



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

## **Technik der Experimentalchemie**

**Arendt, Rudolf**

**Hamburg [u.a.], 1900**

II. Oxyde des Stickstoffs als Oxydationsmittel.

---

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

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

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

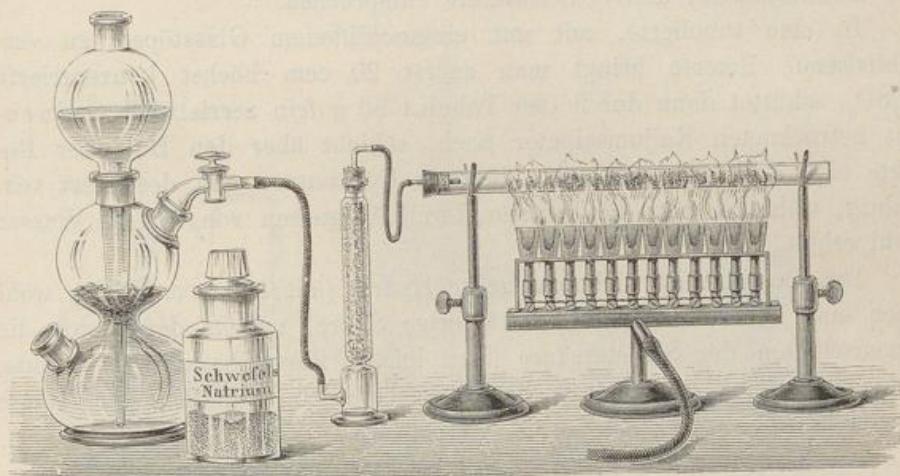


Fig. 772. Reduktion von Natriumsulfat durch Wasserstoff.

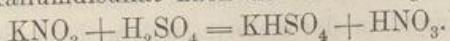
verbunden. Auch hier bemerkt man nach dem Erhitzen des Rohrs bald das Auftreten wässriger Dämpfe und erkennt an der Schwärzung des Salzes den Übergang desselben in Schwefelblei.

## II. Oxyde des Stickstoffs als Oxydationsmittel.

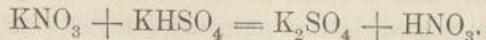
### § 181. Darstellung von Salpetersäurehydrat.

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

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



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



Hierzu aber ist eine höhere Temperatur erforderlich, wobei ein grosser Teil des Salpetersäurehydrats in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt und das Destillat unter Gelbfärbung stark unreinigt. Es ist deshalb vorzuziehen auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht 2, sondern nur 1 Mol.  $\text{KNO}_3$  anzuwenden, welche Mengen nahezu gleichen Gewichten von Kaliumsalpeter und Schwefelsäure entsprechen.

In eine tubulierte, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel zu verschließende Retorte bringt man zuerst 20 ccm höchst konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , schüttet dann durch den Tubulus 36 g fein zerriebenen, reinen, gut getrockneten Kaliumsalpeter nach, schiebt über den Hals der Retorte eine Kolbenvorlage, setzt diese in Kühlwasser und destilliert vorsichtig, während man die Vorlage durch Aufgießen von kaltem Wasser kühl erhält.

Das Destillat ist nicht das reine Hydrat (mit 100 p. c.  $\text{HNO}_3$ ), wohl aber eine höchst konzentrierte wässrige Säure, mittels deren sich die Eigenschaften der Salpetersäure (ihre leichte Zersetbarkeit im Lichte, ihre Einwirkung auf organische Körper etc.) in auffallendster Weise zeigen lassen.

