



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

I. Oxydation durch Halogene.

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

Aus der Höhe, welche die Flüssigkeitssäule in der Röhre innerhalb einer bestimmten Zeit erreicht, schließt man auf die Intensität des Lichts. Man kann über die Glasmöhre einen Papierstreifen schieben und darauf eine empirische Skala anbringen. Wenn das Licht stark und das Rohr eng ist, so steigt die Flüssigkeit in der Minute um mehrere Centimeter. Bedeckt man das Instrument mit einer Pappkapsel, so hört die Kohlensäureentwicklung auf. Da die Farbe der Flüssigkeit bläsig ist, thut man gut, dieselbe mit etwas Anilinviolett zu färben, um sie besser in der Röhre sehen zu können. — H. W. VOGEL* erhebt verschiedene Einwendungen gegen die Genauigkeit dieses Instruments. Seine Versuche haben ergeben, daß die Kohlensäureentwicklung nicht früher beginnt, als bis die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist; auch ohne Belichtung kann ein Steigen stattfinden, wenn die Temperatur steigt, wobei ein Teil der absorbierten Kohlensäure frei wird; endlich hört das Steigen nicht sofort auf, wenn das Licht abgeschlossen wird, sondern setzt sich freiwillig noch eine Zeitlang fort.

§ 221. Arsenige Säure als Reduktionsmittel.

Arsenige Säure, übermangansaures Kalium, Salpetersäure.

Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure entfärbt Chamäleon und oxydiert sich dabei zu Arsenäure. Salpetersäure wird durch sie zu salpetriger Säure (Untersalpetersäure) reduziert. Man bringe in einen geräumigen Kolben einige 100 ccm konzentrierter Salpetersäure, schütte eine angemessene Menge gepulverte arsenige Säure hinein und erhitze den Kolben auf einem Schutzblech, worauf sich bald die Entwicklung roter Dämpfe zeigt.

DRITTES KAPITEL.

Halogene, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel.

I. Oxydation durch Halogene.

Halogene können vermöge ihrer Eigenschaft, aus gewissen Oxyden unter geeigneten Umständen Sauerstoff zu deplacieren, indirekt als Oxydationsmittel dienen, da der naszierende Sauerstoff bekanntlich eine

* *Photographische Mitteilungen*, Bd. 16, S. 163. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 769.

größere Aktivität besitzt als der freie. Geht die Reaktion innerhalb wässriger Lösungen von statt, so wird hierbei in der Regel das Wasser unter Bildung einer Hydrosäure zersetzt.

§ 222. Austreibung von freiem Sauerstoff durch Chlor.

- a) Zwei Literkolben, der eine zur Chlorentwickelung eingerichtet (oder ein Kipp'scher Chlorapparat), der andere mit Kork verschließbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und ein kurzes Gasableitungsrohr geht, ein Füscylinder mit pneumatischer Wanne. — Ätznatron, salpetersaures Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür.

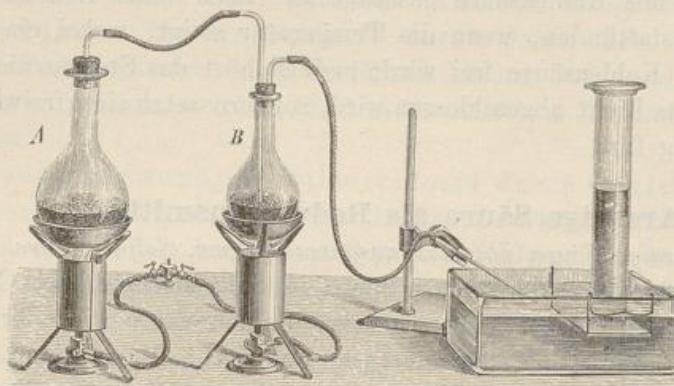


Fig. 813. Austreibung von Sauerstoff durch Chlor aus Natronlauge.

- b) Eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalium oder Natrium, Chlorkalk, Kobaltchlorür.

a) Einwirkung von Chlor auf Alkalien bei Gegenwart von Kobaltoxyd. In einen mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen Literkolben B (Fig. 813) bringt man 50—100 g Ätznatron, gießt einige 100 ccm destilliertes Wasser auf und setzt einige Tropfen salpetersaures Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür hinzu, wodurch ein hellblauer Niederschlag entsteht; dann verbindet man das Gaseinleitungsrohr durch einen Kautschukschlauch mit dem Chlorentwickelungsapparat und erhitzt zuerst den das Natron enthaltenden Kolben bis nahe zum Sieden der Lösung (Fig. 813), worauf man die Chlorentwickelung in Gang setzt. Durch das eintretende Chlor wird das blaue Kobaltoxyd rasch in schwarzes Kobaltoxyd umgewandelt, und unter dessen Einfluß überträgt sich das Chlor an das in der Flüssigkeit gelöste Natron, indem es dieses in Chlornatrium verwandelt und den Sauerstoff frei macht, der aus dem

