universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie

Heumann, Karl

Braunschweig, 1893

Metalloide

urn:nbn:at:at-ubi:2-6665

METALLOIDE.

Sauerstoff.

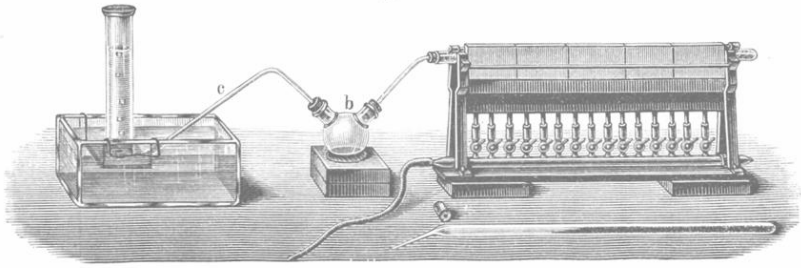
§. 1.

Gewinnungsmethoden.

1. Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd. Die Temperatur, bei welcher dieser Körper in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt, ist eine ziemlich hohe, wodurch häufig das Zerspringen der verwendeten Glasgefässe verursacht wird. Um eine einigermaassen bedeutende Quantität des Gases aus jener Verbindung zu erhalten, verfahre man daher in folgender Weise.

Eine etwa 25 cm lange und 1 cm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase (sogenannte Verbrennungsröhre), welche an einem Ende zu-

Fig. 39.



geschmolzen ist, fülle man zum Theil mit trockenem Quecksilberoxyd, und klopfe die Röhre ihrer ganzen Länge nach auf eine Tischplatte mehrmals auf, so dass sich über dem Quecksilberoxyd ein ununterbrochener Canal bildet. So vorgerichtet verschliesse man die Röhre mit einem gut passenden Stopfen, durch welchen eine Gasleitungsröhre führt, und lege die ganze Vorrichtung so weit in einen Lampenofen, dass der ausserhalb befindliche Stopfen etwa drei Finger breit von demselben entfernt ist (Fig. 39). Die Gasleitungsröhre mündet luftdicht in die Vorlage *b*, die durch Wasser abgekühlt werden kann, wobei dem Sauerstoff der

Austritt durch die andere Tubulatur der Vorlage gestattet ist. Die Erhitzung des Quecksilberoxyds durch die Gasflammen des Ofens geschehe zunächst an dem vorderen Ende der Röhre. Die Röhre *c* führt das Gas in eine pneumatische Wanne; es wird aber erst dann in einem mit Wasser gefüllten und umgestürzten Cylinder aufgesammelt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Apparate durch den entwickelten Sauerstoff verdrängt ist. Man erkennt dies daran, dass ein in die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glimmender Spahn sofort entflammt wird. Das verdampfte Quecksilber gelangt nur zum kleinsten Theile bis in die Vorlage, da der vordere Theil der Röhre wegen des Korkes kalt gehalten werden muss. Man kann aber deshalb die Vorlage doch nicht etwa ganz weglassen, denn sie dient zum Schutze vor einer sehr gefährlichen Explosion, welche leicht eintreten kann, wenn die Gasentwickelung nachlässt und die Röhre sich durch Zufall (z. B. durch Zurückschlagen der Gasflammen des Verbrennungsofens) abkühlt. Es könnte dann Wasser in dieselbe aufsteigen und so die immer noch glühende Röhre zerschmettert werden. Die Vorlage nimmt jedoch etwa zurücksteigendes Wasser auf und lässt es nicht bis zur Röhre gelangen.

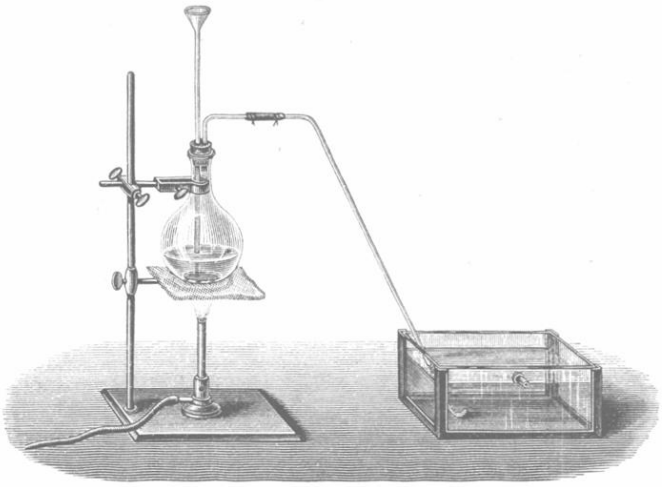
In der Regel begnügt man sich in der Vorlesung damit, die Thatsache zu constatiren, dass das Quecksilberoxyd beim Erhitzen in seine Elemente zerfällt, von welchen das eine ein eigenthümliches Gas ist. Hierfür ist obiges umständliches Verfahren nicht nöthig, man erreicht schon den erwähnten Zweck, wenn man trockenes Quecksilberoxyd in einem Reagenzrohr in der Gasflamme erhitzt und durch die Fähigkeit des entweichenden Gases, einen glimmenden Holzspahn zu heller Entflammung zu bringen, das Freiwerden des Sauerstoffs beweist.

2. Aus Braunstein. Dieses Mineral, welches zum grössten Theile aus Manganhyperoxyd besteht, entlässt beim Glühen einen Theil seines Sauerstoffs und geht in Manganoxyduloxyd über. Indessen bedient man sich dieser Zersetzung in Laboratorien niemals zur Darstellung des Sauerstoffs, weil das erhaltene Gas nicht rein ist und der Braunstein auch nur verhältnissmässig wenig Ausbeute liefert.

Durch Erhitzen des gepulverten Minerals mit concentrirter Schwefelsäure erhält man die Hälfte des im Manganhyperoxyd gebundenen Sauerstoffs, welcher aber ebenfalls (durch Kohlensäure) verunreinigt ist. Man führt diesen Versuch jedoch seiner Beziehung zur Chlorbereitung wegen häufig in Vorlesungen aus und übergiesst zu diesem Zwecke den grob gepulverten Braunstein in einem Glaskolben, Fig. 40, mit so viel englischer Schwefelsäure, dass ein sehr dünner Brei entsteht, rührt tüchtig mit einem Glasstabe um und erhitzt das Gefäss auf einem Drahtnetze über der Gaslampe. — Die Sauerstoffentwickelung beginnt erst reichlich, wenn der Siedepunkt der Schwefelsäure beinahe erreicht ist. Man verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Korke, welcher ausser der zur pneumatischen Wanne führenden Glasröhre noch eine als

Sicherheitsröhre dienende gerade, bis in die Flüssigkeit des Kolbens herabreichende Trichterröhre trägt, deren Zweck darin besteht, bei einer Abnahme der Gasentwickelung und Abkühlung des Kolbens (durch Flackern der Flamme etwa) das Zurücksteigen des Wassers der pneumatischen Wanne zur kochenden Schwefelsäure im Kolben zu verhin-

Fig. 40.



dern. Findet Verminderung des Druckes innerhalb des Gefässes statt, so tritt Luft durch die Trichter- oder Sicherheitsröhre ein und stellt das Gleichgewicht wieder her. Trotzdem ziehe man die Gasleitungsröhre sofort aus dem Wasser, wenn die Entwickelung nachlässt, denn eine Verstopfung der Trichterröhre gehört nicht zu den Unmöglichkeiten.

3. Aus dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Man verfährt wie bei Anwendung von Braunstein. Das gepulverte Salz wird mit englischer Schwefelsäure zu dünnem Brei innig verrührt und in geräumigem Kolben erhitzt. Dieselben Vorsichtsmaassregeln wie bei Braunstein sind auch hier anzuwenden.

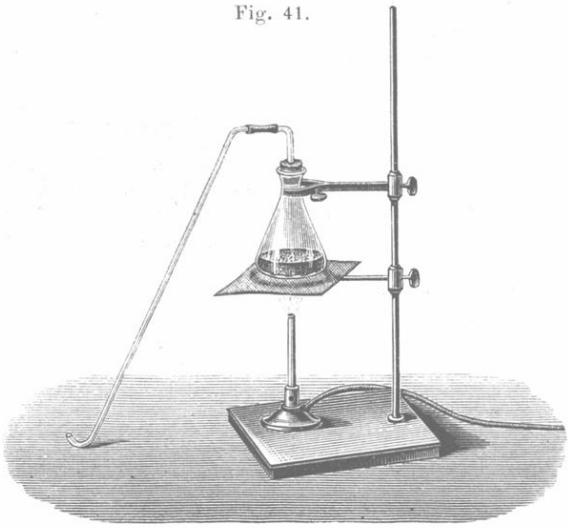
4. Aus chlorsaurem Kalium. Dieses Material wird in Laboratorien ausschliesslich angewandt, wenn es gilt, das zu Experimenten nöthige Sauerstoffgas zu gewinnen.

Das Salz entlässt beim Erhitzen nach und nach seinen sämmtlichen Sauerstoff, während Chlorkalium zurückbleibt. Viel leichter, regelmässiger und bei bedeutend niedrigerer Temperatur erfolgt die Sauerstoffentwickelung, wenn man dem Salze das Pulver eines nicht schmelzenden Körpers beimischt, welcher im Uebrigen an der Zersetzung selbst keinen Antheil

nimmt. Hierzu eignet sich besonders fein gepulverter Braunstein, Kupferoxyd, Eisenoxyd oder auch reiner Sand.

Zur Darstellung des Sauerstoffs mische man das trockene, klein krystallisirte oder gepulverte chlorsaure Kalium ungefähr mit der gleichen Menge trockenen Braunsteinpulvers (dasselbe muss völlig frei von organischen Substanzen, wie Papierstücken, Holzsplitter etc., sein, da sonst gefährliche Explosionen eintreten können), beschicke einen Glaskolben, Fig. 41, etwa 2 bis 3 cm hoch mit dem Gemenge, verschliesse die Oeffnung des Kölbchens mit einem Korke, der die Gasleitungsröhre trägt, und erwärme über dem Drahtnetze anfangs ganz gelinde, allmälig aber stärker, bis die Gasentwickelung eintritt, worauf man die Hitze mässigt und nun einen regelmässigen Strom reinen Sauerstoffs erhält, welcher über Wasser in Flaschen und Cylindern aufgefangen oder in das Gasometer

Fig. 41.



geleitet wird. — Hört die Gasentwickelung auf, so versäume man nicht, die Leitungsröhre aus dem Wasser zu ziehen, damit kein Zurücksteigen desselben in das glühende Kölbchen eintreten kann.

Sehr zu empfehlen sind zu dieser Sauerstoffdarstellung kleine conische Kölbchen (sogenannte Erlenmeyer'sche), weil sie einen grossen, flachen Boden besitzen.

Bei langsamem und vorsichtigem Anwärmen, wobei man am besten die Gasflamme leuchtend macht, und bei sorgfältiger Behandlung nach beendigter Zersetzung kann ein solches Kölbchen meist drei- bis viermal, mitunter noch viel öfter gebraucht werden.

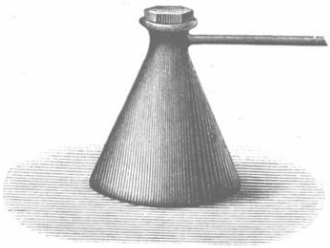
Statt der Kölbchen kann man auch kleine Glasretorten verwenden und braucht dann nicht so sorgfältig die Materialien von Feuchtigkeit zu befreien.

Sollte ein Theil der Beschickung noch unzersetzt sein, so lässt er sich leicht durch Umdrehen des Gefässes und vorsichtiges Beklopfen desselben herausnehmen, während die zersetzte Masse fest angeschmolzen ist und sich nur durch Eingiessen von warmem Wasser allmälig aufweichen und entfernen lässt.

Immerhin ist das Füllen grösserer Gasometer auf die angegebene Weise sehr zeitraubend und das Springen der Kölbchen oder Retorten trotz aller Vorsicht nicht völlig zu vermeiden, darum lohnt es sich ganz ausserordentlich, statt der gläsernen Gefässe metallene zu verwenden. Zu diesem Zwecke hat man unter Anderem eiserne Retorten mit aufzukittendem Helm verwandt. Die nachfolgend beschriebene, sehr zweckmässige Vorrichtung wurde mir von Herrn Professor Quincke in Heidelberg mitgetheilt.

Ein etwa 1 Liter fassendes Gefäss von der Form der Erlenmeyer'schen Glaskolben ist aus starkem Kupferblech gefertigt (hart gelöthet) und nahe an seiner Mündung mit einer angelötheten, etwas weiten Messingröhre versehen (Fig. 42); es wird zur Hälfte mit dem Gemisch aus chlorsaurem Kalium und Braunsteinpulver gefüllt. Da die Erhitzung des metallenen Halses die Anwenduug von Kork- oder Kautschukstopfen nicht gestattet, so ist der Verschluss durch einen aufzuschraubenden, gut passenden Messingdeckel[1]) hergestellt. Das Erhitzen des Gefässes geschieht ohne besondere Vorsichtsmaassregeln über einer dreiflammigen Gaslampe oder einem Gasöfchen, da Wassergehalt des Salzes etc. von keinerlei Nachtheil ist. Der vielleicht denkbare Einwand, dass der kupferne Kolben bald zerstört sein würde, widerlegt sich durch die gegentheilige Erfahrung und durch die Thatsache, dass die Gasentwickelung schon bei verhältnissmässig so niedriger Temperatur stattfindet, dass das Kupfer vom Sauerstoffgas oder dem chlorsauren Kalium nicht wesentlich zu leiden hat.

Fig. 42.



Statt der Metallretorte empfiehlt neuerdings R. Muencke[2]) eine einerseits geschlossene eiserne Röhre zu verwenden und dieselbe nur mit gepulvertem Kaliumchlorat ohne Braunsteinzusatz zu füllen.

