



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

I. Ammoniak und Ammonium.

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

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

DRITTES KAPITEL.

Hydrüre der Stickstoffgruppe.

I. Ammoniak und Ammonium.

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

§ 246. Bildungsweisen des Ammoniaks.

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

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

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

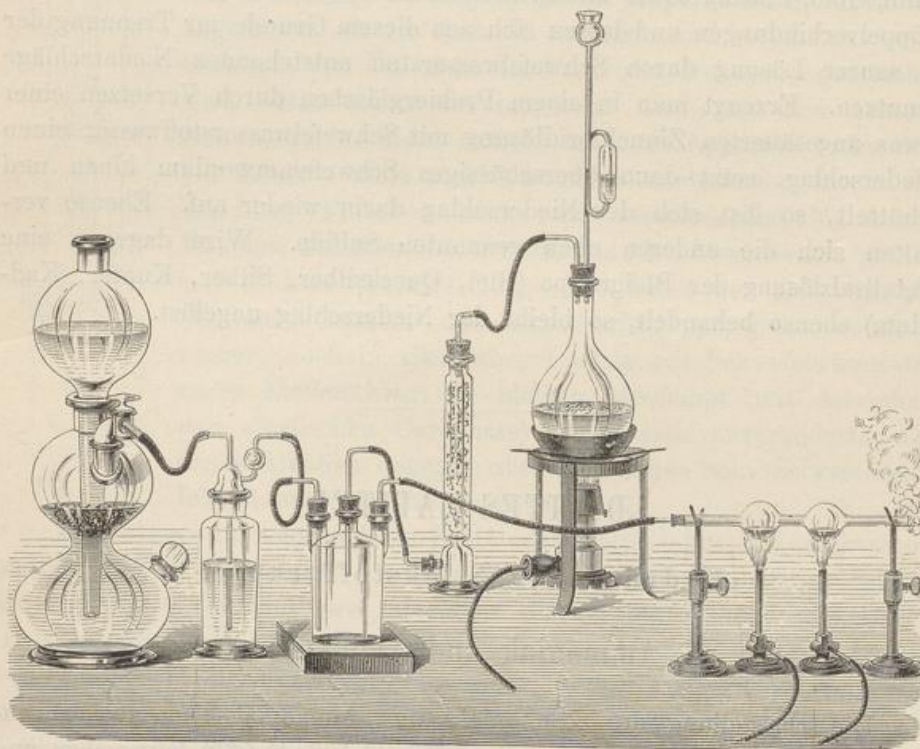


Fig. 843. Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 247. Zersetzung und volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

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

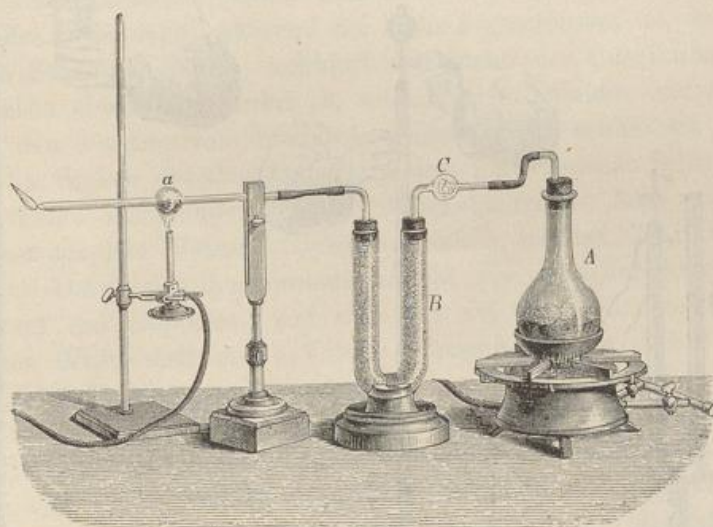


Fig. 844. Zersetzung von Ammoniak durch Kalium.

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

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

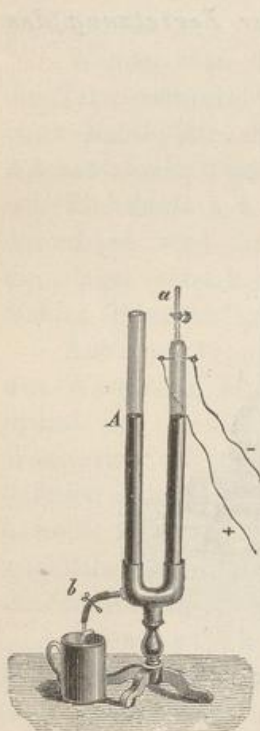


Fig. 845.