Gasableitungsrohr entweicht. Sobald die Luft aus dem Kolben vertrieben ist, fängt man das sich entwickelnde Gas in der pneumatischen Wanne auf. Selbst bei ziemlich lebhafter Chlorentwickelung wird alles Chlor im zweiten Kolben gebunden, und der gasförmige Inhalt desselben erscheint vollkommen farblos, während der des Chlorentwickelungsapparats fortwährend stark grün gefärbt ist. Dies dauert so lange fort, bis alles Natriumhydrat in Chlornatrium verwandelt ist; erst dann geht, wenn die Chlorentwickelung länger fortgesetzt wird, das Chlor frei durch die Flüssigkeit; zuletzt resultiert eine Lösung von Chlornatrium, in welcher



Fig. 814. Entwicklung von Sauerstoff aus Chlorkalk.

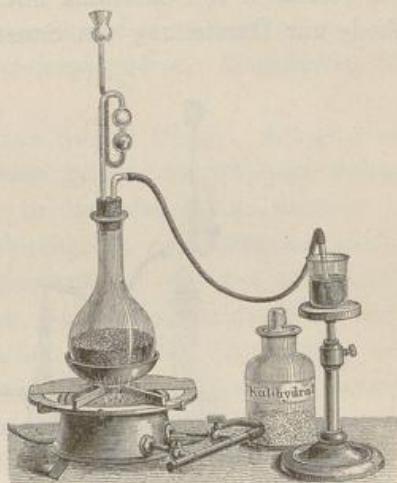


Fig. 815. Einwirkung von Chlor auf Kali.

die geringe Menge von Kobaltoxyd suspendiert ist. Wenn man erwägt, daß verdünnte Natronlösung durch freies, nicht überschüssiges Chlor in unterchlorigsaures Natrium und Chlornatrium umgewandelt wird (§ 199), so kann die Rolle des Kobaltoxyds nur darin bestehen, daß es dem jedenfalls auch hier zuerst gebildeten unterchlorigsauren Natrium (NaOCl) seinen Sauerstoff sofort entzieht, um sich dadurch höher (zu Kobalsäure CoO_3 [?]) zu oxydieren, daß diese aber unter den Versuchsbedingungen dieses Plus von Sauerstoff nicht zu halten vermag, sondern gleich wieder in Kobaltoxyd und freien Sauerstoff zerfällt. Durch eine solche Annahme wird es erklärlich, daß ganz geringe Mengen Kobaltoxyd ausreichend sind, um die Umwandlung beliebig großer Mengen von Natriumhydrat in Chlornatrium zu bewirken. Dafs in der That die Bildung des unterchlorigsauren Salzes die erste Phase des Prozesses ist, gewinnt durch folgenden Versuch an Wahrscheinlichkeit.

b) Entwicklung von Sauerstoff aus unterchlorigsauren Salzen durch Kobaltoxyd. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium oder Kalium (nach § 199 bereitet) oder eine völlig klare Lösung von Chlorkalk (§ 200) wird in einem Literkolben mit einigen Tropfen Kobaltchlorür versetzt, derselbe mit einem Gasableitungsrohr verschlossen und erhitzt. Unter ruhiger Sauerstoffentwickelung (Fig. 814) verwandeln sich die unterchlorigsauren Salze in Chloride. Man braucht bei Anwendung von Chlorkalk die Lösung nicht notwendig zu klären, sondern kann auch gleich die verdünnte milchige Flüssigkeit anwenden, welche man durch Verreiben von Chlorkalk mit Wasser erhält. Dies ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Sauerstoff.

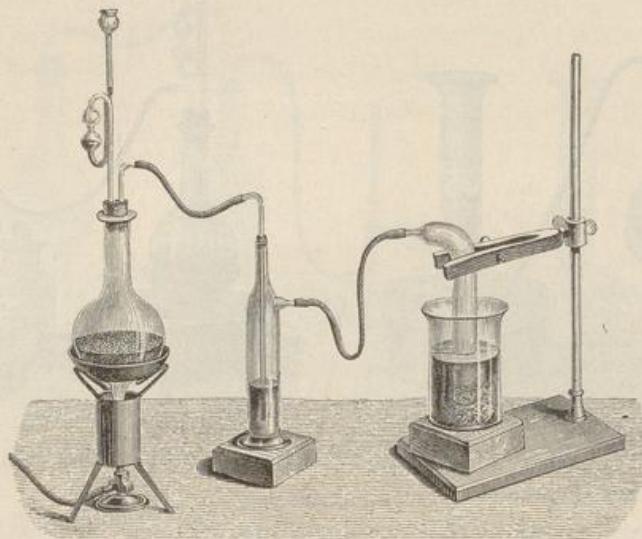


Fig. 816. Darstellung von chlorsaurem Kalium.