A, Fig. 43 (a. f. S.) stellt eine 30 cm lange eiserne Röhre von 40 mm lichtem Durchmesser und 2 mm Wandstärke dar. Am vorderen geschlosse-

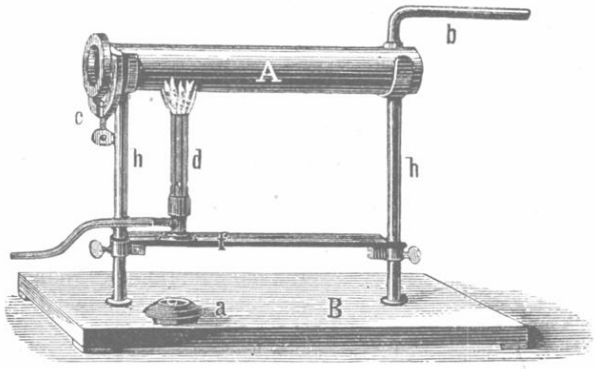
[1]) Der Deckel sollte mit einer vier- oder sechskantigen Erhöhung versehen sein und durch einen Schlüssel fest zugedreht werden können. Das Gewinde muss gut gearbeitet sein, dann ist Dichtung mit Gyps oder Thon ganz überflüssig.

[2]) Der Apparat ist zu beziehen von der Apparatenhandlung Dr. R. Muencke, Berlin N. W.

nen Ende ist die Gasableitungsröhre *b* (8 mm Weite) eingeschraubt, das hintere Röhrenende lässt sich durch Einsetzen der Kapsel *a* mit Hülfe des drehbaren Bügels *c* verschliessen.

Die eiserne Röhre *A* ruht auf zwei Trägern, zwischen welchen sich die Schiene *f* so einstellen lässt, dass die Flammen eines dreifachen

Fig. 43.



Bunsenbrenners dem Eisenrohr genähert oder von ihm entfernt werden können. — Das Rohr wird zur Hälfte mit gepulvertem Kaliumchlorat gefüllt und verschlossen. Hierauf klopft man das Rohr seiner Länge nach auf, so dass sich die Beschickung gleichmässig vertheilt und nur den unteren Raum der Röhre füllt, während oben ein weiter Canal dem Gase den Abzug gestattet. Es ist Sorge zu tragen, dass kein Kaliumchlorat in das Gasableitungsrohr gelangt und dieses verstopft.

Das Erhitzen des Eisenrohrs wird am linken (hinteren) Ende begonnen. Man schiebt allmälig die Heizflamme weiter nach rechts, wenn die Gasentwickelung nachlässt. Dieselbe kann jederzeit unterbrochen und später wieder fortgesetzt werden [1]).

Wirkung des Braunsteins, Eisenoxyds, Bleihyperoxyds etc. auf geschmolzenes chlorsaures Kalium. Die eigenthümliche Wirkung des Eisenoxyds, Braunsteins oder Bleihyperoxyds auf geschmolzenes Kaliumchlorat zeigt man am besten dadurch, dass man ein wenig dieses Salzes in einem Probirröhrchen schmilzt und dann jene trockenen, gepulverten Materialien in geringer Menge einstreut. Aufschäumen, Feuererscheinung, Erglühen durch die ganze Masse und Funkensprühen documentiren die energische Wirkung.

Es sollen manchmal bei der Sauerstoffgewinnung Explosionen vorgekommen sein. Dies ist wohl auf zu starkes Erhitzen bei Anwendung enger Gasleitungsröhren zurückzuführen, welche durch mitgerissene Entwickelungsmischung verstopft wurden.

[1]) Dem Refer. liegen keine Erfahrungen über die Zweckmässigkeit dieses Apparates vor.

Man verwende also besonders bei Anwendung grösserer Chloratmengen weite Gasleitungsröhren (circa 1 cm lichte Weite) und mässige oder entferne die Heizflamme, sobald die Gasentwickelung zu stürmisch wird.

Gewinnung von Sauerstoff auf nassem Wege.

Handelt es sich nicht darum, grosse Sauerstoffmengen zu gewinnen, um damit Gasometer oder zahlreiche Cylinder und Flaschen zu füllen, so ist es sehr bequem, den Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd und Braunstein oder Kaliumpermanganat abzuscheiden. Als Entwickelungsapparat dient eine zweihalsige Flasche, welche durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerte, concentrirte Permanganatlösung enthält. Durch den einen Stopfen reicht die Röhre eines langen Scheidetrichters, durch welchen man Wasserstoffsuperoxyd langsam zutropfen lässt; der andere Stopfen trägt die Gasableitungsröhre. Unter lebhaftem Aufschäumen entwickelt sich doppelt so viel Sauerstoff, als das zutretende Wasserstoffsuperoxyd allein abgeben kann, um in Wasser überzugehen. Schliesslich wird die Permanganatlösung entfärbt; es bildet sich Manganoxydulsulfat.

Statt des Permanganats können auch Chlorkalk oder Braunstein mit Wasser angerührt verwendet werden.

Das käuflich billig zu habende „Wasserstoffsuperoxyd" enthält meist circa 3 Proc. H_2O_2, giebt allein also etwa sein 10 faches Volumen an Sauerstoff, mit Permanganat, Braunstein etc. sein 20 faches Volumen.

Neumann empfahl, den Kipp'schen Apparat zu benutzen und denselben mit einem zu Würfeln geformten Gemisch aus 2 Thln. Baryumsuperoxyd, 1 Thl. Braunsteinpulver und 1 Thl. Gyps zu beschicken. Als Entwickelungsflüssigkeit dient verdünnte Salzsäure von 1,12 specif. Gew. Dem entweichenden Sauerstoff ist etwas Chlor beigemengt, weshalb das Gas mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen zu passiren hat.

§. 2.

Verbrennungsversuche.

a) Qualitative.

1. Ein glimmender Holzspan entflammt sich in reinem Sauerstoff von selbst und brennt mit lebhaftem Glanze.

Man entzünde ein sogenanntes Lampenhölzchen, wie man solche in Streichholzfabriken leicht erhalten kann, blase die Flamme aus, so dass noch ein glühender Punkt bleibt, und tauche das Hölzchen in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche. Der Versuch lässt sich mehrmals wiederholen, bis der meiste Sauerstoff verbraucht ist.

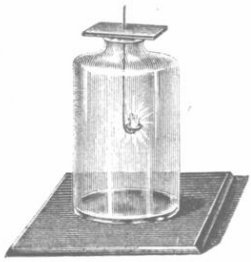
2. Glühende Kohle verbrennt im Sauerstoff mit lebhaftem Lichte. Man befestige ein bleistiftdickes, einige Centimeter langes Stäbchen aus Holzkohle mittelst Bindedraht an einem etwas dicken Eisendraht, erhitze entweder die Spitze der Kohle zum Glühen oder befestige an ihrem unteren Ende ein schmales Zunderstreifchen, welches man entzündet, und tauche die ganze Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte, etwas grosse (1 bis 2 Liter fassende) weisse Glasflasche. Nach erfolgter Verbrennung giesst man etwas klares Kalkwasser in die Flasche, welches beim Umschütteln in Folge der Abscheidung von kohlensaurem Calcium getrübt wird.

3. Verbrennung von Schwefel. Man schneide 1 bis 2 cm breite und etwa 5 cm lange Stücke von sogenannten Schwefelspähnen, welche aus Zeug- oder Papierstreifen bestehen, die durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel mit diesem überzogen sind und in den Materialwaarenhandlungen zum Ausschwefeln der Fässer stets vorräthig gehalten werden. Die geschnittenen Streifchen befestige man an nicht zu dünne Drähte und tauche sie nach erfolgter Entzündung des Schwefels in etwas grosse (circa 2 Liter haltende) mit Sauerstoff gefüllte weisse Glasflaschen, deren Boden noch mit etwas Wasser bedeckt ist. Die Verbrennung erfolgt mit glänzendem Lichte.

Es ist zweckmässig, den Draht oben in einer Korkscheibe zu befestigen, welche sich auf die Mündung der Flasche legt und die Verbrennungsgase etwas in derselben zurückhält, ohne einen luftdichten Verschluss zu bewirken. Wo möglich nimmt man den Versuch im Abzugskasten vor.

Statt eines Schwefelspahnes kann man auch ein Schwefelstückchen in reinem Sauerstoff verbrennen, indem man jenes in einem langstieligen Eisenlöffelchen entzündet und in die mit Gas gefüllte Flasche taucht (Fig. 44).

Fig. 44.



Das Verbrennungsproduct, das Schwefligsäureanhydrid, ist dadurch zu charakterisiren, dass ein feuchter Streifen blauen Lackmuspapiers in die mit den Dämpfen des verbrannten Schwefels gefüllte Flasche getaucht, zuerst roth, dann aber bald vollständig gebleicht wird.

4. Verbrennung des Phosphors. Hierzu ist vor Allem eine recht geräumige (2 bis 3 Liter fassende), mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche nöthig. Ein kleines Streifchen Zunder und ein erbsengrosses Stückchen mit Fliesspapier gut abgetrockneten Phosphors legt man in ein kleines Löffelchen von Eisen, dessen langer Stiel nach oben gebogen ist, bringt den etwas herausragenden Zunder zum Glühen und taucht das Löffelchen in die mit Sauerstoff gefüllte Flasche. — Alsbald fängt der Phosphor Feuer und brennt mit strahlendem Lichte, welches durch die dichten Dämpfe des Phosphorsäureanhydrids sehr bald verhüllt wird, wenn eine kleine Flasche gewählt war; ausserdem sind solche auch viel mehr dem Zerspringen in Folge der bedeutenden Hitze ausgesetzt, wie grössere.

Das Entzünden des Phosphors vor dem Eintauchen in die Sauerstoffflasche ist nicht anzurathen, weil leicht ein Theil von ihm wegspritzt, sowie er in die Flasche gesenkt wird; ebenso ist es weniger sicher, die Entzündung des schon in dem Sauerstoff befindlichen Phosphors durch Berührung mit einem heissen Drahte vorzunehmen, denn es bleibt leicht an letzterem ein Theil des brennenden Phosphors hängen. Das oben angegebene Verfahren gestattet dagegen, den Versuch mit grösster Sicherheit und Ruhe auszuführen.

Die durch die Verbrennung enstandenen Dämpfe und ebenso das Wasser, welches nach beendigtem Versuche in die Flasche gegossen und umgeschüttelt wurde, röthen blaues Lackmuspapier.

Die Verbrennung des Phosphors im reinen Sauerstoffgas lässt sich auch in folgender Weise ausführen, welche gleichzeitig darthut, dass reines Sauerstoffgas bei seiner chemischen Vereinigung mit Phosphor völlig seinen luftförmigen Zustand aufgiebt und in eine starre Verbindung übergeht.

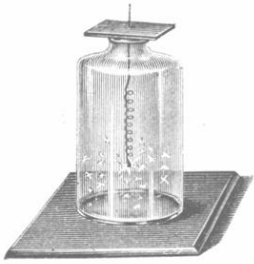
Ein etwa 25 cm langer und 2,5 cm weiter, einerseits zugeschmolzener Glascylinder wird mit Quecksilber gefüllt, mit Lederscheibchen und Glasplatte verschlossen und umgekehrt in die Quecksilberwanne getaucht. Nun nimmt man vorsichtig Leder und Glasplatte weg, so dass keine Luftblase in den Cylinder gelangt und befestigt letzteren mit einer Klammer.

Zur Ausführung des Versuches lässt man ein erbsengrosses, durch Fliesspapier wohl abgetrocknetes Phosphorstückchen in dem Cylinder aufsteigen und erwärmt den obersten Theil desselben von aussen gelinde durch eine Gaslampe, bis der Phosphor geschmolzen ist. Das zu verwendende Sauerstoffgas muss luftfrei sein, weshalb man es nicht einem Gasometer entnimmt, sondern einem Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden constanten Sauerstoffentwickelungsapparat (s. S. 69). Man lässt einige Sauerstoffgasblasen in dem Cylinder aufsteigen, zieht aber sofort die Gasleitungsröhre wieder unter dem Cylinder weg, damit nicht zu viel Sauerstoff auf einmal in denselben eintritt. Augenblicklich findet intensive Verbrennung des Phosphors statt, das übrige Gas dehnt sich einen Augenblick durch die Hitze stark aus, wird aber alsbald vollständig verbrannt, so dass das Quecksilber wiederum bis zur Kuppe des Cylinders steigt. Nochmals führt man das Gasentwickelungsrohr unter den Cylinder und das jetzt aufsteigende Sauerstoffgas wird erneute Verbrennungserscheinung hervorrufen und völlig in das starre Verbrennungsproduct übergehen. — Letzteres, das Phosphorsäureanhydrid, lässt sich als weisser Beschlag jedoch nicht in reinem Zustande beobachten, weil der erhitzte Phosphor mit dem Quecksilber eine schwärzliche Verbindung bildet, welche sammt dem entstandenen rothen Phosphor die Glaswand beschmutzt.

Die Verbrennung des Phosphors unter Wasser, eine Abänderung des vorigen Versuches, ist bei Phosphor beschrieben.

5. Verbrennung des Eisens. Ausgeglühter Eisendraht wird spiralförmig auf einen runden Bleistift aufgewunden, letzterer herausgezogen und an dem einen Ende des Drahtes ein kleines Stückchen Zunder befestigt, das andere aber in eine Korkscheibe eingebohrt. Ist der Zunder entzündet, so taucht man den Draht in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche (Fig. 45), in welcher sich (wie bei 3) etwas (3 bis 4 cm hoch) Wasser befindet. Bei der von lebhaftem Funkensprühen begleiteten, äusserst glänzenden Verbrennung des Eisens fallen Tropfen des geschmolzenen Oxyds auf den Boden der Flasche und schmelzen sich in diesen ein, selbst wenn er mit Wasser bedeckt ist. Hat man letzteres unterlassen, so springt die Flasche in der Regel.

Fig. 45.



Statt des Drahtes kann man zweckmässig auch dünne Uhrfedern verwenden und hat dabei nicht nöthig, sie spiralförmig aufzuwinden; man glühe sie aus, biege sie gerade und befestige an ihrem unteren Ende ein kleines Zunderstück.

Um das Springen des Gefässes möglichst zu vermeiden, ist es zweckmässig, einen recht weitbauchigen Kolben zu verwenden und nachdem derselbe mit Sauerstoffgas gefüllt ist, staubfreien Sand hineinzuschütten, so dass der Boden des Kolbens damit bedeckt ist. Eine lange, durch Glühen biegsam gemachte Uhrfeder schiebt man so weit durch eine Korkscheibe hindurch, dass das untere mit Zunder versehene Ende der Feder sich etwas tiefer als in der Mitte des Kolbens befindet, wenn die Korkscheibe auf dem Halse desselben aufliegt. Bei der Ausführung des Versuches drückt man das über der Korkscheibe herausragende Stück der Uhrfeder in dem Maasse herunter, als die Feder im Kolben durch das Abbrennen kürzer wird.