#### § 181 A. Zersetzung der wasserfreien Salpetersäure.

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

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

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

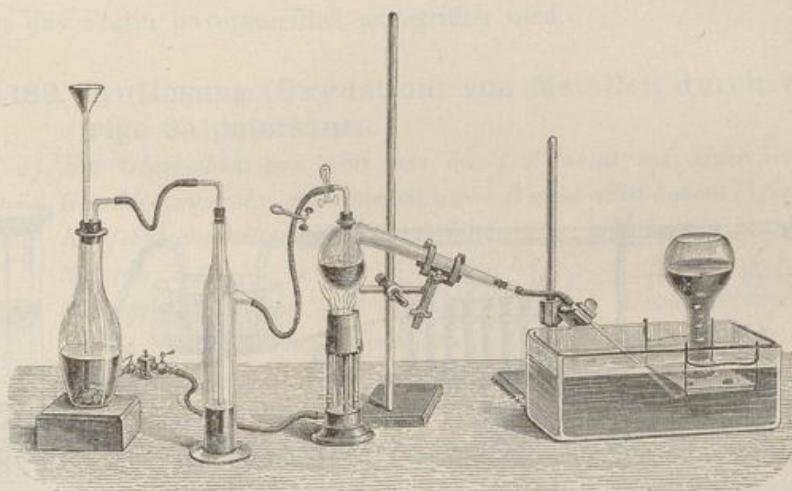


Fig. 773. Zersetzung des salpetersauren Bleies durch Hitze.

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

### § 182. Zersetzung der konzentrierten Salpetersäure durch Hitze.

*Eine tubulierte Retorte (3) mit in den Tubulus eingeschliffenem Sicherheitsrohre, ein böhmisches Glasrohr oder*

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

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

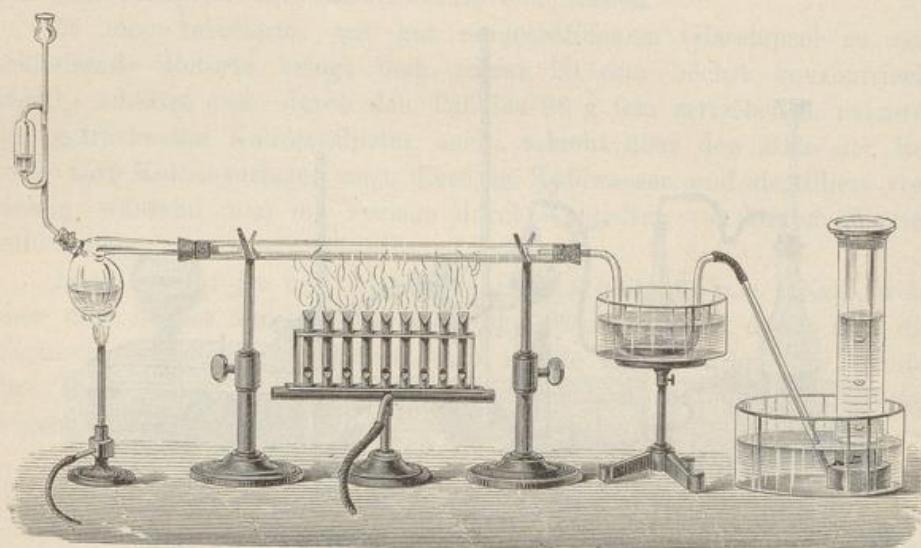


Fig. 774. Zersetzung der Salpetersäure durch Hitze.

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

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

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

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

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

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

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

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

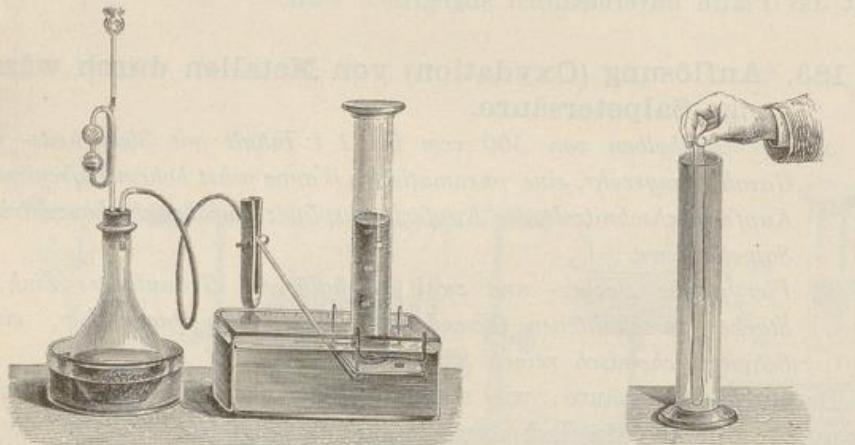


Fig. 775. Zersetzung der Salpetersäure durch  
Kupfer.

Fig. 776. Oxydation des Stickoxyds.