Fig. 846.

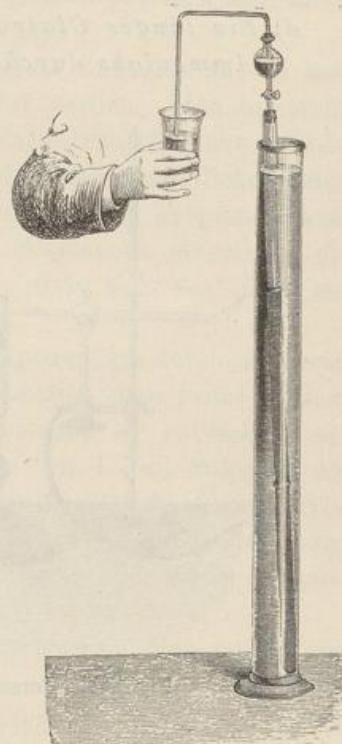


Fig. 847.

Volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

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

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

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

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

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

Ammoniak muß so lange fort dauern, bis alles Chlor verbraucht ist, d. h. sich auf Kosten des Ammoniaks in Salzsäure verwandelt hat. Da eine Volumverminderung des Gases in der Röhre die Folge der Reaktion ist, so Sorge man, wenn nötig, durch Nachfüllen von Ammoniak in die Pipette dafür, daß keine Luft durch den Hahn eindringe. Zuletzt läßt man noch etwas überschüssiges Ammoniak nachfließen und schließt den Hahn. Um nun das Volum des rückständigen Gases mit dem des Chlors zu vergleichen, muß jenes sowohl von den überschüssigen Ammoniakdämpfen befreit, als auch auf die mittleren Druck- und Temperaturverhältnisse

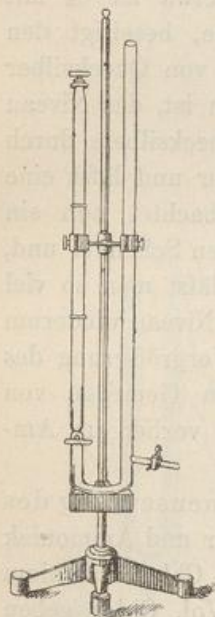


Fig. 848.
Ammoniakrohr
nach A. W. HOFMANN.

zurückgeführt werden. Man stelle deshalb die Röhre in einen hohen, mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder, verbinde die Pipette mittels eines durchbohrten Korks mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohre, lasse dasselbe in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Becherglas eintauchen und öffne den Hahn (Fig. 847). Die Schwefelsäure wird durch den Luftdruck in die Röhre getrieben, neutralisiert das überschüssige Ammoniak und beseitigt dadurch zugleich die Dämpfe desselben. Nachdem das Einströmen der Säure aufgehört und der innere Druck sich mit dem äußeren ins Gleichgewicht gesetzt hat, verschließt man den Hahn und findet nun, daß das Volum des rückständigen Stickstoffs genau $\frac{1}{3}$ von dem des angewendeten Chlors beträgt (A. W. HOFMANN).

Später (1882) hat A. W. HOFMANN* den zu diesem Versuche dienenden Apparat in der Weise abgeändert wie Figur 848 zeigt. Der eine Schenkel eines weiten U-Rohrs ist oben mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel, welcher mit einer Einkerbung versehen ist, so daß man ihn, wenn nötig, festbinden kann, verschließbar und unterhalb in der Nähe des Buges mit einem Glashahn versehen. Der andere Schenkel ist offen. Das Ganze wird durch ein festes Stativ gehalten. Der Raum zwischen Stöpsel und Hahn, welcher durch zwei übergeschobene Kautschukringe in drei gleiche Teile geteilt ist, wird nun zunächst mit Chlor gefüllt. Nachdem alle Luft verdrängt ist, schließt man sowohl Stöpsel als Scheidehahn, entfernt durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser aus dem offenen Schenkel alles Chlor und gießt Ammoniakflüssigkeit hinein, welche mit