Man hüte sich besonders bei diesem, aber auch bei den übrigen Verbrennungsversuchen, unnöthig grosse Zunderstückchen zu verwenden, welche nicht nur viel Sauerstoff zu ihrer Verbrennung bedürfen, sondern auch das übrige Gas sehr durch ihre Verbrennungsproducte verunreinigen (verdünnen), ehe noch die beabsichtigte Oxydationserscheinung der Kohle, des Eisens u. s. w. eingetreten ist.

b) Quantitative Verbrennungsversuche.

1. Gewichtszunahme bei Verbrennung des Eisens. a) Auf die eine Schale einer noch für Centigramme empfindlichen Wage lege man drei kleine Holzklötzchen und stelle auf diese ein Becherglas, von welchem der Boden abgesprengt ist. In dasselbe hinein wird ein kleiner (etwa 10 cm langer) Hufeisenmagnet gehängt, welcher mittelst eines Drahtes oben am Ende des Wagebalkens befestigt ist. Der Magnet ist nun mit

feinem Eisenpulver (*Ferrum alkoholisatum*, gewöhnliche Feilspäne können nicht verwendet werden) zu beladen, so viel er nur tragen kann, worauf man die so belastete Wage ins Gleichgewicht bringt. — Eine zur offenen Spitze ausgezogene Glasröhre wird durch einen Kautschukschlauch mit der Gasleitung verbunden und das ausströmende Gas entzündet. Mit diesem kleinen Flämmchen bestreicht man nun vorsichtig, ohne die Wage ins Schwanken zu bringen, von oben her das am Magneten hängende Eisenpulver, welches alsbald Feuer fängt und nun von selbst, ohne dass weitere Erhitzung nöthig wäre, fortfährt zu verglimmen, bis es grösstentheils zu Oxyduloxyd geworden ist. In Folge der Gewichtsvermehrung durch die Aufnahme des Sauerstoffs sinkt die Wagschale fast augenblicklich und nimmt in 2 bis 3 Minuten ihre tiefste Stellung ein.

b) Etwas Eisenpulver (*ferrum reductum*) wird auf einem Platindeckel tarirt, dann über der Gasflamme geglüht und nach dem Erkalten wieder auf die Wage gebracht.

2. Verbrennung von Magnesium. Soll statt des Eisens Magnesium verbrannt werden, so muss man dafür sorgen, dass die gebildete Magnesia nicht wegfliegt.

Nach A. W. Hofmann[1]) lässt man die Verbrennung in einem geschlossenen Zweiliterballon stattfinden. Der Stopfen desselben trägt einen bis zur Mitte des Kolbens herabreichenden Kupferdraht, an dessen unterem Ende sich eine 0,3 bis 0,5 g wiegende Spirale aus Magnesiumdraht oder -band befindet.

Auf den Boden des Ballons schüttet man etwas Sand, setzt den Stopfen mit den Drähten auf und tarirt das Ganze auf einer empfindlichen Wage.

Zur Ausführung des Versuches zündet man das untere Ende der Magnesiumspirale dicht über der Kolbenmündung an, senkt den Draht ein und verstopft den Kolben.

Nach beendeter Verbrennung wartet man noch ein paar Augenblicke, bis etwas Abkühlung eingetreten ist, und lüftet dann den Stopfen. Die Wage wird einen deutlichen Ausschlag geben, obwohl beim Anzünden des Magnesiums etwas Magnesiarauch entwich.

Durch Anwendung elektrischer Zündung kann dieser Verlust vermieden werden; der Apparat wird natürlich complicirter (s. d. Citat).

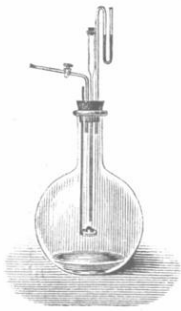
3. Verbrennung von Phosphor. Zur Demonstration der Gewichtszunahme beim Verbrennen des Phosphors beschrieb A. W. Hofmann[2]) folgenden Apparat. Der Kautschukstopfen eines zwei Liter fassenden Kolbens, Fig. 46 (a. f. S.) trägt einen Kupferdraht, welcher unten in einen kleinen Löffel endigt; ferner ist im Stopfen noch ein mit Quecksilber gefülltes Manometerrohr, eine mit Hahn versehene Luft-

[1]) Berl. Ber. 15, 2658. — [2]) Ibid.

einlassröhre und eine verticale, oben zugestopfte Glasröhre befestigt, deren unteres Ende unmittelbar über dem Löffel endigt.

Der Boden des Kolbens wird mit trockenem Eisenoxyd bedeckt, in den Löffel kommt etwas Asbest und darauf ein Stückchen trockener Phosphor im Gewicht von etwa 0,5 g. Ein kleines Stück dicker Kupferdraht, welches leicht durch das senkrechte Glasrohr in den Löffel herabgeworfen werden kann, legt man neben den fertig vorgerichteten Apparat auf die Wage und bringt diese ins Gleichgewicht.

Fig. 46.



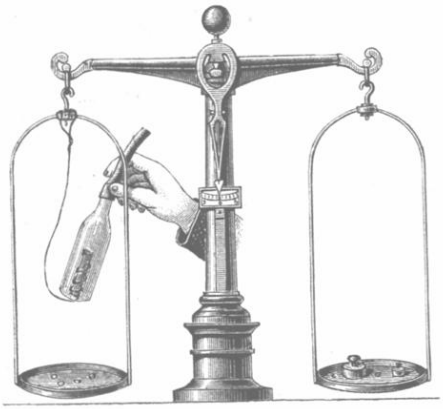
Zur Ausführung des Versuches schliesst man den Lufteinlasshahn, erhitzt das mit der Zange gefasste Drahtstück in der Gasflamme und lässt es dann durch die Verticalröhre auf den im Löffel befindlichen Phosphor fallen, worauf die Röhre wieder zu verstopfen ist. Der Phosphor verbrennt so in einem abgeschlossenen Luftvolum, wobei sich in Folge der Wärme nur im Anfang ein Ueberdruck am Manometer zeigt. Die Verbrennung geht ruhig von statten und die Kolbenwand bedeckt sich mit etwas weissem Anflug von Phosphorpentoxyd. Man lässt nun erkalten. Das Gewicht des Ballons hat sich natürlich nicht geändert. Oeffnet man aber nun den Hahn der Lufteinlassröhre, so strömt so viel Luft ein, als Sauerstoff absorbirt worden war (etwa 0,4 bis 0,5 g) und die Wagschale sinkt bedeutend.

4. Gewichtsänderung bei abwechselnder Oxydation und Reduction. Poröse, aber hinlänglich feste Kupferoxydcylinder von etwa 1 cm Durchmesser und 3 cm Länge lassen sich leicht darstellen durch Formen eines dicken Teiges aus Kupferoxyd und Gummilösung. Nach gutem Austrocknen reducirt man einen solchen Cylinder, indem man ihn in eine Verbrennungsröhre legt, durch diese Wasserstoffgas leitet und im Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt. Nach der Reduction lässt man den Cylinder im Wasserstoffstrom oder in der verkorkten Röhre erkalten, damit er sich nicht an der Luft oxydirt. Mittelst eines starken Kupferdrahtes wird er hierauf an das Ende des Wagebalkens einer noch Centigramme zeigenden Standwage vertical aufwärts befestigt und diese nun ins Gleichgewicht gebracht. Auch eine kleine Hornschalenwage ist sehr gut verwendbar, nur muss die eine Schale entfernt und statt ihrer der Cylinder aufgehängt werden, was den Versuch insofern etwas unsicherer macht, als das Abspringen kleiner Stückchen der Kupfermasse nicht zu den Unmöglichkeiten gehört.

Den Cylinder erhitzt man alsdann in der Flamme eines dreifachen Gasbrenners zum Glühen und vertauscht nun rasch die Lampe mit einem Sauerstoffgasstrom, welcher aus einer trichterartigen Röhre austritt, Fig. 47. Der Kupfercylinder erglüht sofort durch und durch, bis er zum

grössten Theil in Kupferoxyd verwandelt ist, wobei sich sein Gewicht bedeutend vermehrt und die Wagschale in wenigen Augenblicken sinkt.

Fig. 47.

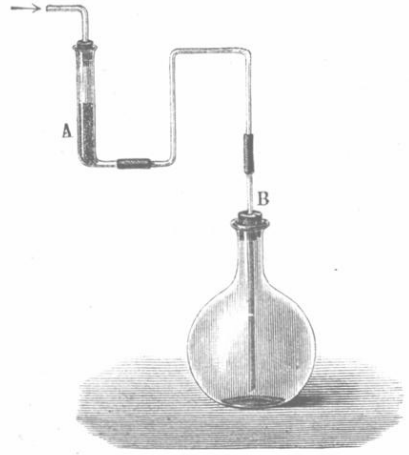


Hierauf entfernt man die Sauerstoffatmosphäre und schiebt einen Trichter, aus welchem Wasserstoff austritt, über den Cylinder. Letzterer erglüht von Neuem, aber schwächer, und nimmt rasch an Gewicht ab, wobei er wieder die rothe Kupferfarbe erhält.

Dieser Versuch lässt sich mit dem nämlichen Kupfercylinder sehr oft wiederholen, bis letzterer schliesslich bröckelig wird.

5. Gewichtszunahme der Luft bei Bildung gasförmiger Oxyde. Nach J. Volhard (Privatmittheilung) lässt sich der historisch wichtige Nachweis, dass bei der Verbrennung von Kohle etc. das Gewicht der Luft zunimmt, während das der Kohle abnimmt, in folgender einfacher Art führen.

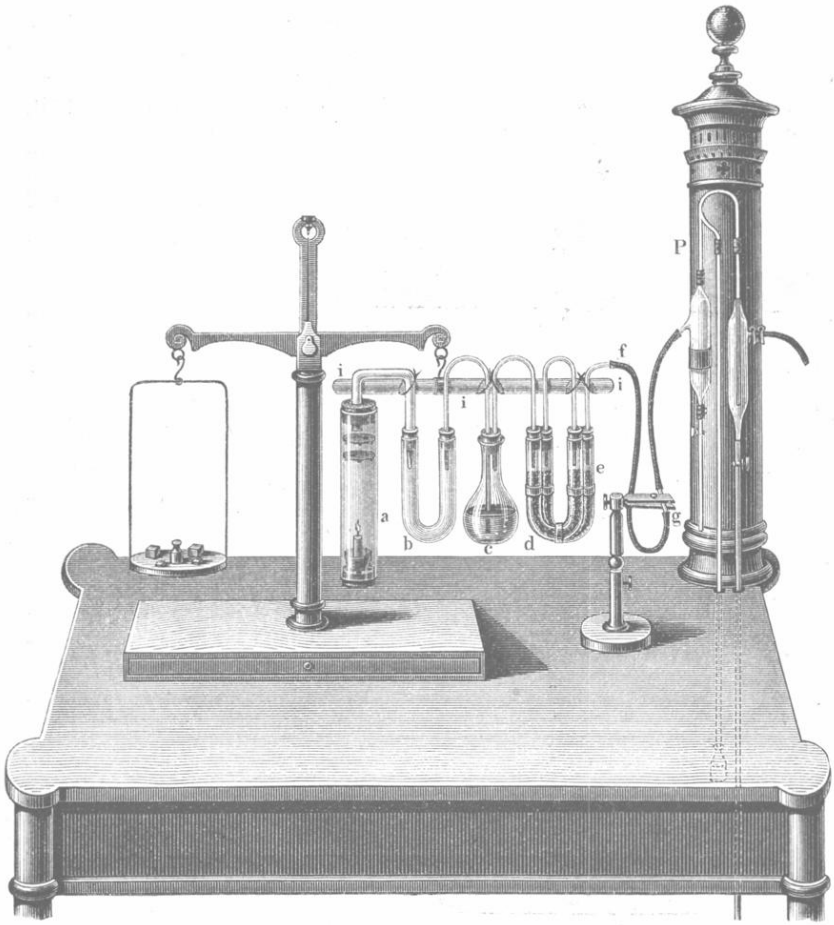
Fig. 48.



Der Apparat besteht aus einem Stück schwer schmelzbaren Verbrennungsrohres *A*, welches mit schrotgrossen Holzkohlenstückchen gefüllt ist, und einerseits mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer, andererseits mit einer 3 Liter fassenden Flasche in Verbindung steht. Der Stopfen, welcher die Flasche verschliesst, muss lose aufsitzen oder einen seitlichen Canal haben, damit die überflüssigen Gase entweichen können. Den zunächst durch Luftverdrängung mit Sauerstoff gefüllten Kolben sammt Stopfen und Röhre *B* tarirt man auf der Wage, fügt dann den Verbindungsschlauch an, leitet langsam Sauerstoff ein und erhitzt die Holzkohle mit einer Bunsen'schen Flamme von der Seite, bis sie zu glühen beginnt. Man lässt einige Zeit brennen, doch nicht zu stark (Regulirung des Sauerstoffzutrittes) und setzt endlich den Kolben wieder auf die Wage.

6. Gewichtszunahme beim Verbrennen einer Kerze. (Nach Kolbe.) An einer empfindlichen Wage, Fig. 49, ist die eine Schale zu entfernen und statt ihrer mittelst eines Drahthakens ein Glasstab *i i* horizontal aufzuhängen, an welchem die verschiedenen Theile des Apparates befestigt werden; zunächst ein 4 bis 5 cm weiter verticaler

Fig. 49.



Glascylinder *a*, dessen untere Oeffnung durch einen Kork geschlossen ist, der auf seiner Mitte im Inneren des Cylinders eine etwa 7 cm hohe Wachskerze trägt. Der Kork ist vielfach durchbohrt, um der Luft während der Verbrennung genügenden Zutritt zu gestatten, und trägt eine den Fuss der Wachskerze umgebende, etwas aufwärts gebogene Lichtmanschette von Stanniol, welche den Zweck hat, das herabträufelnde Wachs aufzunehmen.

In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Gummistopfens ein gebogenes Glasrohr eingesetzt, welches andererseits mit der U-förmigen Röhre *b* auf ähnliche Weise in Verbindung steht. Unterhalb des Gummistopfens sind zum Schutze desselben vor den heissen Flammengasen zwei durchbohrte kreisförmige Platinbleche federnd oder an feinen, in den Kork geklemmten Platindrähten hängend so in den Cylinder eingefügt, dass die 1 bis 2 cm Durchmesser haltende Oeffnung des oberen Bleches sich nicht direct über dem Loche des unteren befindet. Die Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Wassers bestimmt; von ihr führt eine gebogene Glasröhre weiter in das klares Kalkwasser enthaltende Kölbchen *c*. Die hier nicht absorbirte Kohlensäure geht mit der überschüssigen Luft und dem Stickstoff durch zwei U-Röhren (*d* und *e*), welche mit frischem, möglichst grobkörnigem und staubfreiem (resp. rasch abgesiebtem) Natronkalk gefüllt sind; ein wenig aufgelegte Watte verhindert, dass Theilchen des Kalkes in die Glasröhren gelangen.