§ 223. Übertragung von Sauerstoff durch Chlor; Darstellung chlorsaurer Salze.

Kalilauge, ein Chlorentwickelungsapparat, ein Becherglas. — Brom.

Man leite in verdünnte Kalilauge bis zur völligen Sättigung Chlor ein (Fig. 815). Sobald kein Chlor mehr absorbiert wird, unterbreche man den Versuch, beseitige den Chlorapparat und dünne die Lösung ein, bis sich eine reichliche Krystallisation daraus abgeschieden hat. Die Krystalle werden durch Filtrieren der Mutterlauge und Abpressen zwischen Fließpapier getrennt und bei mäfsiger Wärme getrocknet. Sie zeigen alle Eigenschaften des chlorsauren Kaliums. — Wendet man konzentrierte Kalilauge an, so scheiden sich schon während des Einleitens von Chlor

Krystalle von chlorsaurem Kalium ab, da diese von der geringen Wassermenge nicht in Lösung erhalten werden können. Man muß in diesem Falle ein möglichst weites Gaseinleitungsrohr anwenden, damit die Krystalle dasselbe nicht verstopfen (Fig. 816).

Bei diesem Versuche erscheint das Chlor als ein Mittel zur indirekten Übertragung von Sauerstoff, wodurch die Bildung eines sehr sauerstoffreichen Moleküls (KHO_3) veranlaßt wird.

§ 224. Umwandlung niederer Oxyde in höhere durch Chlor.

Ferrosulfat, Manganosulfat, essigsäures Blei; Schwefelsäure, kohlensaures Natrium; ein Chlorentwickelungsapparat. Eisenchlorid; Chlorkalk; Arsentrioxyd.

a) Oxydation eines Ferrosalzes durch Chlor. Einige Gramm Eisenvitriol werden in destilliertem Wasser gelöst und mit freier Schwefelsäure versetzt. Dann leite man Chlor in die Lösung, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird, sondern frei durchgeht, und erwärme nach der Beseitigung des Chlorapparats die Flüssigkeit, um das von ihr absorbierte Chlor zu verjagen. Sie erscheint dann rötlichgelb, während sie vor der Einwirkung des Chlors die blaßblaugrüne Farbe des Eisenvitriols zeigte. Wenn die Oxydation eine vollständige war, so muß ein Tropfen Chamäleonlösung eine bleibend rote Färbung hervorbringen, was als ein Zeichen gilt, daß kein Eisenoxydul in der Flüssigkeit mehr vorhanden ist.

b) Oxydation von Manganoxydul durch Chlor. Daß das Manganoxydul durch Chlor in saurer Lösung nicht (wie das Eisenoxydul) höher oxydiert wird, ergibt sich aus der Einwirkung von Salzsäure (oder Kochsalz und Schwefelsäure) auf Braunstein, welcher dadurch zu Manganoxydul reduziert wird, obgleich sich innerhalb der Mischung freies Chlor entwickelt. In alkalischer Lösung aber bilden sich die höheren Oxydationsstufen des Mangans. Man versetze eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul oder Manganchlorür mit überschüssigem kohlensauren Natrium, wodurch ein Niederschlag von weißem kohlensaurem Manganoxydul entsteht. Leitet man in dieses Gemenge Chlorgas ein, so wird dasselbe vollständig absorbiert, und die Farbe des Niederschlags ändert sich allmählich aus weiß in hellbraun und dunkelbraun (Manganoxyd- und Manganperoxydhydrat) und wird zuletzt karminrot. Zugleich verschwindet der Niederschlag allmählich unter Entwicklung von Kohlensäure, und zuletzt resultiert eine klare Lösung von übermangansaurem Natrium.

c) Oxydation von Bleioxyd zu Bleisuperoxyd durch Chlor. Eine Lösung von essigsäurem Bleioxyd versetze man mit überschüssigem kohlensauren Natrium und leite in das Gemenge Chlorgas ein, welches

davon vollständig absorbiert wird. Der weisse Niederschlag färbt sich unter Entwickelung von Kohlensäure dunkler und wird zuletzt schwarzbraun.