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

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

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

Auf Grund dieser Thatsachen läßt sich die Reaktionsgleichung aufstellen.

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

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

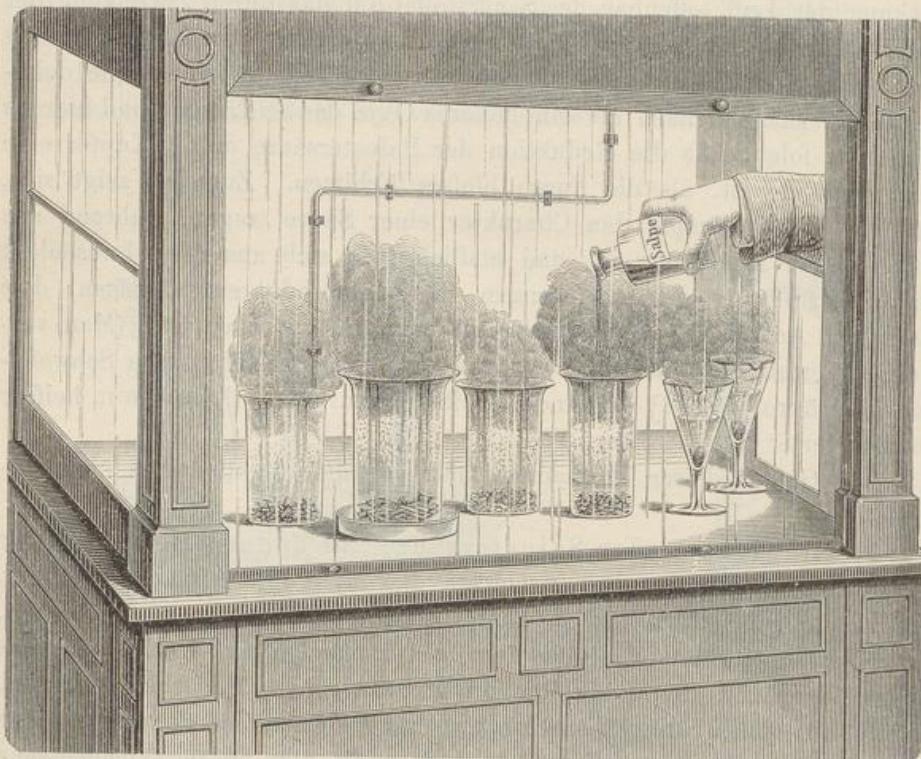


Fig. 777. Einwirkung von Salpetersäure auf Zink, Eisen, Zinn, Quecksilber, Silber etc.

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

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

**§ 184. Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen.**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Man zeigt, indem man Platin, bzw. Gold in einem Probiergläschen mit Salpetersäure übergießt, daß weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein Angriff auf die Metalle erfolgt, daß aber beide gelöst werden, wenn man sie mit Königswasser (Salpetersalzsäure) gelinde erwärmt. Die Annahme, daß sich hierbei Chlorundersalpetersäure ( $\text{NOCl}_2$ ) bilde, ist neuerdings durch TILDEN\*\* und GOLDSCHMIDT\*\*\* bestritten worden.

### § 186. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### § 187. Explosive Gemenge aus Salpeter und brennbaren Körpern.

*Salpeter, Schwefel, Holzkohle, Eisenstaub, Schwefelantimon, trockenes kohlensaures Kalium, Sägespäne. Eine Reibschale, mehrere kleine eiserne Schälchen, ein grösserer Chamottetiegel als Untersatz.*