Die Mündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen Gummischlauch mit der Saugröhre einer Wasserluftpumpe verbunden, aber in der Weise an dem eingeschalteten Glasröhrchen bei *g* von einer Klammer festgehalten, dass nur das Stück *fg* des Schlauches die Wage belastet.

Wenn sämmtliche Theile des Apparates verbunden resp. durch Drähte an dem horizontalen Stabe *ii* aufgehängt sind, bringt man die Wage, welche bei dieser Belastung noch 1 dg anzeigen muss, ins Gleichgewicht, setzt die Wasserluftpumpe in Thätigkeit und zündet die sammt dem Korke herausgenommene Kerze an, welche dann rasch wieder in den Cylinder einzusetzen ist.

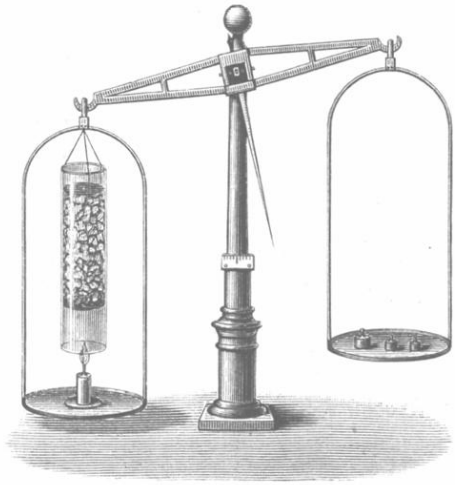
In Röhre *b* verdichtet sich das gebildete Wasser zu Tröpfchen, das Kalkwasser wird in Folge der Kohlensäureabsorption getrübt, und der den Apparat tragende Wagebalken sinkt allmälig immer tiefer, bis er nach $^1/_4$ Stunde gewöhnlich so weit herabgegangen ist, dass der Cylinder am Fussgestell der Wage aufstösst. Bereits nach 5 Minuten zeigt sich sehr deutlicher Ausschlag.

Wenn eine Wasserluftpumpe nicht zur Disposition steht, so lässt sich der Versuch auch mit Hülfe eines gewöhnlichen Aspirators ausführen, nur darf alsdann wegen des geringeren Luftzuges die Reibung in den mit Natronkalk beschickten Röhren keine zu grosse sein, weil sonst die Kerze russt und nach kurzer Zeit erlischt. Man wähle daher die genannten Röhren ziemlich weit (1,5 bis 2 cm Durchmesser), fülle sie nicht zu fest und vermeide es besonders, pulverförmigen Kalk in dieselben gelangen zu lassen.

Die Kerzenflamme producirt so viel Kohlensäure, dass die Füllung der U-Röhren nicht gut zum zweiten Male benutzt werden kann; dieselbe ist also für jeden Versuch zu erneuern.

Bedeutend einfacher lässt sich die Gewichtszunahme einer Kerze auf folgende, von Vict. Meyer[1]) angegebene Weise ausführen, nur wird das Auftreten von Kohlensäure dabei nicht nachgewiesen.

Fig. 50.



Auf die eine Schale einer guten Wage stellt man die noch nicht entzündete Kerze und hängt darüber in der in Fig. 50 angegebenen Höhe an Drähten einen gewöhnlichen Argand - Gaslampencylinder, welcher wenigstens zu $^2/_3$ mit nussgrossen Stücken frisch zerschlagenen Aetznatrons gefüllt ist. Als Unterlage für dasselbe dient ein sehr grobmaschiges Drahtnetz, von welchem man ein kreisrundes Stück an drei Drähten im Cylinder aufgehängt hat. Die oberen Enden dieser Drähte reichen oben aus dem Cylinder heraus und werden hier hakenförmig umgebogen. Für das Gelingen des Versuches ist besonders wichtig, dass das Drahtnetz sich mindestens 5 cm über der Flammenspitze befindet und nahezu federkielweite Maschen hat, da es sich sonst alsbald durch geschmolzenes Natron verstopft, welches auf die Kerze herabtropft und diese auslöscht. Vor der Vorlesung bringt man die Wage nur annähernd ins Gleichgewicht; unmittelbar vor Ausführung des Versuches stellt man mit Hülfe einiger feiner Schrotkörner scharf ein und entzündet die Kerze, ohne durch Anstossen an den Cylinder die Wage ins Schwanken zu bringen. Schon nach 2 Minuten wird die Schale mit der Kerze so tief gesunken sein, wie es die Zeichnung angiebt. Ist ein solch augenfälliger Ausschlag erreicht, so blase man die Kerze aus, da das Natron später schmelzen könnte, wodurch ein Verstopfen des Drahtnetzes herbeigeführt würde, was ein Wiederaufsteigen der Wagschale zur Folge hat.

Da das Aetznatron auch aus der Luft etwas Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, so kann man, um diesem etwa dem Versuch gemachten Einwurf zu begegnen, auf die andere Seite der Wage ebenfalls einen mit Natron gefüllten Cylinder hängen.

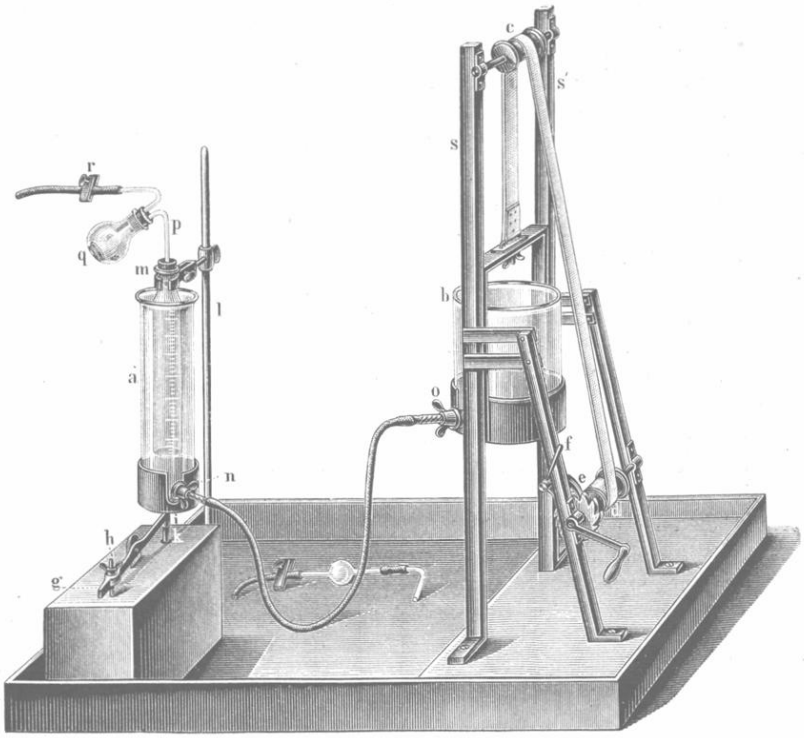
7. Verbrennung von Arsen etc. und Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Verbrennungsproductes.

[1]) Berl. Ber. 9, 1667.

Die Verbrennung einer abgewogenen Menge Arsen in reinem Sauerstoffgas kann unter Abmessung des verbrauchten Gasvolumens mit folgendem von Bunsen sinnreich construirtem und leicht zu behandelndem Apparate so präcis ausgeführt werden, dass sich die Formel des Verbrennungsproductes bis auf einige Zehntel Procent genau aus diesem Vorlesungsversuche berechnen lässt.

Die Idee, welche dem Apparate zu Grunde liegt, ist folgende. Eine kleine, genau abgewogene Menge Arsen befindet sich in einem Kölbchen *q* (Fig. 51), welches, sowie ein Theil der mit ihm in Verbindung

Fig. 51.



stehenden graduirten Glasröhre *m* mit Sauerstoffgas gefüllt ist, dessen Menge nicht bekannt zu sein braucht. Die Höhe des die Röhre *m* unten abschliessenden Wasser- oder Quecksilberspiegels wird an der Theilung abgelesen; durch Erhitzen des zu verbrennenden Körpers veranlasst man dessen Entzündung und notirt nach beendigter Verbrennung die Höhe des Flüssigkeitsspiegels. Aus der Volumverminderung berechnet sich leicht die Gewichtsmenge des verbrauchten Sauerstoffs und die Zusammensetzung des Verbrennungsproductes.

Der Apparat[1]) besteht aus einem oben offenen Glascylinder *a*, dessen dicht am Boden befindliche seitliche Oeffnung *n* durch einen Kautschukschlauch mit einem ebenfalls seitlich nahe am Boden durchbohrten Glasgefässe *b* in Verbindung steht. Begreiflicherweise muss das in *b* eingegossene Quecksilber oder Wasser so lange nach *a* hinüberfliessen, bis das Niveau in beiden Gefässen gleich hoch steht. Um die Flüssigkeitshöhe in *a* beliebig verändern zu können, ruht das Gefäss *b* auf einem zwischen zwei verticalen, eisernen Stangen beweglichen Rahmen, der mit Hülfe eines über die Rolle *c* gehenden und sich beim Drehen der Kurbel *d* aufwindenden starken Leinwandbandes heraufgezogen oder herabgelassen werden kann. Eine Sperrfeder, *e*, greift in ein kleines Zahnrad ein, das auf der Kurbelachse sitzt, und verhindert so das Zurückdrehen derselben. Durch einen Druck auf den Sperrfedergriff *f* löst sich die Feder aus und der Rahmen, sammt dem Gefässe *b*, sinkt so lange herab, bis er unten ankommt oder bis das Zahnrad von Neuem durch Loslassen des Sperrfedergriffes arretirt wird. Durch Drehen der Kurbel lässt sich also in Folge des Auf- und Absteigens von *b* der Flüssigkeitsstand in *a* leicht reguliren; zur feineren Einstellung bedient man sich aber der Hebelvorrichtung *ghi*. Der Cylinder *a* steht lose in einer Kappe aus Eisenblech, welche durch einen Eisenstift, der sich in der kleinen, in den Holzklotz eingelassenen Metallröhre *k* auf und ab bewegen kann, sicher geführt wird. Die Blechkappe ruht auf dem längeren Arme eines um die Achse *h* drehbaren Hebels, dessen anderes Ende durchbohrt ist und mit Hülfe der Flügelschraube *g* auf- und niedergeschraubt werden kann. Wenn *g* herabgeschraubt wird, hebt sich natürlich der ganze Cylinder *a* und der Flüssigkeitsstand sinkt daher in demselben, während die absolute Höhe des Niveaus fast die nämliche bleibt, vorausgesetzt, dass die Stellung von *b* nicht verändert wurde.

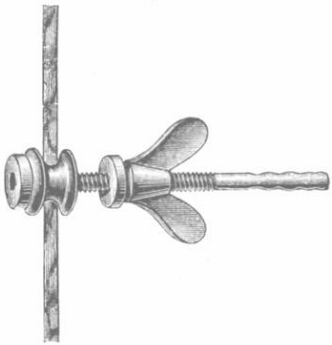
Von der Klammer eines Stativs *l* getragen, ragt die in Cubikcentimeter eingetheilte, beiderseits offene Glasröhre *m* in den Cylinder hinein; ihre Stellung wird während des ganzen Versuches nicht geändert. Das obere Ende dieser Röhre ist durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen, welcher die gebogene Glasröhre *p* trägt, die entweder mit einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase (durch ein kurzes Schlauchstück) verbunden wird, oder — je nach Art der zu verbrennenden Substanz (s. unten) — durch einen Kautschukstopfen in das Innere eines kleinen Kölbchens *q* geschoben wird, welches zur Aufnahme der Substanz bestimmt ist. Der Stopfen dieses Kölbchens hat noch eine zweite Bohrung, durch welche eine gebogene Glasröhre das zur Verbrennung nöthige Sauerstoffgas aus einem Gasometer zuführt. Ueber die Glasröhre ist ein

[1]) Die Dimensionen der wichtigeren Theile des von Desaga in Heidelberg angefertigten Apparates sind die folgenden: Messröhre *m* Länge 27 cm, lichte Weite 3 cm; Cylinder *a* Länge 34 cm; Gefäss *b* Höhe 14 cm, Weite 8,5 cm; Höhe der beiden Eisenstangen *s* und s^1 75 cm; Entfernung von einander 13,5 cm; Länge des den Apparat enthaltenden Holzkastens 70 cm, Breite 33 cm.

Stück Kautschukschlauch geschoben, der mit Hülfe des Schraubquetschhahnes *r* geschlossen werden kann.

Diejenigen Theile des Apparates, welche mit der das Gas absperrenden Flüssigkeit in Berührung kommen, sind sämmtlich aus Glas, Eisen oder Kautschuk gefertigt und also für Quecksilber unangreifbar; die Verschlüsse der beiden Tubulaturen *n* und *o* der communicirenden Gefässe sollen eventuell starkem Quecksilberdruck widerstehen und sind daher in besonderer Weise hergestellt (Fig. 52).

Fig. 52.



Die Glaswand ist an dieser Stelle einfach durchbohrt, und eine eiserne Röhre, mit dickem Kautschukschlauche umgeben, schliesst die Oeffnung. Im Inneren des Gefässes trägt die Röhre eine durchbohrte eiserne Scheibe, welche sich fest an den Kautschuk anlegt; letzterer wird mit Hülfe dieser Scheibe nun stark an die Glaswand angepresst, wenn man die Röhre nach aussen zu ziehen strebt. Dies wird durch eine Flügelschraube bewirkt, welche sich auf dem nach aussen vorragenden Ende der hier mit Gewinde versehenen Röhre hin- und herschieben lässt. Auch diese Flügelschraube drückt mit Hülfe eines eisernen Ringes das äussere ausgebreitete Ende des Kautschukschlauches fest wider die äussere Glasfläche, so dass die Oeffnung in der Wandung von beiden Seiten durch den angedrückten Kautschuk vollkommen geschlossen ist; nur durch die Bohrung der eisernen Röhre selbst ist die Communication gestattet.

