANS GOLDSCHMIDT zur Anstellung außerordentlich effektvoller Vorlesungsversuche benutzt worden, zu denen die „Chemische Thermo-Industrie“ in Essen a. d. Ruhr die fertig zubereiteten Materialien liefert (s. Verzeichnis der „Apparate für bestimmte Versuche“). Man kann sich auf folgende zwei Versuche beschränken:

a) Reduktion von Eisenoxyd. Der mit Magnesia ausgefütterte Tiegel wird zuvor mit Hilfe der Gebläselampe, deren Flamme man auf die innere Auskleidung leitet, durch starkes Erhitzen vollständig ausgetrocknet und auf eine feuerfeste Unterlage gesetzt. Wenn hierfür kein Herd mit Schiefer- oder Eisenplatte zur Verfügung steht, legt man eine Lage Ziegelsteine von $\frac{1}{2}$ Meter im Geviert auf den Tisch und füllt die Zwischenräume durch Aufschütten von Sand aus. Dann giebt man in den Tiegel einen Löffel von der Eisenoxyd-Aluminium-Mischung, schüttet etwas „Entzündungsgemisch“ auf und drückt eine „Zündkirsche“ (Kügelchen von Aluminium und Bariumsuperoxyd mit eingesetzten Magnesiumstreifen) ein, worauf in der Regel sofort unter Entwicklung von Weißglühhitze die Reduktion einsetzt. Dann wird löffelweise in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, immer neues Eisenoxydgemisch zugegeben, und hiermit in der Weise fortgefahren, daß, sobald die feurigflüssige Masse durch das noch nicht zur Reaktion gekommene Gemisch oben anfängt durchzudringen, neues Oxydgemisch aufgeschüttet wird. Das Feuer muß also immer sofort wieder gedeckt werden. So kann man den Tiegel nach und nach bis zum Rande füllen, wodurch man schließlich eine Masse von glutflüssigem Korund erhält, in welcher sich das reduzierte Metall zu einem Regulus zusammenballt, der sich am Boden des Tiegels ansammelt. Die Oberfläche der geschmolzenen Korundmasse strahlt helle Weißglut aus, weshalb es ratsam ist, das Auge durch eine blaue Brille zu schützen. Die oberste Schicht erstarrt ziemlich rasch. Wird die Decke eingestossen, so quillt flüssiger Korund hervor. Ein Eisenstab von ca. 10 mm Dicke schmilzt in der feurigflüssigen Masse nach mehreren Sekunden ab. Nach dem Erkalten wird der Tiegel umgestülpt und zerschlagen, worauf man den Eisenregulus von der erstarrten Schlacke trennt. Jener besteht aus kohlefreiem dichten Eisen.

Auch Manganoxye lassen sich in dieser Weise durch Aluminiumpulver leicht reduzieren. Das kohlefreie Mangan ist luftbeständig und zerfällt nicht, wie das durch Reduktion mittels Kohle erhaltene, zu Pulver; auch zeigt es meist schöne Anlauffarben. Man braucht zu diesen Versuchen, unter Anwendung eines Tiegels von etwa 20 cm Höhe, 1–1,3 kg Reduktionsgemisch. Führt man den Versuch in kleinerem Maßstabe aus, so ist er weniger effektiv und der Regulus weniger schön.

Auch die Reduktion von schwerer schmelzbaren Metallen, z. B. von

Chrom, gelingt in dieser Weise, doch erhält man nur dann einen guten, dichten Regulus, wenn man mehrere Kilogramm Oxydgemisch in Arbeit nimmt.

b) Erzeugung hoher Temperaturen. Die Erzeugung höchster Weißglut im Laufe weniger Minuten läßt sich mit Hilfe der oben beschriebenen Reaktion an größeren Eisenmassen auf dem Experimentiertisch in überraschendster Weise darthun. Zu diesem Zwecke eignet sich ein mit „cementierter Erwärmungsmasse“ überzogener eiserner Niet von 250 g, der ohne weiteres in Brand gesetzt werden kann. Die Überzugsmasse besteht aus einem Gemisch von Aluminiumpulver mit verschiedenen Metalloxyden, Sand etc. und Cementmasse. Das Ganze hat die Form eines abgestumpften Kegels, der mit seiner kleineren Grundfläche auf einen Ziegelstein gestellt wird. Die obere, größere Grundfläche enthält zwei eingesetzte Zündkirschen, welche an ihrem herausragenden Magnesiumbande mittels eines Streichholzes entzündet werden. Sollten sie etwa nutzlos abbrennen, ohne daß sofort Weißglut eintritt, so drückt man mittels einer Zange eine neue Zündkirsche ein, die sich dann selbst entzündet und sofort die Weißglut bewirkt. Diese setzt sich, rasch fortschreitend, von oben nach unten fort und nach kaum zwei Minuten ist der Prozeß beendet. Sobald die Masse anfängt, sich außen etwas dunkler zu färben, stürzt man den Niet um, zerschlägt mittels eines Hammers die anhaftende Schlacke, faßt den weißglühenden Niet mittels einer Schmiedezange, und kann ihn nun auf dem Amboss mittels eines schweren Hammers ganz kunstgerecht schmieden.