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

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

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

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

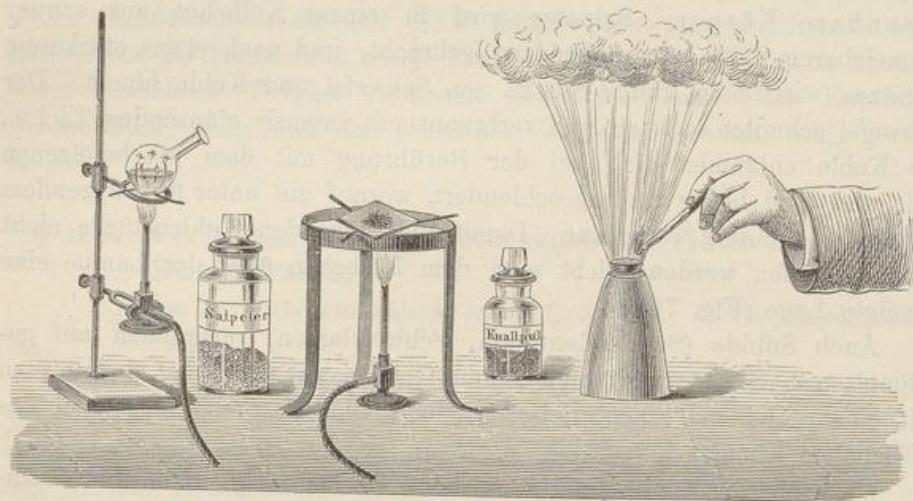


Fig. 778. Oxydation durch gebundene Salpetersäure.

Fig. 779.  
Knallpulver.

Fig. 780.  
BEAUMÉ'scher Schnellfluss.

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

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

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

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

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

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

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

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



Fig. 781.

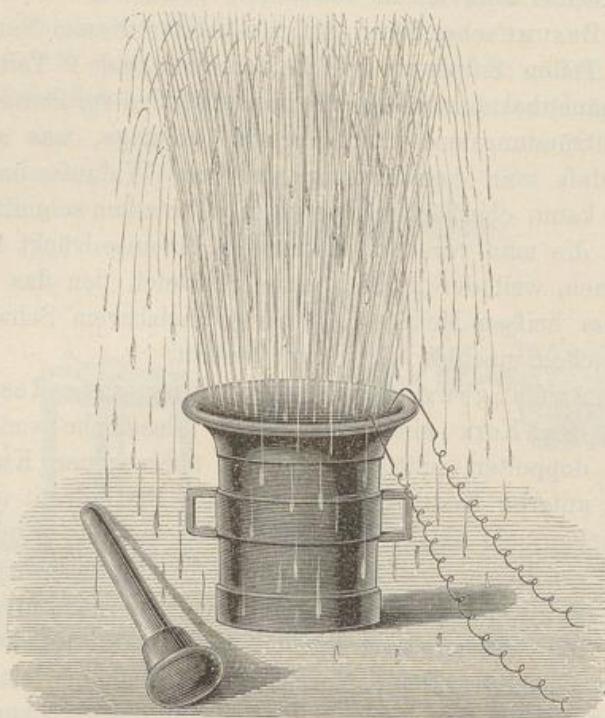


Fig. 782.  
Demonstration der Torpedowirkung.

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

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

### § 188. Salpetrige Säure.

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

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

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

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

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

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

- a) Ein Funkeneudiometer, ein Induktionsapparat.
- b) Ein Glasballon von 3—4 l Inhalt. Ein etwa 40 cm langes, zu einer

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

*feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr, ein Wasserstoffentwickelungsapparat, Jodkaliumstärkelösung.*

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

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

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

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

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

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

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

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

#### § 190. Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd).

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

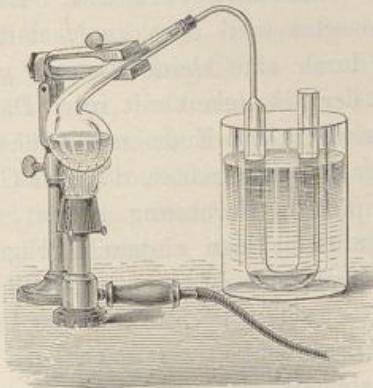


Fig. 783. Darstellung von Unter-  
salpetersäure.

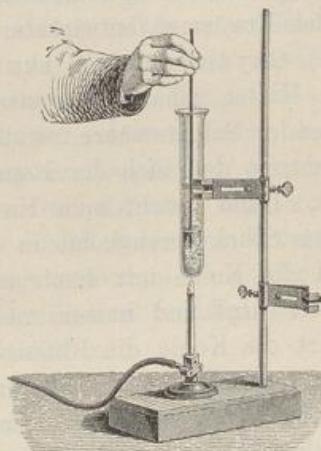


Fig. 784. Oxydation durch rote rauchende  
Salpetersäure.

salz und gestoßenem Eis oder Glaubersalz und konzentrierter Salzsäure.