Die zu erzielende Genauigkeit des Versuchsresultates, wie sie für Vorlesungszwecke ausreichend erscheint, verlangt nicht die Anwendung von Quecksilber, es genügt, als Sperrflüssigkeit Wasser zu verwenden. Bei der Verbrennung von Schwefel oder Kohle (s. unten) ist dagegen Quecksilber nicht zu umgehen.

Vorbereitung des Versuches. Einige Stunden vor der Ausführung des Versuches ist der Apparat im Vorlesungsraume aufzustellen und mit Wasser zu füllen, damit dieses die Temperatur der umgebenden Luft annimmt. In das Gefäss *b* ist so viel Wasser einzugiessen, dass dasselbe, wenn die 250 ccm fassende, von unten nach oben graduirte Röhre *m* frei mit der Luft communicirt, aussen und innen etwa bis 180 der Theilung steht. Ein Thermometer wird in das Wasser des Cylinders *a* eingesenkt. Kurz vor Ausführung des Versuches ist der Luftdruck an einem Barometer abzulesen und zu notiren. Er betrage z. B. 0,7573 m. Soll Arsen, welches sich seiner langsamen Verbrennung und seines festen Oxydationsproductes wegen vorzugsweise gut eignet, zu dem Versuche

verwendet werden, so kann man sich statt des Kölbchens einer etwas grossen Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase bedienen. Zuerst lasse man ein kleines Glasscherbchen einer zerbrochenen Probirröhre in die Kugel gleiten und hierauf die vorher auf einem Uhrglase genau gewogenen Körnchen reinen sublimirten Arsens, dessen Menge bei den angegebenen handlichen Dimensionen des Apparates am besten zwischen 0,09 und 0,2 g beträgt. Es gelingt leicht, durch vorsichtiges Rütteln die Arsenkörnchen auf das Glasplättchen zu bringen. Man verbindet nun das eine Ende der Kugelröhre mit der Röhre *p* des Apparates durch ein kurzes Schlauchstück, das andere Ende aber mit der durch einen Schraubquetschhahn absperrbaren Sauerstoffzuführungsröhre.

Ferner ist nöthig: ein constanter Sauerstoffentwickelungsapparat oder ein kleiner, mit Sauerstoffgas gefüllter Gasometer und eine mit dessen Ausströmungsröhre verbundene leere Waschflasche.

Ausführung des Versuches. Das Gefäss *b* wird so weit herabgelassen, dass das Wasser die untere Oeffnung der graduirten Röhre gerade noch verschliesst, aber nicht viel höher steht. Das Sauerstoffgas lässt man eine leere Waschflasche passiren, welche verhütet, dass Wasser in den Apparat mitgerissen wird, und leitet das Gas durch den Schlauch *r* in das Kölbchen (resp. in die Kugelröhre). Die in letzterem und der Messröhre enthaltene Luft mit sich fortreissend, tritt der Sauerstoffstrom aus dem unteren Ende der graduirten Röhre in Blasen aus. Kann man annehmen, dass die Luft möglichst verdrängt ist, so wird der Quetschhahn bei *r* zugeschraubt und die Gaszuführungsröhre entfernt. Hierauf hebt man das Gefäss *b* durch Drehen der Kurbel langsam in die Höhe, bis das Wasser im äusseren Cylinder *a* etwa den Theilstrich 200 erreicht hat; dann lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes *r* so viel Sauerstoff ausströmen, dass das nachsteigende Wasser, wenn das Niveau desselben ausserhalb und innerhalb der Messröhre ungefähr gleich hoch steht, etwa den Theilstrich 150 erreicht hat. Nunmehr wird der Quetschhahn *r* durch festes Zuschrauben vollständig und definitiv geschlossen.

Um die Menge des im Apparate enthaltenen Sauerstoffes nun genau zu markiren, stellt man das Niveau des Wassers im Inneren der graduirten Röhre und in dem äusseren Cylinder *a* durch allmäliges Auf- oder Niederdrehen der Flügelschraube *g* in ganz gleiche Höhe und liest den vom Flüssigkeitsmeniscus berührten Theilstrich ab. Derselbe sei z. B. 150,5.

Man notirt gleichfalls den Stand des Thermometers im Wasser oder ausserhalb desselben, was keinen wesentlichen Unterschied ergeben darf; er sei z. B. 18° C.

Hierauf wird das Kölbchen resp. die Kugel der Kugelröhre mit einer Gas- oder Weingeistlampe vorsichtig erhitzt, bis sich das Arsen etc. entzündet, dann ist sofort die Lampe wegzunehmen und der Stand des

Wassers in der Messröhre zu beobachten. Sollte der Fall eintreten, was bei Arsen und den angegebenen Mengenverhältnissen des zu verbrennenden Körpers und des Sauerstoffs nicht zu befürchten ist, dass sich nämlich das Gas in Folge der bedeutenden Erhitzung zu stark ausdehnt und Gefahr vorhanden ist, dasselbe könne unten aus dem graduirten Cylinder entweichen, so vermehre man rasch den Wasserdruck durch in die Höhe Ziehen des Gefässes *b* mit Hülfe der Kurbel. In der Regel nimmt das Volum des Sauerstoffs während der glänzenden Verbrennung des Arsens langsam ab. Ist dessen Flamme erloschen, so kann es nichts schaden, die Kugel noch ein wenig zu erhitzen, um allenfalls noch unverbrannt sublimirtes Arsen zu oxydiren; findet keine Lichterscheinung mehr statt, so ist die Verbrennung beendigt, und man lässt nun das rückständige Gasvolum wieder auf die Temperatur der Umgebung erkalten, was in 5 bis 10 Minuten genügend geschehen zu sein pflegt.

Das Niveau des Wassers innerhalb und ausserhalb der Messröhre ist nun wieder auf gleiche Höhe zu bringen, zunächst mit Hülfe der Kurbel, dann zur feineren Einstellung mittelst der Flügelschraube *g*. Der vom Flüssigkeitsmeniscus berührte Theilstrich sei z. B. 177.

Nun sind alle Daten gegeben, die man zur Rechnung nöthig hat. Zur Verbrennung von 0,11 g Arsen wurden in dem angegebenen Beispiele 177 — 150,5 = 26,5 ccm Sauerstoff verbraucht. Um das Gewicht dieser Sauerstoffmenge zu finden, hat man den Druck zu messen, unter dem das Gas steht, er ist gleich dem Barometerdrucke minus der Tension des Wasserdampfes bei 18° C. Letztere ist aus Tabellen ersichtlich und beträgt für 18° 0,015 m. Der wirkliche Druck, unter welchem das Gas gemessen wurde, ist folglich 0,757 — 0,015 = 0,742 m. Das Sauerstoffvolum von 26,5 ccm bei diesem Drucke und 18° Temperatur ist auf 0° C. und 0,76 m Druck reducirt $= \frac{26{,}5 \times 0{,}742}{0{,}76\ (1 + 0{,}00366 \times 18)}$ ccm; und da 1000 ccm Sauerstoff bei Normaldruck und -Temperatur 1,4338 g wiegen, so ist das Gewicht jenes auf dieselben Druck- und Temperaturverhältnisse reducirten Sauerstoffvolums $= \frac{1{,}4338 \times 26{,}5 \times 0{,}742}{1000 \times 0{,}76\,(1 + 0{,}00366 \times 18)}$ = 0,0347 g Sauerstoff.

Ausser der die verbrauchten Cubikcentimeter Sauerstoff bezeichnenden Zahl (im obigen Beispiele 26,5) sind alle übrigen Theile des Ansatzes bereits vor der Vorlesung bekannt, und man berechne daher vorher einfach den Coëfficienten, mit welchem die noch zu findende Zahl multiplicirt werden muss und hat dann in der Stunde selbst nur diese Multiplication auszuführen, welche kaum nennenswerthe Zeit kostet.

Obiges Beispiel ergab: 0,11 g Arsen verlangen 0,0347 g Sauerstoff zur Verbrennung; diese Zahlen, durch die Atomgewichte 75 resp. 16 dividirt, ergeben die Atomverhältnisse 0,00146 für Arsen und 0,00216 für Sauerstoff; einfacher 14,6 zu 21,6, oder abgerundet 14 : 21 resp. 2 : 3. Die empirische Formel des Arsenigsäureanhydrids ist somit As_2O_3.

Mit demselben Apparate lässt sich zeigen, dass bei der Verbrennung des Schwefels und der Kohle keine Volumänderung des abgemessenen Gases eintritt [1]); es ist aber dann Quecksilber als Sperrflüssigkeit anzuwenden, da Wasser einen Theil des Verbrennungsproductes absorbiren würde. Es ist hierbei überflüssig, Schwefel oder Kohle abzuwiegen, man verwende aber doch nur ganz wenig dieser Stoffe, damit nicht durch allzu lebhafte Verbrennung ein Theil des ausgedehnten Gases unten aus der Messröhre entweicht. Als Kohle dient ein etwa 0,5 cm langes Stäbchen eines im Platintiegel verkohlten Zündhölzchens; die passende Quantität reinen, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Schwefels beträgt 0,1 g.

Der immerhin complicirte theure Bunsen'sche Apparat lässt sich durch eine Hempel'sche Bürette (s. bei Stickstoff, Analyse der Luft) oder ein Lunge'sches Nitrometer ersetzen.

Verbindet man letzteres mit dem Lunge'schen Volumeter (s. bei Wasserstoffsuperoxyd, Gehaltsbestimmung), so wird die Umrechnung erspart.

§. 3.

Ozon.

1. Bildungsweisen des Ozons.

a) Ozonbildung beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoffgas. Eine Eudiometerröhre *a* (Fig. 53) wird mit Wasser, welchem etwas Stärkekleister und einige Tropfen Jodkaliumlösung zugefügt sind, angefüllt und in einem dieselbe Flüssigkeit enthaltenden Gefässe umgedreht. Dann lässt man einige Cubikcentimeter Sauerstoffgas in die Röhre treten, wobei noch keine Bläuung eintreten darf.

Veranlasst man nun, dass die Funken eines Inductionsapparates zwischen den Platindrähten des Eudiometers überschlagen, so wird im Augenblick so viel Ozon gebildet, dass beim gelinden Rütteln des Eudiometers sich der obere Theil der Stärkelösung sofort blau färbt, indem das gebildete Ozon aus dem Jodkalium Jod in Freiheit setzt und so die Entstehung von blauer Jodstärke verursacht.

Verwendet man viel Sauerstoffgas, so dauert es längere Zeit, bis das Ozon zur Flüssigkeit herab diffundirt, oder man ist genöthigt, die Röhre nach Unterbrechung des Funkenstromes mit dem Daumen zu verschliessen und ihren Inhalt durchzuschütteln.

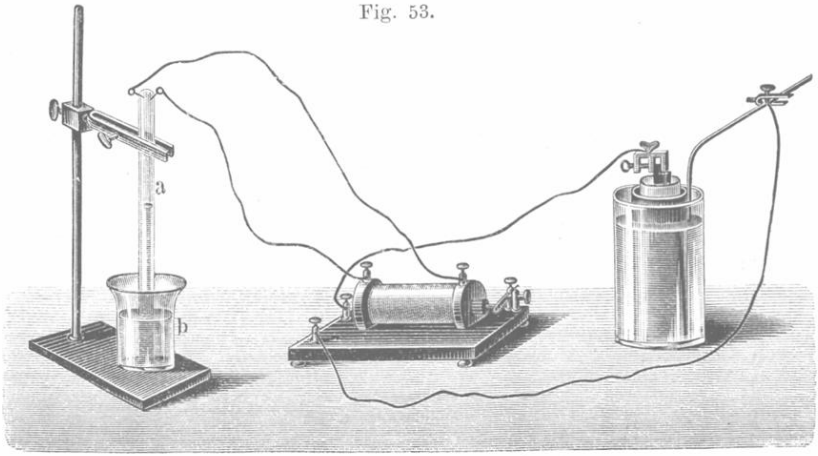
b) Ozonbildung bei stiller Entladung des Inductionsstromes im Sauerstoffgas. Dies ist die ausgiebigste und bequemste Ozonquelle, welche zur Construction einer grossen Anzahl von Apparaten

[1]) Diese letztgenannten Versuche sind auch mit einfacheren Apparaten auszuführen, siehe darüber bei Schwefligsäure- und Kohlensäure-Anhydrid.

geführt hat. Hier sei eine der einfachsten, aber sicher wirkenden Vorrichtungen [1]) näher beschrieben.

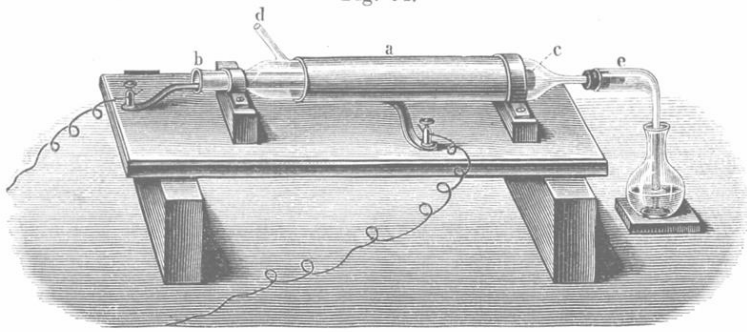
Die etwa 1,8 cm weite Glasröhre *a* (Fig. 54) ist auf ihrer äusseren Fläche in einer Länge von circa 21 cm mit Stanniol überzogen. In der

Fig. 53.



einen Oeffnung der Röhre (bei *b*) befindet sich eine innen versilberte oder mit Stanniol beklebte Glasröhre eingeschmolzen, deren Durchmesser nur

Fig. 54.



1 cm beträgt, so dass zwischen dieser inneren Röhre und der äusseren Mantelröhre ein Zwischenraum bleibt, in welchem das durch *d* eintretende Sauerstoffgas passiren kann. Da das Ende *c* der inneren Röhre zugeschmolzen ist, so bleibt dem Sauerstoffgas nur der Ausweg durch *e* gestattet. Die beiden Metallbelegungen werden mit einem kräftigen In-

[1]) Bei Mechanicus Heller in Nürnberg zu haben.