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

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

Während durch die Einwirkung von Chlor auf Ammoniakgas die volumetrische Zusammensetzung des letzteren nur auf indirektem Wege dargethan werden kann, läßt sich der direkte Beweis der volumetrischen Beziehungen zwischen Ammoniakgas und dem darin enthaltenen Stickstoff (1 Vol. N + 3 Vol. H = 2 Vol. NH_3) durch Zersetzung des Ammoniakgases mittels einer Lösung von Natriumhypobromit (nach W. KNOP) mittels des zuletzt beschriebenen Apparats nach A. W. HOFMANN* darthun, wenn man den Raum zwischen Stöpsel und Scheidehahn mit trockenem Ammoniakgas füllt, denselben durch übergeschobenen Kautschukring in zwei gleiche Volume teilt, in den offenen Schenkel eine Lösung von 20 ccm Brom in 300 ccm 10prozentiger Natronlauge gießt und durch Öffnen des Scheidehahns von dieser Lösung einen angemessenen Teil zu dem Gase treten läßt. Die Zersetzung erfolgt rasch durch Schütteln, wobei aller Stickstoff frei wird. Schließlich findet man in dem Rohr statt 2 Vol. Ammoniakgas 1 Vol. Stickstoff.

§ 248. Verbrennung von Ammoniak.

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

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

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

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

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

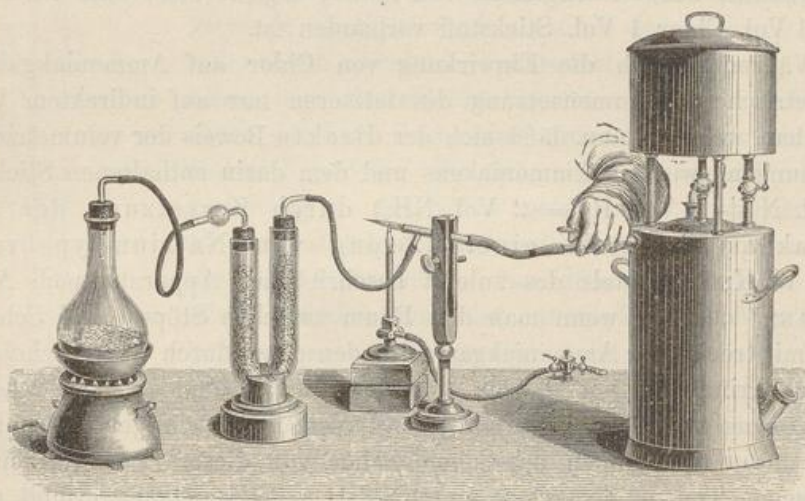


Fig. 849. Verbrennung von Ammoniak durch Sauerstoff.

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

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

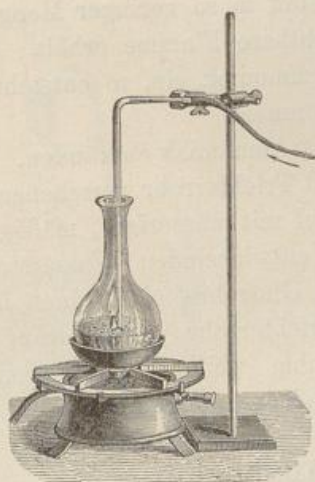


Fig. 850.
Umgekehrte Ammoniakflamme.



Fig. 851. Explosive Verbrennung von
Ammoniak in Sauerstoff.

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

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

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

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

§ 249. Natur des Ammoniaks. Ammonium.

- a) *Ein großer Ballon mit zwei seitlichen Tubulaturen nebst Untersatz, zwei Kolben zur Entwicklung von Salzsäure, bezw. Ammoniak, nebst Trockenröhren; ein Ätherthermometer.*
- b) *Zwei Woulfe'sche Flaschen, wie Fig. 853, mit Gaszu- und -ableitungsröhren.*
- c) *Natrium, Quecksilber, Salmiak, eine Reibschale, eine Krystallisationschale.*
- a) *Einwirkung auf Hydrosäuren. Ein großer, doppelt tubulierter Ballon wird in der durch Figur 852 erläuterten Weise mit einer Ammoniak- und einer Salzsäureentwicklungsflasche verbunden und oben durch einen seitlich eingeschnittenen Kork lose verschlossen, durch welchen*

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

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

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

Der Salmiak entsteht hier durch direkte Addition der beiden Gase.