d) Bildung von Eisensäure (Calciumferrat). Chlorkalk wird mit Eisenchloridlösung übergossen und mit etwas Wasser erhitzt. Man erhält eine schöne rote Lösung von Calciumferrat, welche mit Bariumchlorid einen purpurroten Niederschlag (Bariumferrat) giebt. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Manganosulfat.

e) Oxydation von Arsentrichlorid zu Arsenpentachlorid. Wenn man gepulvertes Arsentrioxyd durch Kochen mit Wasser auflöst und Chlorgas einleitet, oder auch eine kleine Menge der Lösung mit starkem Chlorwasser übergießt, so läßt sich in jener nach dem Erkalten durch Silbernitrat die Gegenwart von Arsensäure nachweisen (rotbrauner Niederschlag).

§ 225. Bleichen durch freies Chlor.

Ein Chlorentwickelungsapparat, eine Schwefelsäuretrockenflasche, ein Absorptionsturm mit Chlorcalcium, ein hoher, weiter Fufscylinder, mit doppelt durchbohrtem Kork verschließbar, durch welchen ein langes Gaseinleitungs- und zwei kurze Gasableitungsrohren geführt sind. Ein Kolben zur Entwicklung von Wasserdampf.

Dafs die bleichenden Wirkungen des freien Chlors auf eine durch dasselbe bewirkte indirekte Oxydation zurückzuführen sind, geht daraus hervor, dafs die Gegenwart von Wasser hierzu notwendig ist. Diese wird in Berührung mit der organischen (oxydierbaren) Substanz durch das Chlor zersetzt, welches mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet, während der naszierende Sauerstoff die Farbstoffe oxydirt.

Man benutzt, um dies zu zeigen, den in Figur 817 abgebildeten Apparat. Der zweite Fufscylinder stellt die Bleichkammer vor. Er muß vor dem Gebrauche völlig ausgetrocknet sein, und die in ihm aufzuhängenden, zu bleichenden Gegenstände müssen vorher längere Zeit in einem Luftbade bei 100—110° gut ausgetrocknet werden. Man hängt sie noch warm in den Cylinder und verschließt diesen sofort. Das in seinem Kork steckende kurze umgebogene Gasableitungsrohr wird mittels eines Kautschukschlauchs mit einem Kolben verbunden, in welchem Wasser zum Sieden gebracht werden kann. Über das Kautschukrohr ist ein Schraubenquetschhahn geschoben und ebenso über ein zweites Kautschukrohr, welches auf einer zur Abführung des Wasserdampfs aus dem Kolben bestimmten Glasröhre steckt. Der Kork des weiten Fufscylinders hat endlich noch ein zweites Gasableitungsrohr, welches zur Abführung des überschüssigen Chlors dient. Man beschickt nun den Chlorentwickelungs-

apparat mit einem trockenen Gemenge von Kochsalz und Braunstein, stellt den ganzen Apparat so zusammen, wie es die Figur zeigt, und gießt durch das Sicherheitsrohr eine noch warme Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, worauf die Chlorentwickelung alsbald beginnt. (Bequemer ist die Benutzung eines KIPP'schen Chlorapparats.) Währenddessen muß der mittlere Quetschhahn verschlossen, der am Ende befindliche aber offen sein. Jetzt setzt man auch unter den Wasserkolben