- b) Ein Stück Sprengkohle, Kalium, ein sogenanntes Verbrennungslöffelchen. Ein mittelgrosser Fuscyylinder oder ein Kolben von etwa 500 ccm Inhalt.
- c) Flüssige Untersalpetersäure im Kondensationsrohre, ein kleiner Fuszcylinder mit Krystallisationsschale statt pneumatischer Wanne.

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

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

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

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

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

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

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

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

### § 191. Stickoxyd.

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

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

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

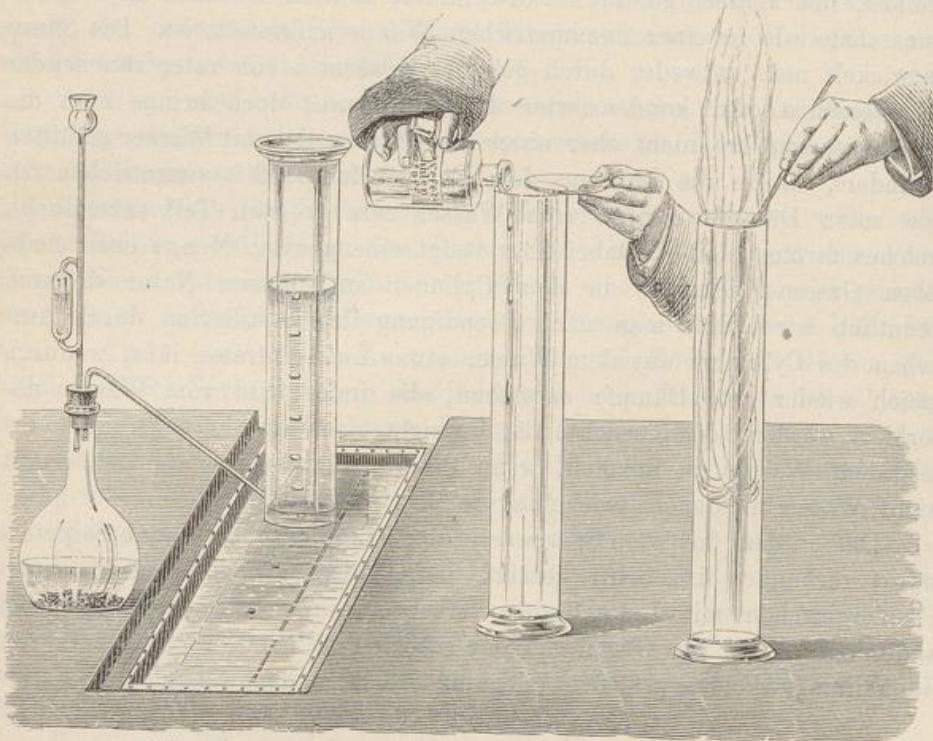


Fig. 785.

Fig. 786.

Fig. 787.

Darstellung von Stickoxyd, Mischung mit Schwefelkohlenstoffdampf und Explosion.

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

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

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

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



Fig. 788.

\* Zeitschrift für phys. und chem. Unterricht, Bd. 9, S. 171. — Chem. Centr.-Blatt 1896, II, S. 410.  
ARENDT, Technik. 3. Aufl.