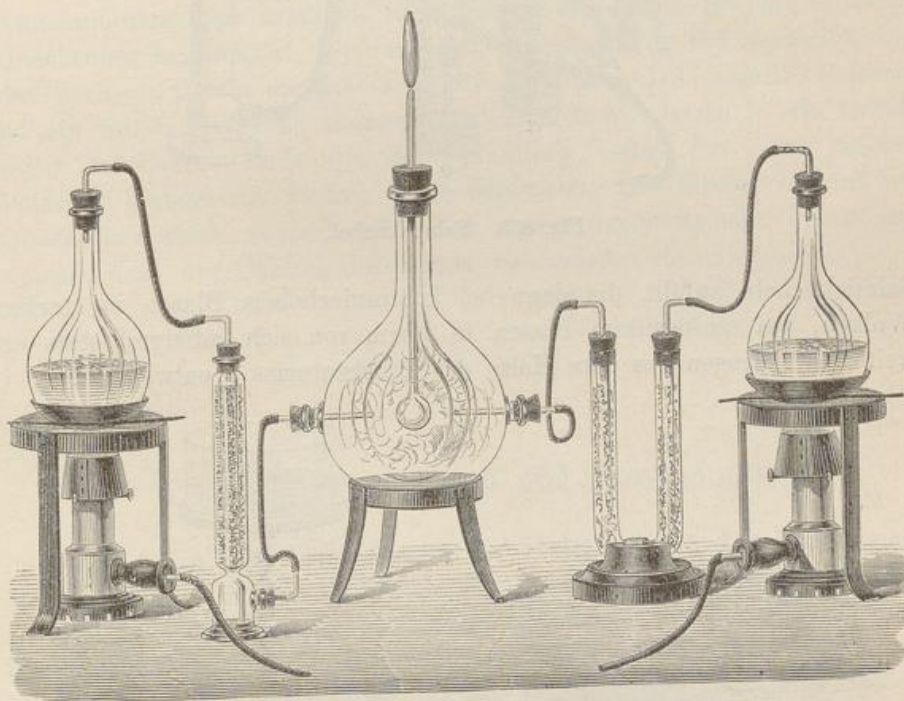


Fig. 852. Einwirkung von Ammoniakgas auf Salzsäuregas.

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

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

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

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

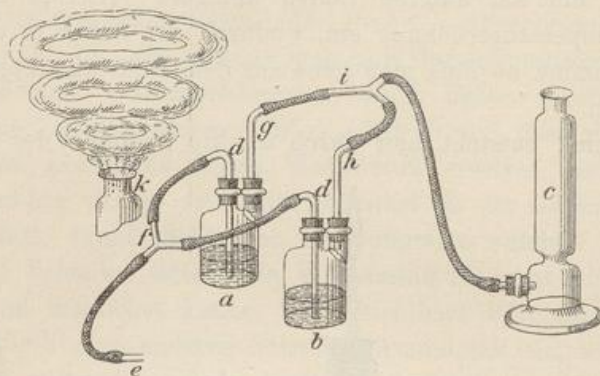


Fig. 853. Salmiaknebel.

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

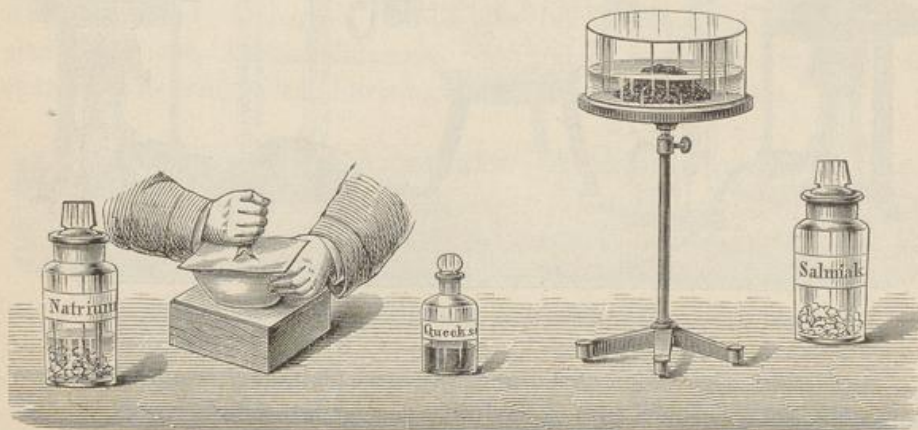


Fig. 854.
Darstellung von Natriumamalgam.

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

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

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

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

II. Phosphorwasserstoff und Phosphonium.

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

§ 250. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

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