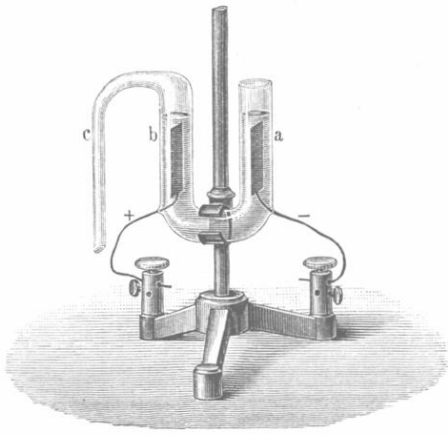
ductionsapparate[1]) verbunden, während man durch concentrirte Schwefelsäure getrocknetes Sauerstoffgas bei *d* in langsamem Strome eintreten lässt. Die Fortleitung des ozonisirten Gases geschehe mittelst Korkverbindung, etwa in der aus der Fig. 54 ersichtlichen Weise, und nicht unter Anwendung von Kautschukstopfen oder -Schläuchen, weil diese viel Ozon zerstören.

c) Ozongehalt des elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffs. Das bei der galvanischen Wasserzersetzung resultirende Sauerstoffgas besitzt den Ozongeruch in hohem Grade und bläut einen mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen Papierstreifen augenblicklich.

Um das ozonhaltige Gas in constantem Strome zu erhalten, verschliesst man den einen Schenkel einer mit reiner, verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure und 10 Thle. Wasser) gefüllten U-Röhre mit einem trockenen, die Gasleitungsröhre und die positive Elektrode tragenden Kork. Das bei der Elektrolyse entwickelte ozonisirte Sauerstoffgas leitet man ohne Anwendung von Kautschuk in dünne Jodkaliumstärkelösung oder in sehr verdünnte Indigolösung etc.

Fig. 55 zeigt einen von Krebs[2]) beschriebenen Apparat ohne Korkverbindung zur Herstellung des Ozons durch Elektrolyse des Wassers:

Fig. 55.



An das geschlossene Ende des Schenkels *b* einer an einem Gestell verschiebbaren U-Röhre *ab* ist eine Gasleitungsröhre *c* angeschmolzen, welche man in einen kurzen, engen Reagenzcylinder (Präparatenglas) tauchen lässt. Das Platinplättchen in *b* wird mit dem positiven Pol einer Kette von mindestens drei guten Bunsen'schen Elementen verbunden. Die verdünnte Schwefelsäure wird möglichst kalt durch *a*, und zwar so hoch eingegossen, dass sie nur wenig über den Enden der Platinplättchen steht.

Nachdem die Wasserzersetzung einige Minuten gedauert hat, giesst man in das Präparatengläschen dünne Jodkaliumkleisterlösung ein; die

---

[1]) Neuerdings empfehlen Gianetti und Volta, statt des Inductionsapparates eine Holtz'sche Influenz-Elektrisirmaschine zu verwenden, welche bei langsamem Passiren des Sauerstoffs etwa den dreifachen Ozongehalt liefere. (Gazz. chim. ital. 4, 471; 5, 439.)

[2]) Annal. d. Physik und Chem. N. F. 22, 139.

Bläuung erfolgt sofort; ist sie nicht intensiv genug, so lässt man die Wasserzersetzung noch einige Zeit fortdauern und das Gas durch die Kleisterlösung streichen; doch ist es, der Druckverhältnisse wegen, gerathen, die Röhre *c* nur etwa $^1/_2$ cm tief in die Lösung tauchen zu lassen. Wird, was sich auch einmal ereignen kann, die Lösung bräunlich statt blau, so fehlt es an Stärke.

d) Ozon aus Baryumsuperoxyd. Fig. 56 [1]) zeigt den von Krebs (l. c.) empfohlenen Apparat zur Darstellung des Ozons durch Zersetzung von Baryumsuperoxyd mittelst Schwefelsäure. Man kann entweder gewöhnliches Baryumsuperoxyd verwenden, oder besser Baryumsuperoxydhydrat, wie es durch Auflösung von gewöhnlichem Baryumsuperoxyd in verdünnter Salzsäure, Fällung mittelst Barytwasser und Austrocknen erhalten wird.

Fig. 56.

Man schüttet in den Cylinder getrocknetes Baryumsuperoxyd circa 2 cm hoch und setzt den hohlen Glasstopfen auf, durch den in der Mitte der Stiel eines Hahntrichters hindurchgeht, und an welchen seitlich ein Gasleitungsrohr angeschmolzen ist. In den Trichter giesst man bei geschlossenem Hahn concentrirte Schwefelsäure und öffnet dann den Hahn so weit, dass die Schwefelsäure langsam austropft.

Es ist gut, wenn auch nicht absolut nothwendig, das Cylinderglas in kaltes Wasser zu stellen. Neben Ozon bilden sich dabei die bekannten weissen Nebel in ziemlicher Menge.

e) Ozon aus Kaliumpermanganat. Statt diesen Versuch in einem Kolben auszuführen (s. erste Aufl. dieses Buches), was wegen möglicher Explosionen gefährlich ist, empfiehlt Vict. Meyer (Privatmittheilung) folgendermaassen zu verfahren.

In kleine Bechergläschen bringt man je einige Gramme pulverisirtes Permanganat und feuchtet dieses mit einigen Tropfen Wasser an. Man übergiesst dann mit einigen Cubikcentimetern conc. H_2SO_4, wobei schwache Erwärmung eintritt und sehr ozonreiches Gas entwickelt wird. Versuche:

Man giesst aus einem Reagenzglase einige Tropfen Alkohol, Aether etc. ein. Es findet Entzündung statt.

Schwefelblumen entzünden sich beim Hineinwerfen.

Phosphor entzündet sich.

[1]) Die beiden Apparate Fig. 55 und Fig. 56 werden von Desaga in Heidelberg angefertigt.

Man leitet mit Hülfe einer Glasröhre Leuchtgas darauf. Auch dieses entzündet sich.

Nach Beendigung eines jeden Versuches taucht man das Gläschen mit Hülfe einer Tiegelzange in eine grosse Schale mit Wasser, da sonst die sich bildenden Flocken von MnO_2 sehr belästigen.

Hält man eine blank geputzte Silbermünze mit einer Zange in das Gas, so überzieht sich die Münze in wenigen Secunden mit einem grauschwarzen Ueberzuge von Silbersuperoxyd.

Werden mit Bleihydroxyd [1]) bestrichene Papierstreifen statt der Silbermünze in das Glas gebracht, so entsteht braunes Bleihyperoxyd.

Mit der Lösung von essigsaurem Manganoxydul getränkte Fliesspapierstreifen nehmen in dem ozonhaltigen Gase gleichfalls braune Farbe an in Folge der Bildung von Manganhyperoxyd.

Ein Fliesspapierstreifen, welcher zuerst in Bleizuckerlösung und dann in Schwefelwasserstoffwasser getaucht worden war, ist mit braunschwarzem Schwefelblei überzogen. Bringt man nun einen solchen Papierstreifen in das ozonhaltige Gas, so wird er sofort gebleicht, indem weisses schwefelsaures Blei entsteht.

f) Ozonisirung des atmosphärischen Sauerstoffs bei langsamer Verbrennung des Phosphors. Mehrere Stunden vor der Vorlesung bringe man einige Stücke reinen Phosphors in einen recht grossen Glasballon. In denselben ist so viel schwach laues Wasser zu giessen, dass der Phosphor, zur Hälfte wenigstens, herausragt. Die lose mit einem Korke verschlossene Flasche muss nun mehrere Stunden an einem 16 bis 20° Temperatur besitzenden Orte sich selbst überlassen bleiben, damit die Ozonisation genügend stattfindet. Alsdann enthält die im Ballon vorhandene Luft so viel Ozon, dass Papierstreifen, welche mit Jodkaliumstärkekleister, mit Bleihydroxyd, mit Schwefelblei oder mit Manganacetatlösung imprägnirt sind, beim Einhängen in den Ballon nach wenigen Augenblicken die bereits oben erwähnten Oxydationserscheinungen zeigen.

g) Ozonbildung bei Verbrennungen im Sauerstoff resp. in der Luft. Ein etwa 1 Liter fassender Kolben wird über Wasser ganz mit Sauerstoffgas gefüllt; dann giesst man rasch etwas Jodkaliumlösung enthaltenden Stärkekleister in den Kolben und führt eine kleine Wasserstoffflamme, welche aus einer Platinspitze brennt, in den horizontal gehaltenen Kolben ein. Nach einer viertel Minute etwa wird die Wasserstoffflamme entfernt und der Inhalt des Gefässes umgeschüttelt; die Bildung blauer Jodstärke beweist sofort die Gegenwart von Ozon.

Da die Verbrennung hier in reinem Sauerstoff erfolgt, so ist diese Reaction nicht auf die Bildung von salpetriger Säure zurückzuführen, welche in geringer Menge bei Verbrennungsprocessen in der Luft entsteht.

---

[1]) Dieses erhält man durch Fällen einer Bleilösung mit etwas Natronlauge und einmaligem Auswaschen durch Decantation genügend rein. Die Papierstreifen werden in den nassen Niederschlag eingetaucht.

2. Zerstörung des Ozons durch Hitze.

Das mittelst des Ozonisators (Fig. 54) hergestellte ozonreiche Sauerstoffgas wird in langsamem Strome durch eine zweikugelige Röhre und hierauf in ein Gefäss mit verdünntem Jodkaliumkleister eingeleitet, wobei sich derselbe blau färbt. Dann erhitzt man die beiden Kugeln durch zwei Gaslampen zum Glühen und führt das Gas in frische Jodkaliumkleisterlösung[1]), welche nun nicht mehr gefärbt wird; die Zerlegung des Jodkaliums und Färbung der Flüssigkeit tritt aber alsbald ein, wenn sich die Kugeln nach Entfernung der Gaslampen wiederum genügend abgekühlt haben.

3. Oxydationswirkungen des Ozons

auf Jodkalium, Indigo, Schwefelblei, Silber, Bleihydroxyd und essigsaures Manganoxydul sind bereits oben S. 81 erwähnt.

[1]) Dass hierbei die Gasleitungsröhre, durch welche das Gas in die Kleisterflüssigkeit tritt, abgespült oder durch eine andere reine ersetzt werden muss, ist wohl selbstverständlich.

Wasserstoff.

§. 1.

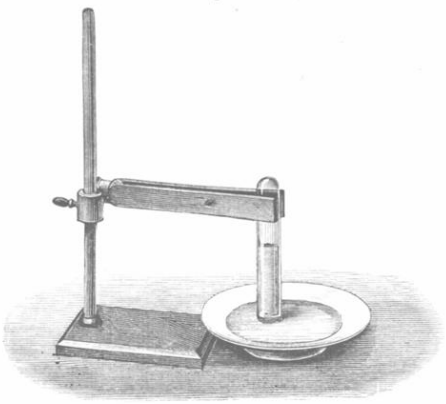
Gewinnung des Wasserstoffs.

1. Durch Zersetzen des Wassers mittelst Natrium.

a) Lange unter Steinöl aufbewahrt gewesenes Natrium kann leicht, wenn es in eine mit Wasser gefüllte, umgestürzte Glasglocke gebracht wird, nicht ungefährliche Explosionen hervorrufen.

Gefahrlos lässt sich der Versuch in folgender Weise anstellen. — Von einer grösseren Stange auf der Schnittfläche recht homogenen Natriums schneide man die bräunliche Rinde weg und prüfe, ob ein Stückchen, etwa von der Grösse einer Bohne, auf Wasser geworfen, dasselbe ruhig und ohne Explosion (obwohl manchmal unter Entzündung) zersetzt. Ist dies der Fall, so kann man getrost von derselben Metallstange erbsengrosse, von der Rinde befreite Stückchen herausschneiden und in einem etwas weiten, dünnwandigen Glascylinder aufsteigen lassen, der vollständig mit destillirtem Wasser gefüllt in der pneumatischen Wanne umgestürzt ist (Fig. 57). Erst wenn das eine Natriumstückchen verschwunden ist, lasse man ein zweites folgen.

Fig. 57.



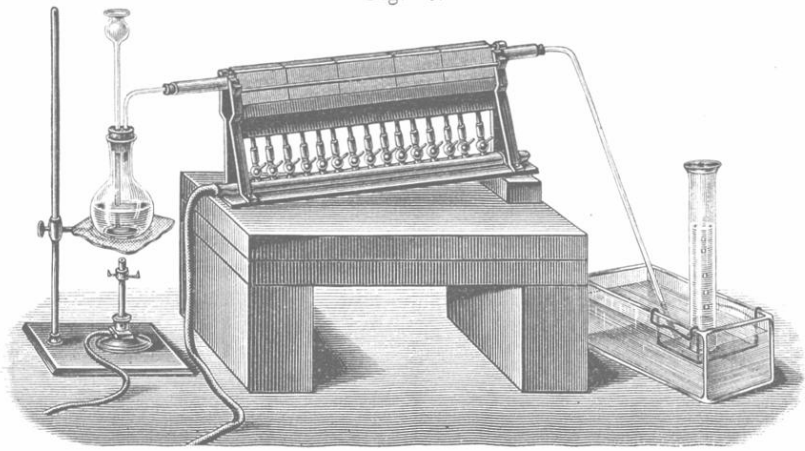
Es gelingt nicht immer leicht, das Natrium rasch unter den Cylinder zu bringen, denn wenn man es an eine Packnadel gespiesst oder mit der Pincette gefasst hat, so ereignet es sich manchmal, dass das Metall

— kaum im Wasser — schmilzt und auf dessen Oberfläche, aber ausserhalb des Cylinders, steigt. Man muss daher das Einbringen des Natriums möglichst rasch ausführen.

Die Anwendung von Sieblöffeln ist zu vermeiden, da dieselben beim Eintauchen leicht Luft zurückhalten und somit Knallgasexplosionen veranlassen können.

2. Durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. Da es bei diesem Versuche ebenfalls nur darauf ankommt, das Auftreten von freiem Wasserstoff nachzuweisen und nicht bedeutendere Mengen des Gases darzustellen, so kann man die lästige Anwendung des mit Kohle geheizten Windofens, in welchem ein mit Nägeln gefüllter Flintenlauf zum Glühen erhitzt wird, umgehen, denn man erhält schon

Fig. 58.



eine vollständig ausreichende Menge des Gases, wenn man eine mit eisernen Nägeln oder Drehspänen gefüllte, etwa 40 cm lange, glasirte Porcellanröhre von der Dicke der Verbrennungsröhren im Lampenofen ohne Rinne zum Glühen erhitzt [1]) und die Dämpfe von siedendem Wasser, die sich aus einem Glaskölbchen entwickeln, darüber leitet. Damit das überhitzte Porcellan nicht durch zu viel herabfliessendes Wasser Risse erhält, ist der ganze Lampenofen sammt Röhre etwas schief aufzustellen, so dass das anfänglich in der Röhre condensirte Wasser stets wieder in den Kolben zurückfliesst.