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

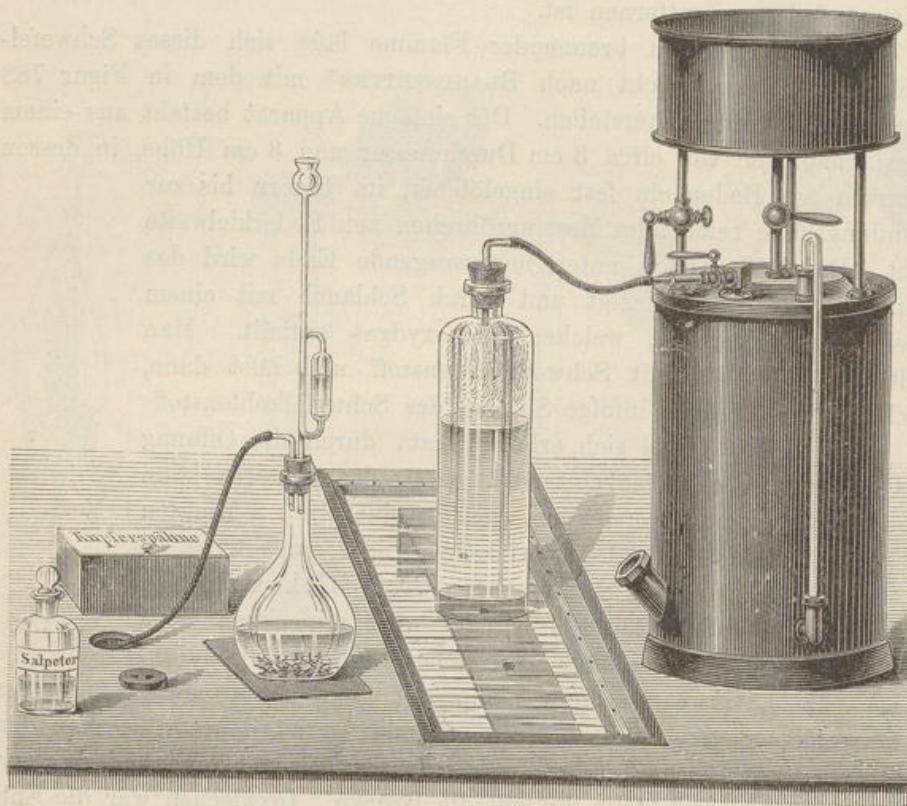


Fig. 789.

Wechselwirkung zwischen Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser.

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

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

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

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

- a) Konzentrierte Salpetersäure von 1,5 spez. Gew., mehrere Kelchgläser. Eine Gasentwickelungsflasche für Stickoxyd. Kupferblechschnitzel und gewöhnliche Salpetersäure.
- b) Eisenvitriol.

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

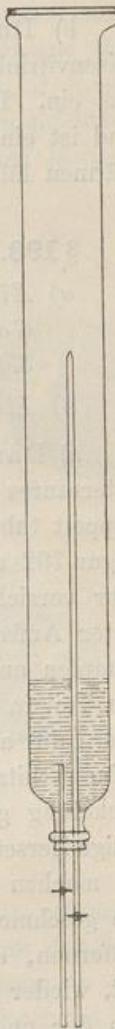


Fig. 791.

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

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

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

### § 193. Stickoxydul; Darstellung und Eigenschaften.

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

b) Ein Gasentwickelungskolben, Zink, Salpetersäure.

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

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

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

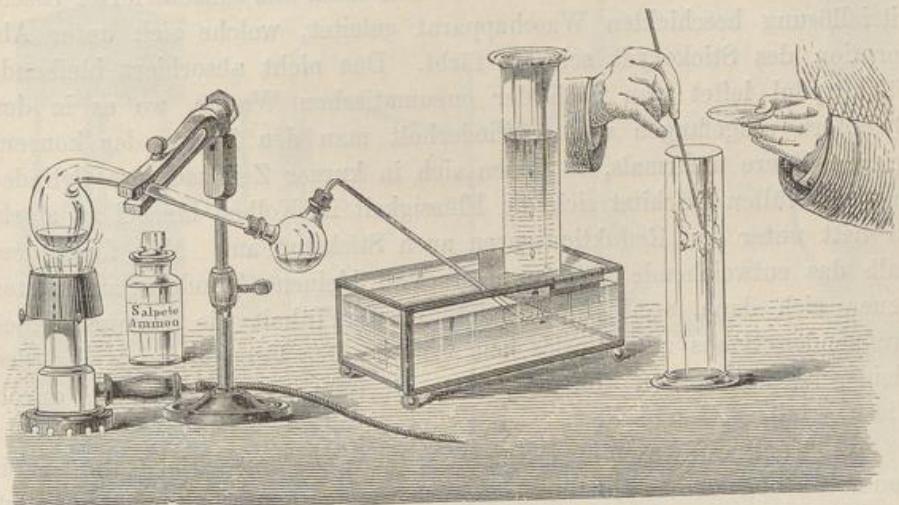


Fig. 792.  
Darstellung und Wirkung des Stickoxyduls.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