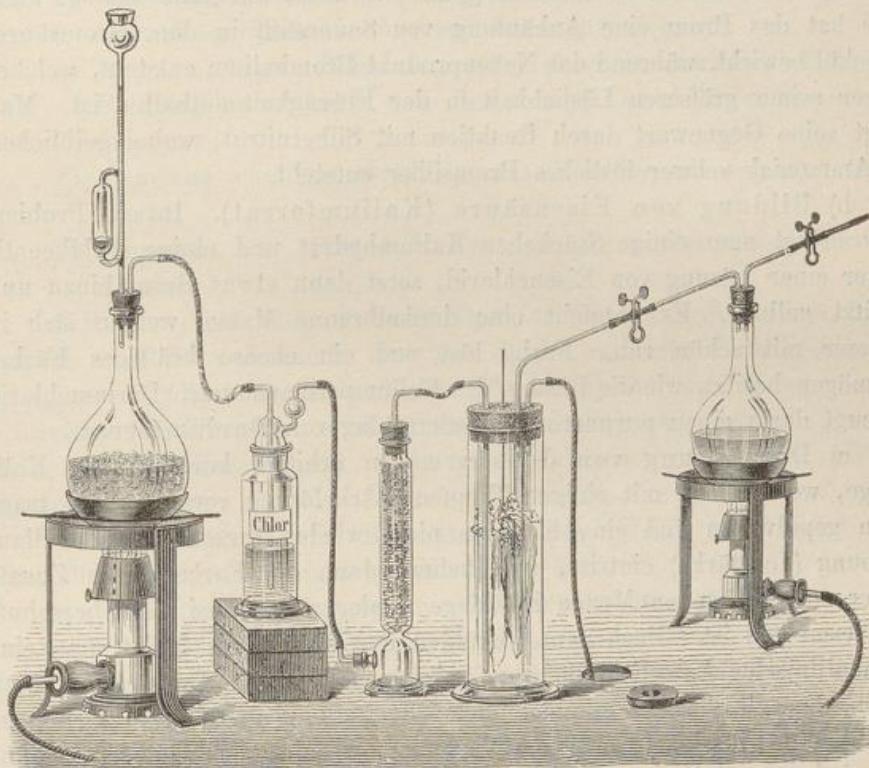


Fig. 817. Bleichen durch Chlor.

eine Lampe und erhitzt das Wasser zum Sieden, so daß die Dämpfe aus dem Kautschukrohr ins Freie entweichen, aber nicht in den Bleichylinder gelangen können. Dieser füllt sich bald ganz mit Chlor, ohne daß die Farben eine Änderung erleiden. Sobald man aber den mittleren Quetschhahn öffnet und den anderen verschließt, treten Wasserdämpfe in den Cylinder, und die Entfärbung tritt ein (HEUMANN).

§ 226. Übertragung von Sauerstoff durch Brom und Jod.

Brom, Jod, starke Kalilauge, Eisenchlorid; einige kleine Kölbchen von 100—200 ccm.

ARENDT, Technik. 3. Aufl.

a) Darstellung von Bromsäure. In ein kleines Kölbchen bringe man etwas konzentrierte Kalilauge und setze unter Umschütteln so lange Brom zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt erscheint. Dann erhitze man zum Sieden und stelle das Kölbchen in kaltes Wasser; nach dem Abkühlen findet man einen Absatz von krystallinchem bromsaurem Kalium, während das gleichzeitig gebildete leicht lösliche Bromkalium in der Flüssigkeit enthalten ist. Dieser Vorgang ist dem bei der Darstellung des chlorsauren Kaliums (§ 223) verlaufenden ganz analog; auch hier hat das Brom eine Anhäufung von Sauerstoff in dem Bromsäuremoleköl bewirkt, während das Nebenprodukt Bromkalium entsteht, welches wegen seiner gröfseren Löslichkeit in der Flüssigkeit enthalten ist. Man zeigt seine Gegenwart durch Reaktion mit Silbernitrat, wobei gelbliches, in Ammoniak schwer lösliches Bromsilber entsteht.

b) Bildung von Eisensäure (Kaliumferrat). In ein Probierglas bringt man einige Stückchen Kaliumhydrat und einige Kubikcentimeter einer Lösung von Eisenchlorid, setzt dann etwas Brom hinzu und erhitzt gelinde. Es entsteht eine dunkelbraune Masse, welche sich in Wasser mit schön roter Farbe löst und ein ebenso kräftiges Färbevermögen besitzt, wie die Lösung des Kaliumpermanganats. Bariumchlorid erzeugt darin einen purpurroten Niederschlag von Bariumferrat.

c) Darstellung von Jodsäure. In erhitzte konzentrierte Kalilauge, welche man mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt hat, trage man gepulvertes Jod ein, bis eine nicht wieder verschwindende Blaufärbung (Jodstärke) eintritt, und nehme dann die Farbe durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kalilauge wieder weg, wobei ein Überschuss zu vermeiden ist. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit findet man eine krystallinische Ausscheidung von jodsaurem Kalium. Da weder dieses, noch das gleichzeitig mitentstandene Jodkalium auf Stärke wirkt, so bleibt die Flüssigkeit farblos. Versetzt man aber das Gemenge, ohne das jodsame Kalium abzuscheiden, mit einer hinreichenden Menge von Salz- oder Schwefelsäure, so tritt die Blaufärbung wieder ein, da jetzt die gleichzeitig abgeschiedene Jodwasserstoff- und Jodsäure durch Wechselzersetzung Wasser und freies Jod bilden, welches sich sofort mit der Stärke verbindet. Durch erneuten Zusatz von Kali verschwindet die Farbe und wird durch Säure abermals hervorgerufen etc.