Es ist absolut nöthig, dass der Kork des Wasserkolbens ausser der Dampfleitungsröhre noch ein Sicherheitsrohr trägt, welches die Gefahr des Zurücksteigens des Wassers der Wanne in die glühende Röhre voll-

[1]) Das Anheizen der Porcellanröhre kann einige Zeit vor der Anstellung des Versuches (auch wohl vor der Vorlesung) begonnen werden; dünnwandige Röhren sind in fünf Minuten glühend.

kommen beseitigt. Ist das Sicherheitsrohr ein zweimal gebogenes, so darf die Biegung nur mit wenig Wasser, nicht mit Quecksilber, gefüllt sein, am besten dient aber ein gerades, langes Trichterrohr, welches wenig in das Wasser des Kölbchens taucht. Sobald die Luft ausgetrieben ist, fängt man das Gas in der pneumatischen Wasserwanne im Cylinder auf.

3. Zersetzung der Alkalimetallhydroxyde durch Eisen, Zink und Aluminium. Während beim Erhitzen von Wasser mit Eisen ersteres schon lange unter der Rothglühhitze entweichen und also der Zersetzung entgehen würde, lassen sich die Hydroxyde des Kaliums und Natriums zum starken Glühen erhitzen, ohne den in ihnen enthaltenen Wasserrest (OH) zu verlieren.

Mit Eisenfeile zum Glühen erhitzt, liefern Kalium- und Natriumhydroxyd Wasserstoffgas. Etwa 20 Theile Eisenfeile werden mit 1 Theil fein gepulvertem Aetzkali innig vermengt und in einem grossen Reagenzrohre erhitzt, nachdem man dasselbe mit einem Kork verschlossen hatte, dessen Durchbohrung eine oben zur offenen Spitze ausgezogene Kugelröhre trägt. Die Kugel der letzteren enthält etwas Baumwollwatte, damit Wassertropfen zurückgehalten werden. Das entweichende Wasserstoffgas wird entzündet, nachdem die Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist.

Kalilauge, in einem Kölbchen mit einem Gemisch von Zinkstaub und Eisenpulver erhitzt, entwickelt lebhaft Wasserstoffgas, welches an der Mündung einer beiderseits offenen Glasröhre, welche mit Hülfe eines Korkes den Verschluss des Kölbchens bildet, entzündet wird, sobald man annehmen kann, dass alle Luft ausgetrieben ist.

Aluminium in Form von Blechschnitzel statt des Zinkeisengemisches verwendet, liefert eine äusserst stürmische Wasserstoffentwickelung.

4. Aus Zink und verdünnter Schwefelsäure.

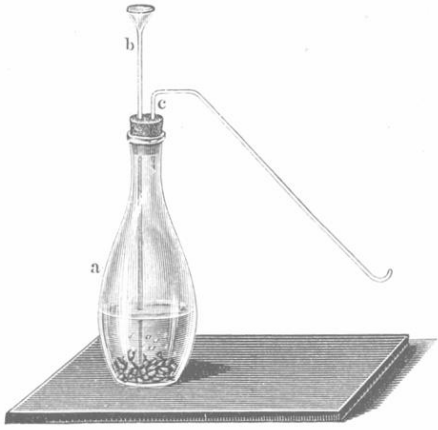
Diese bequemste aller Gewinnungsmethoden des Wasserstoffes erfordert das Zink in zerkleinertem Zustande. Entweder verwendet man Schnitzel von Zinkblech (Abfälle) oder granulirtes Metall. Um letzteres zu gewinnen, giesst man das in einem hessischen Tiegel geschmolzene, nicht allzu stark erhitzte Zink in dünnem Strahle in einen mit Wasser gefüllten Kübel, dessen Inhalt durch tüchtiges Umrühren in fortwährender Bewegung erhalten wird. Die dicken Zinkplatten des Handels lassen sich, wenn sie so hoch erhitzt worden sind, dass darauf gebrachte Wassertropfen zischen, mit dem Hammer in kleine Stücke schlagen.

Die mannigfaltigsten Constructionen für Gasentwickelungsapparate sind in Anwendung gekommen.

Die einfachste Vorrichtung besteht in einer Glasflasche, die etwa zwei Finger hoch mit dem granulirten oder zerschnittenen Zink gefüllt ist, und durch deren Kork eine bis fast auf den Boden der Flasche

reichende Trichterröhre und eine kurz unterhalb des Korkes abgeschnittene (wie Fig. 59 zeigt), mehrfach gebogene Gasleitungsröhre führt. Entweder übergiesst man das Zink zunächst einige Finger hoch mit Wasser und fügt dann unter Umschwenken so viel englische Schwefelsäure durch das Trichterrohr zu, dass die Gasentwickelung die gewünschte Stärke hat — und diese Verfahrungsweise ist für Vorlesungszwecke häufig die bequemste —, oder man stellt sich vorher eine verdünnte Säure her, indem man die concentrirte unter Umrühren in etwa acht- bis zehnmal so viel Wasser fliessen lässt (ja nicht das Wasser in die Schwefelsäure!) und das erkaltete Gemisch nach Bedürfniss durch die Trichterröhre in die Flasche giesst. Dabei ist Sorge zu tragen, dass gleich anfangs das untere Ende der Trichterröhre durch die verdünnte Säure abgesperrt wurde, da sonst das Gas auch durch den Trichter entweicht.

Fig. 59.



Hauptbedingung ist, dass der Apparat vollständig schliesst, was sich am sichersten dadurch constatiren lässt, dass man das äussere Ende der Gasleitungsröhre mit dem Finger oder mit einem kleinen Stückchen Kautschukschlauch verschliesst, in welchem ein Glasstäbchen steckt, und nun Wasser in den Trichter giesst, bis dessen Gefäss gefüllt ist. Schliesst der Apparat, so wird das Niveau im Trichter nicht sinken.

Ist die obere Oeffnung des letzteren so klein, dass sie sich durch den Ballen der Hand luftdicht verschliessen lässt, so hat man nur nöthig, wenn dieses geschehen ist, mit dem Munde am Gasleitungsrohr zu saugen und dessen Oeffnung mit der Zunge zu verschliessen. Ist der Apparat vollkommen dicht, so wird die Zunge durch den Luftdruck stark an die Röhre angepresst.

Vorsichtsmaassregeln beim Auffangen resp. Entzünden des Wasserstoffgases. Etwa undichte Stellen des Apparates können mit Plastilina zugestrichen werden, und es ist dies nicht allein wegen des Gasverlustes nöthig, sondern auch deshalb, weil sich leicht Luft mit dem Wasserstoff mischen und so gefährliche Explosionen verursachen kann. Aus demselben Grunde darf man das Gas nie auffangen oder direct entzünden, bevor alle atmosphärische Luft aus der Entwickelungsflasche und den damit verbundenen Apparaten (Trockenröhren, Waschflaschen etc.) durch das ausströmende Wasserstoffgas ausgetrieben ist. Man lasse

daher das sich entwickelnde Gas stets je nach der Grösse des Apparates einige Minuten in die Luft gehen, ehe es aufgefangen oder entzündet wird. Zur grösseren Sicherheit empfiehlt es sich, das austretende Gas in einem Probirröhrchen aufzufangen und dessen Inhalt zu entzünden; brennt das Gas ruhig ab, nachdem es sich unter schwacher Verpuffung entzündet hatte, so ist der Apparat luftfrei; enthielt die aufgefangene Probe aber noch atmosphärische Luft, so schlägt die Flamme mit pfeifendem Geräusch sofort bis zum Boden des Röhrchens.

Fig. 60.

Statt über Wasser kann man das Röhrchen auch so füllen, dass man es leer über das aufwärts gebogene Ausströmungsrohr des Entwickelungsapparates hält, so dass dieses bis zu seinem Boden hinaufreicht (Fig. 60). Noch während Gas austritt, wird das Röhrchen langsam in die Höhe gehoben, mit dem Daumen verschlossen und stets mit der Mündung nach abwärts einer Flamme genähert.

Natürlich kann man auch das zu prüfende Gas in Seifenwasser leiten und nach Entfernung der Gasleitungsröhre die gebildeten Blasen anzünden.

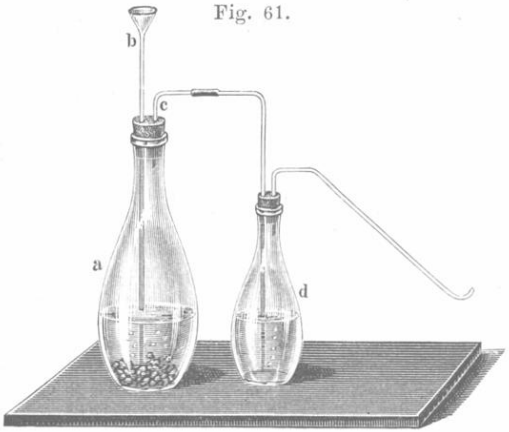
Um sich vollständig vor Explosionen der oft ziemlich grossen (z. B. der Kipp'schen) Entwickelungsapparate sicher zu stellen, ist es sehr empfehlenswerth, an letztere ein etwa 10 cm langes und 1 cm weites Glasröhrchen anzubringen, welches ungefähr 10 runde Scheibchen aus engmaschigem Drahtnetz enthält, die ziemlich dicht an die Glaswand anschliessen und durch Baumwollwatte aus einander gehalten sind. Die Flamme kann dann nicht in das explosible Gasgemisch zurückschlagen, da sie durch die Drahtnetze ausgelöscht wird. Ob das Röhrchen richtig gefüllt ist und somit wirklich schützt, mag dadurch geprüft werden, dass man es auf das obere Ende der zur Knallgasexplosion (s. bei Knallgas aus Luft und Wasserstoff) benutzten Pipette setzt und den dort beschriebenen Versuch ausführt; es darf keine Explosion eintreten.

Fortleiten und Trocknen des Gases. Um das Gas von mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen zu befreien, leitet man es entweder durch eine locker mit Baumwolle oder besser mit Chlorcalcium gefüllte Röhre oder durch eine Waschflasche, welche concentrirte Schwefelsäure enthält (Fig. 61). In den beiden letzteren Fällen wird das Gas gleichzeitig getrocknet. Soll dasselbe am Entwickelungsapparat direct entzündet werden, so ist es zweckmässig, die gebogene Glasröhre, durch welche das Gas austritt, an ihrem in das Innere des Gefässes reichenden Ende schief abzuschneiden [1]), damit sich hier ansetzende Tropfen leicht wieder in

[1]) Dies ist leicht durch Abschleifen des Röhrenendes auf einem nassen Sandstein auszuführen.

die Flasche herabfallen und nicht durch momentanes Verschliessen der Röhre den Gasstrom unterbrechen. Auch durch Anbringen einer seitlichen Oeffnung an der Gasausströmungsröhre dicht unterhalb des Stopfens lässt sich der gewünschte Zweck erreichen. Eine solche Oeffnung stellt man leicht mittelst einer guten runden Feile her, nur wird die Röhre selbstverständlich an dieser Stelle etwas zerbrechlich und muss deshalb vorsichtiger behandelt werden. Auch durch Aufblasen der mit dem Löthrohr erhitzten Stelle der Röhre lässt sich ein Loch erzeugen. Versäumt man diese hier angegebenen Vorkehrungen, so ereignet es sich oft, besonders wenn der Inhalt der Entwickelungsflasche warm geworden ist, dass die Wasserstoffflamme fortwährend zuckt, ja sogar ganz erlischt.

Fig. 61.



Auffangen. Soll das Gas in der pneumatischen Wanne aufgefangen werden, so ist das vorherige Waschen oder Trocknen natürlich überflüssig. Man kann das Gas jedoch auch seines geringen specifischen Gewichtes wegen ganz einfach in der Weise auffangen, dass man das Gas, wie oben angegeben, durch eine vertical aufwärts führende Röhre bis zum Boden der über die Röhre gestülpten Cylinder etc. leitet. Die atmosphärische Luft wird nach unten zu aus dem Gefäss herausgedrückt, doch muss der Gasstrom bei dieser Auffangmethode ziemlich stark sein, weil sonst zu viel Luft in das Gefäss hineindiffundirt und Knallgas gebildet wird, welches unter Umständen zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben kann.

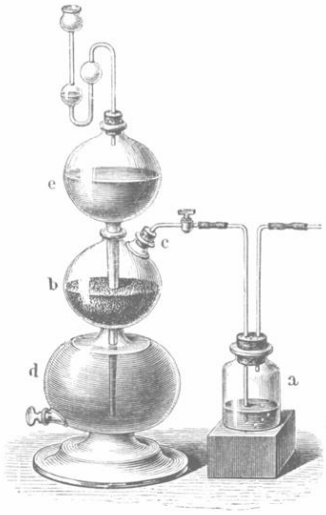
Verunreinigungen des Gases. Die Reinheit des Gases hängt vorzugsweise von der Reinheit der Materialien ab, trotzdem kann dasselbe stark mit Schwefelwasserstoff verunreinigt sein, wenn die concentrirte Schwefelsäure, und sei es auch nur wenige Augenblicke, in ungenügend verdünntem Zustande das Zink überdeckte oder die Flüssigkeit zu heiss wird. Wird die Säure durch das Trichterrohr eingegossen, so lagert sie sich ihres hohen specifischen Gewichtes halber am Boden des Gefässes und kommt so in directe Berührung mit dem Zink. Deshalb ist es nöthig, um die Bildung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, den Inhalt der Entwickelungsflasche während des Eingiessens der

Schwefelsäure umzuschwenken. Das käufliche, in dicken Platten vorkommende Zink enthält häufig Arsen und liefert daher ein arsenhaltiges giftiges Gas; Zinkblech dagegen ist eher frei von jener Verunreinigung und daher stets anzuwenden, wo ein Arsengehalt das Gelingen des Versuches schädigt.

Beschleunigung der Gasentwickelung durch Platinchlorid. Sehr reines Zink entwickelt äusserst langsam Wasserstoffgas und selbst stark vermehrter Säurezusatz beschleunigt den Process nicht. In solchem Falle wird die Gasentwickelung viel lebhafter, wenn man ein Stückchen Platindraht oder Blech zu dem Zink bringt; noch viel kräftiger wirken einige Tropfen Platinchlorid, welche durch die Trichterröhre mit etwas Wasser eingespült werden. Bei Anwendung dieses Hülfsmittels ist insofern Vorsicht nöthig, als die allzu stürmisch werdende Gasentwickelung die Flüssigkeit zum Aufschäumen und Uebersteigen veranlassen kann.