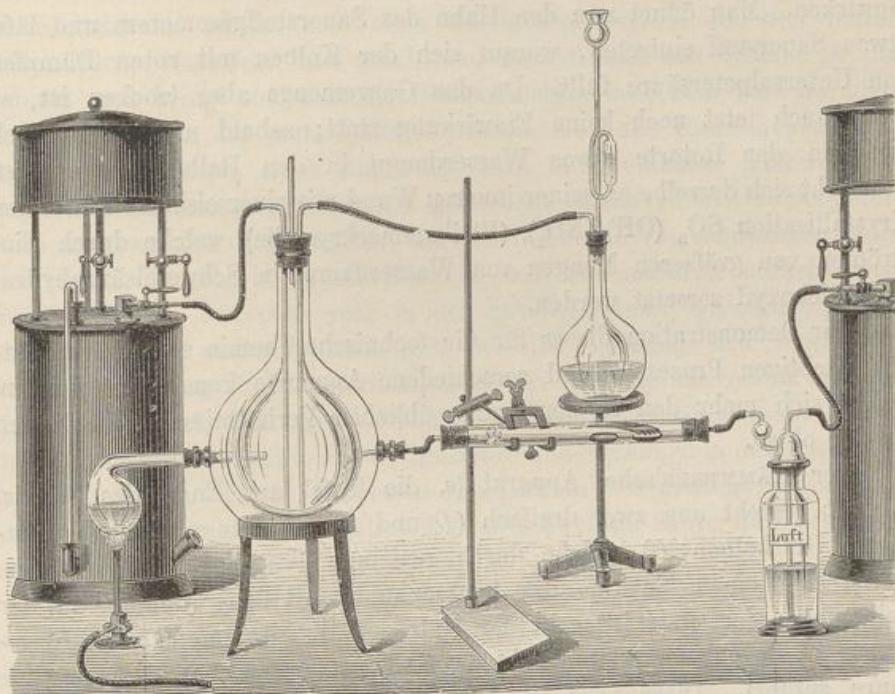


Fig. 794. Darstellung der englischen Schwefelsäure im kleinen.

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

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

Man beginnt den Versuch damit, daß man den Ballon zuerst durch Verbrennung genügender Mengen von Schwefel ganz mit schwefliger Säure füllt, dann läßt man durch Anlegen des betreffenden Schlauchs etwas Stickoxyd ein (bis dahin war die Flasche, die zur Entwicklung dieses Gases dient, vom Apparat getrennt und der Schlauch in das Abzugsrohr des Experimentiertheiles gesenkt). Der Inhalt des Kolbens bleibt farblos, weil trockenes Stickoxyd und schweflige Säure nicht aufeinander einwirken. Man öffnet nun den Hahn des Sauerstoffgasometers und läßt etwas Sauerstoff eintreten, worauf sich der Kolben mit roten Dämpfen von Untersalpetersäure füllt. Da das Gasgemenge aber trocken ist, so findet auch jetzt noch keine Einwirkung statt; sobald man aber durch Erhitzen der Retorte etwas Wasserdampf in den Ballon treten läßt, überzieht sich derselbe an seiner inneren Wand mit einer eisblumenförmigen Krystallisation  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)$ , (Bleikammerkrystalle), welche durch Einströmen von größeren Mengen von Wasserdampf in Schwefelsäurehydrat und Stickoxyd zersetzt werden.