Der Versuch läßt sich auch mit größeren Eisenmassen ausführen, wozu von der genannten Fabrik Niete von 500—1000 g Gewicht geliefert werden. Diese sind unbekleidet. Man füllt einen gewöhnlichen Eimer, welcher von Holz sein kann, mit gut ausgetrocknetem Sand. In diesen drückt man einen Holzbolzen in Form eines abgestumpften Kegels ein, der mit einer losen Hülle von starkem Papier umgeben ist, und zieht ihn dann mittels eines eingesetzten Bohrers wieder heraus, so daß die Papierhülle im Sande stecken bleibt. Nun schüttet man einige Löffel „Erwärmungsgemisch“ (Mischung von Aluminiumpulver mit Metalloxyden) in die Höhlung, setzt den schweren Niet, mit dem Kopfe nach oben, ein und füllt die ganze Höhlung mit dem Erwärmungsgemisch voll, so daß der Kopf des Niets noch einige Centimeter hoch davon bedeckt ist. Jetzt wird ein halber Löffel „Entzündungsgemisch“ aufgeschüttet, eine Zündkirsche eingedrückt und diese entzündet. Die Reaktion vollzieht sich nun innerhalb der Sandmasse und ist nach kaum 1—2 Minuten vollendet. Nach 3—4 Minuten kann der Eimer mit seinem Inhalte umgekippt werden, worauf man den durch und durch weißglühenden Niet mit der

Schmiedezange erfasst und weiter verarbeitet. Zum Erhitzen einer Eisenmasse von etwa 500 g sind 900—1000 g Erwärmungsmasse nötig; bei Stücken von 1 kg Gewicht braucht man 2 kg der Masse.

Diese Reaktion wird zur lokalen Erwärmung von Metallmassen behufs Schweißens, Schmiedens etc. verwendet.*

II. Reduktion der Sulfide.

§ 101. Reduktion von Schwefelquecksilber (Zinnober).

- a) Ein Stück blankes Kupfer- oder Messingblech; Eisenstaub; Zinnober.
- b) Eine tubulierte Retorte mit Vorlage und Gasleitungsrohr, ein Sauerstoffgasometer, eine Schwefelsäuretrockenflasche.

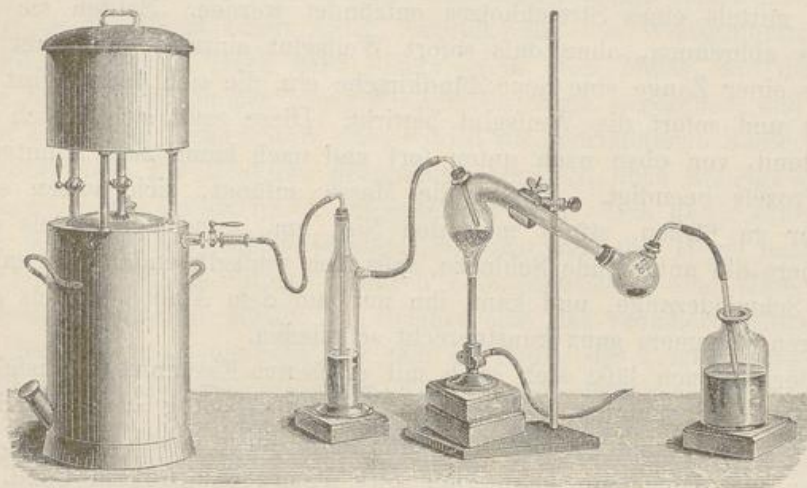


Fig. 629. Reduktion von Zinnober durch Sauerstoff.

Schwefelquecksilber (rotes wie schwarzes) läßt sich durch Metalle und durch Sauerstoff reduzieren.

a) Reduktion durch Metalle. Ein Stück blankes Kupferblech wird mit etwas Zinnober bedeckt, dieser angefeuchtet und mit einem Baumwollenbausch unter gelindem Drucke darauf verrieben. Wäscht man das Blech mit Wasser (oder verdünnter Salzsäure) ab, so erkennt man nach Beseitigung des schwarzen Überzugs von Schwefelkupfer eine silberglänzende spiegelnde Fläche von Quecksilberamalgam. Zinnober wird mit seinem sechsfachen Volum Eisenpulver im Mörtel innig gemengt,

* *Zeitschrift für Elektrochemie*, Bd. 4, S. 494 und Bd. 6, S. 53. — *Chem. Centr.-Blatt* 1898, II, S. 84 und 1899, II, S. 459.