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

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

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

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

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

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

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

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

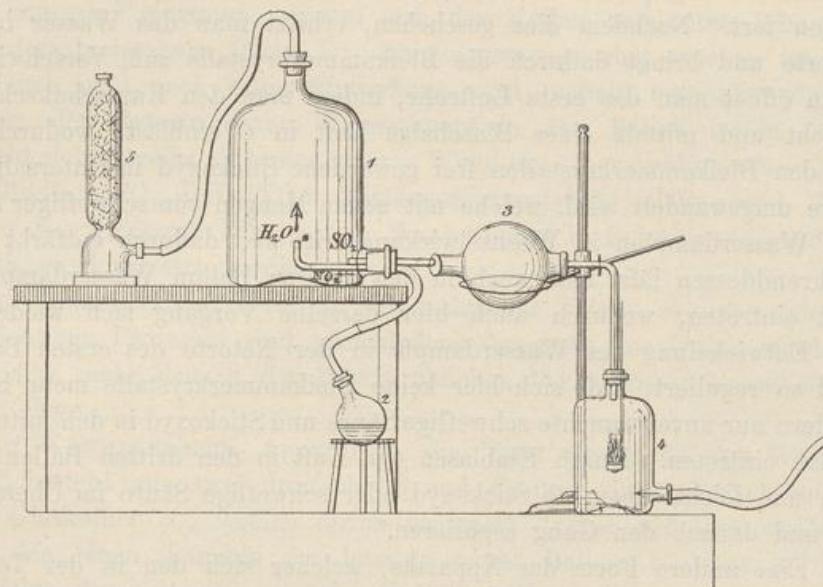


Fig. 795. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach MARECK.

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

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

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

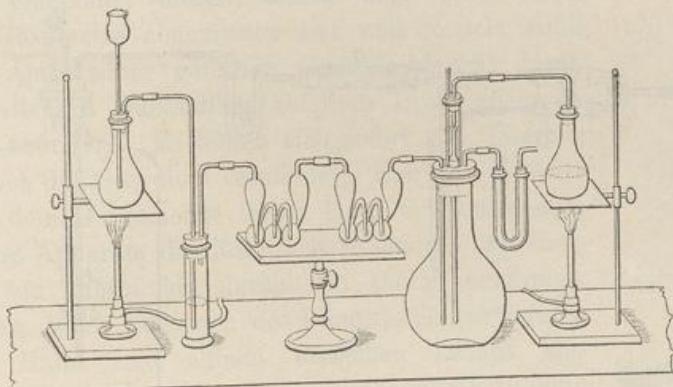


Fig. 796. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach WILBRANDT.

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

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

F. C. G. MÜLLER\* benutzt zur Demonstration des Bleikammerprozesses den Apparat, der bereits früher bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid beschrieben wurde, indem er das mit Platinasbest gefüllte Rohr beseitigt und statt dessen ein U-Rohr *H* anhängt und dieses mit einer geräumigen Flasche *I* verbindet. Das U-Rohr ist mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, und die Flasche *I* mit einem dreifach durchbohrten Stöpsel verschlossen, in den außer dem Eintrittsrohr für das Gasgemenge noch ein Rohr *K* für den Wasserdampf und ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingesetzt ist, welches mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt wird. Die Darstellung von  $\text{SO}_2$  durch Verbrennen von Schwefel in dem Rohre *F* erfolgt in der früher (S. 524) beschriebenen Weise, wobei zugleich der zur Höheroxydation nötige Sauerstoff mit zugeführt wird.

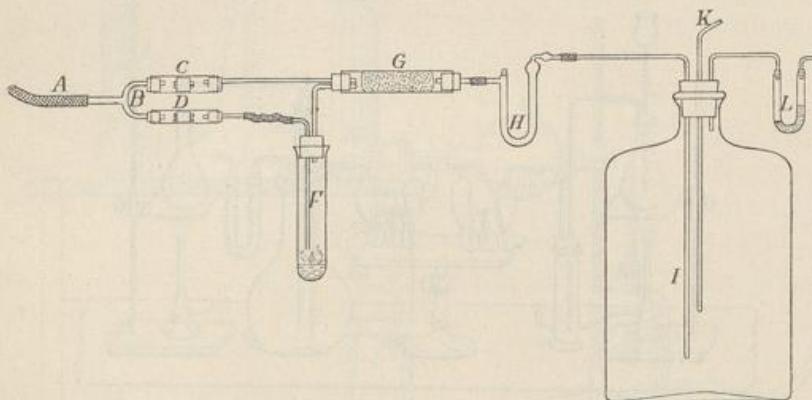


Fig. 797. Darstellung der englischen Schwefelsäure nach F. C. G. MÜLLER.

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

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

Quantitativ lässt sich nach A. W. HOFMANN\*\* die Oxydation und Reduktion des Stickoxyds, und somit die eigentliche Rölle, welche es

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

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

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

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

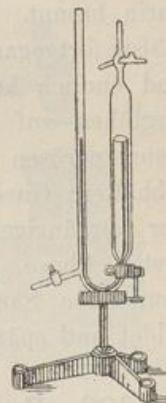


Fig. 798.