Constante Wasserstoffapparate. Die mannigfaltigsten Combinationen sind ausgedacht worden, um Apparate herzustellen, die einen constanten Gasstrom liefern und stets zum Gebrauche fertig sind. Ein solcher etwas grosser Apparat macht für fast alle Versuche die immerhin gefährliche Benutzung von mit Wasserstoff gefüllten Gasometern überflüssig (Merz).

Fig. 62.



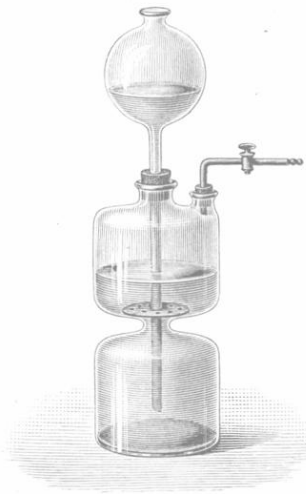
Für Vorlesungszwecke sind die nach Kipp'schem Princip construirten Apparate wohl die elegantesten und auch bequemsten. Eine solche Vorrichtung besteht aus einem in der Mitte eingeschnürten Glasgefäss (*d b*) (Fig. 62), in dessen obere Oeffnung vollkommen luftdicht eingeschliffen ein grosser bauchiger Glastrichter passt, welcher sich oben zu einem engen Halse verjüngt. Die Röhre dieses Trichters reicht durch die Einschnürung des Gefässes hindurch in dessen unteren Theil *d*, so dass zwischen der Röhre und der Glaswand an der engsten Stelle nur wenig Raum bleibt.

Der obere Theil des Gefässes (*b*) wird nun durch die seitliche Oeffnung *c* mit gekörntem Zink gefüllt, worauf man diese Tubulatur mit einem durchbohrten Kork verschliesst, welcher das mit Glashahn versehene Gasleitungsrohr trägt. Durch den Trichter füllt man nun so viel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) ein, dass das Zink völlig überdeckt ist und schliesst den Hahn *c*.

Der sich entwickelnde Wasserstoff hat keinen Ausweg und drückt daher die Säure in den Trichter hinauf, so lange das Zink noch von ihr bespült ist; dann hört die Gasentwickelung von selbst auf. Beim Oeffnen des Hahnes wird das entwickelte Gas sammt dem grössten Theil der im Apparat enthalten gewesenen Luft durch den Druck der hohen Flüssigkeitssäule herausgepresst. Nach mehrmals wiederholtem Oeffnen und Schliessen des Hahnes und Ausströmenlassen des entwickelten Gases wird die atmosphärische Luft völlig ausgetrieben sein, und der Apparat kann beliebig verwendet werden.

Nach längerem Gebrauch, wenn die Säure ihrer Sättigung nahe ist, lässt man sie durch die Tubulatur unten bei *d* ausfliessen und ersetzt sie durch frische. Bei längerem Nichtgebrauch dieses Apparates ereignet es sich manchmal, dass das untere Ende der Trichterröhre durch das auskrystallisirte Zinksulfat verstopft wird und sich durch einen von oben her eingeführten Kupfer- oder Messingdraht nicht wieder frei machen lässt. Dann ist der Apparat natürlich auseinander zu nehmen. Wenn man jedoch fortwährend einen starken glatten Kupferdraht in der Trichterröhre stecken lässt, so kann man zeitweilig die etwa lose ansitzenden Krystalle entfernen oder durch Herausziehen des Drahtes wenigstens eine Oeffnung herstellen, die sich beim Gebrauch des Apparates durch die durchfliessende warme Flüssigkeit bald vergrössert und so die Communication wieder völlig frei macht.

Fig. 63.

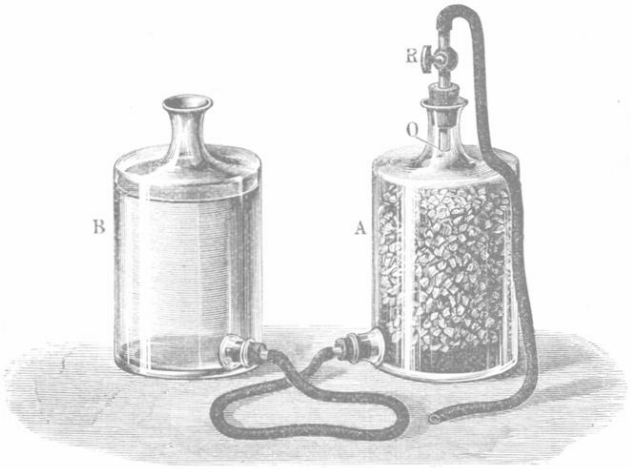


Trotz ihrer Nachtheile sind die Kipp'schen Apparate noch immer ausserordentlich viel im Gebrauch. Ein Hauptmissstand beruht in der häufigen Undichtheit der Verschlüsse. Eine für Entwickelung kleinerer Gasmengen ganz besonders bewährte Modification des Apparates ist bei Schwefelwasserstoff beschrieben. Soll der Apparat indess grosse Materialmengen fassen, so ist die ursprüngliche Form beizubehalten, aber mit möglichster Ersparniss an leicht undicht werdenden Verschlüssen. In Fig. 63 ist eine derartige Modification abgebildet. Das Rohr des Kugeltrichters ist nicht eingeschliffen, sondern durch einen dicken Kautschukstopfen geführt, die Gasableitung geschieht durch eine gebogene und mit Hartgummihahn versehene Hartgummiröhre, welche ebenfalls von einem Kautschukstopfen gehalten wird. Die sonst übliche Tubulatur am unteren Gefäss ist weggelassen; sie schliesst doch selten vollständig und ist überflüssig, da die Entleerung des Apparates ebenso leicht durch die oberen Oeffnungen

geschehen kann. Ueber die Verengerung zwischen den beiden Gefässen ist eine mit kleinen Löchern versehene starke Kautschukplatte gelegt. Das Durchbohren dieser Platte geschieht mit Hülfe der engsten Röhren eines Korkbohrersatzes, wobei die Röhre mit Natronlauge befeuchtet wird. Ein Undichtwerden eines solchen Apparates tritt nicht eher ein, als bis nach Jahr und Tag die Kautschukstopfen rissig werden. Der Hahn ist mit Vaseline zu bestreichen.

Eine einfachere, fast dieselben Dienste leistende Vorrichtung kann aus zwei dicht am Boden tubulirten, etwas grossen Flaschen zusammengesetzt werden (Fig. 64). Der Boden der einen Flasche *A* wird mit Bimsstein- oder Holzkohlenstücken bis über den unteren Tubulus gefüllt und

Fig. 64.



darüber eine etwa zwei Finger hohe Schicht granulirtes Zink gebracht. Die obere Oeffnung dieser Flasche ist mit einem Stopfen versehen, welcher das mittelst eines Hahnes verschliessbare Gasleitungsrohr trägt. Die unteren Tubulaturen der Flaschen sind nach der auf der Zeichnung ersichtlichen Weise verbunden, so dass durch den weiten Kautschukschlauch vollkommene Communication hergestellt ist. Wird die verdünnte Schwefelsäure in die Flasche *B* eingegossen, so steigt sie, wenn der Hahn *R* geöffnet ist, auch in *A* in die Höhe und veranlasst durch die Berührung mit dem Zink daselbst die Entwickelung von Wasserstoffgas. Durch Schliessen des Hahnes wird alle Säure wieder nach *B* zurückgedrängt, so dass die Gasentwickelung nach kurzer Zeit von selbst aufhört. Durch Hochstellen des Gefässes *B* lässt sich auch ein stärkerer Gasdruck hervorbringen.

Statt eines mit Hahn versehenen gläsernen Gasleitungsrohres kann man selbstverständlich auch eine gewöhnliche Röhre verwenden, welche am äusseren Ende mit einem Kautschukschlauch in Verbindung steht, der durch einen Schraubquetschhahn verschlossen werden kann.

Auch alle anderen in diesem Werke erwähnten constanten Gasentwickelungsapparate (s. bei Schwefelwasserstoff etc.) können zur Entwickelung von Wasserstoff benutzt werden.

Reinigung des Gases.

Für die meisten Zwecke ist eine umständliche Reinigung kaum nöthig. Einschaltung einer mit Natronlauge gefüllten Waschflasche genügt in der Regel.

Soll das Gas besonders rein sein, so leitet man es ausserdem noch durch ein Gefäss, in welchem sich eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumbichromatlösung befindet.

§. 2.

Eigenschaften des Wasserstoffes und Versuche mit demselben.

Versuche, welche das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffes charakterisiren. 1. Um das geringe specifische Gewicht des Gases im Verhältniss zu unserer Atmosphäre zu zeigen, hebe man einen in der pneumatischen Wanne mit Wasserstoff gefüllten Cylinder mit der Oeffnung nach unten in die Höhe und führe eine brennende Wachskerze an einem Draht an die Mündung des Cylinders. Wenn das Gas sich entzündet hat, kehre man den Cylinder um, worauf sogleich aller Wasserstoff in die Höhe steigt und die Flamme sehr gross wird, aber bald erlischt.

2. Aus einem Gefäss, dessen Mündung sich oben befindet, steigt das Gas sofort in die Höhe, während sich Luft an seine Stelle begiebt.

Fig. 65.

Ein mit Wasserstoff gefüllter Cylinder wird eine Minute lang aufrecht hingestellt; die alsdann eingeführte Kerze brennt ruhig im Inneren des Cylinders weiter und kann natürlich keine Entzündung des bereits entwichenen Gases bewirken.

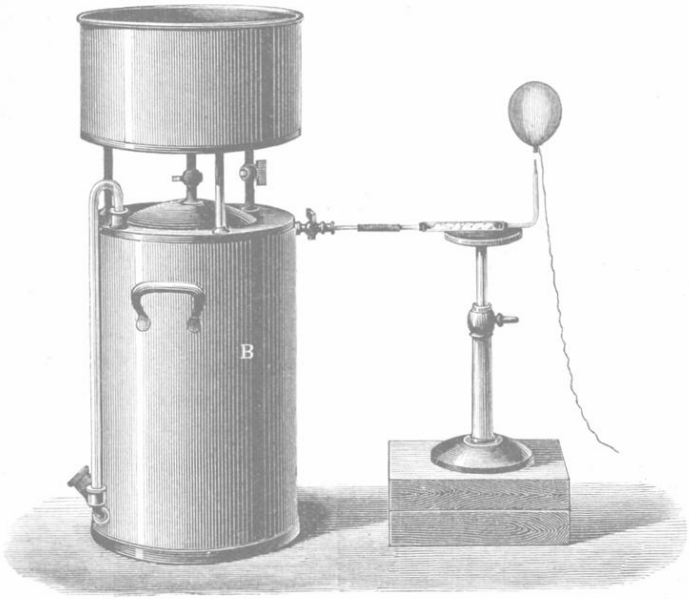
3. Ueberfüllen des Wasserstoffs nach aufwärts durch die Luft. Ein mit dem Gas gefüllter Cylinder, stets mit der Mündung nach unten, wird so an die untere Oeffnung eines anderen verticalen, leeren, gleich grossen Cylinders gehalten, wie es Fig. 65 zeigt. Das nach oben entweichende Gas sammelt sich im verticalen Cylinder und wird schliesslich fast sämmtlich dort angekommen sein,

wenn man den schräg gehaltenen Cylinder mit seinem Boden allmälig tiefer senkt, bis er schliesslich dem oberen Cylinder gerade gegenüber steht.

Im letzteren lässt sich nun das Wasserstoffgas entzünden, während der untere Cylinder nur atmosphärische Luft enthält.

4. Füllen und Aufsteigenlassen eines Collodiumballons. Ein Ballon von dünner Fischblase oder Collodium, wie man sie jetzt überall im Handel findet [1]), wird durch Aussaugen möglichst von Luft

Fig. 66.



entleert, an seinem unteren Ende mit einer aus feinem Seidenfaden gebildeten Schlinge versehen und nun auf eine etwas zur Spitze ausgezogene Glasröhre geschoben (Fig. 66), aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, das durch Passiren einer mit Baumwolle oder Chlorcalcium gefüllten

[1]) Will man sich solche Collodiumballons selbst herstellen, so schwenkt man wasserfreies Collodium in wohl gereinigten und getrockneten Glaskolben herum, so dass die ganze innere Glaswand bis vorn zum Halse (inclusive) damit benetzt ist und lässt dann den Ueberschuss der Flüssigkeit aus dem vertical verkehrt gestellten Kolben ausfliessen. Ist der Collodiumüberzug vollkommen trocken, so wird derselbe am Halse des Kolbens vorsichtig abgelöst; dann binde man den entstandenen Schlauch an eine Glasröhre und bewirke durch Saugen an derselben, dass sich die Collodiumhaut im Inneren des Kolbens völlig von dem Glase lostrennt. Durch Eintauchen des Kolbens in heisses Wasser wird dies erleichtert. Die Arbeit ist nicht ganz leicht und der Ballon bekommt bald Risse, wenn seine Wandstärke ungleichmässig ist oder das verwendete Collodium nicht völlig wasserfrei war.

Röhre von mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen und Feuchtigkeit befreit ist. Durch den Druck des aus dem Gasometer oder dem Entwickelungsgefäss austretenden Gases wird der Ballon aufgeblasen. Sobald seine Wandungen sich straff anspannen, schliesst man die Gaszufuhr durch Zuziehen der Fadenschlinge ab und entfernt den Ballon von der Glasröhre. Wenn der Faden nicht zu lang und schwer ist, steigt der losgelassene Ballon rasch bis zur Decke des Zimmers, verbleibt daselbst einige Stunden und sinkt dann allmälig wieder herab. In Folge der Diffusion des Wasserstoffes durch die Membran tritt nämlich bald Luft an dessen Stelle, wodurch natürlich die Steigkraft vermindert und schliesslich ganz aufgehoben wird. Ist die Fadenschlinge nicht fest zugezogen, so sinkt der Ballon sehr rasch wieder (nach $^1/_2$ bis 1 Stunde).

5. Mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen steigen sehr rasch in die Höhe. Dieser Versuch ist wegen des häufig sehr vorzeitigen Zerplatzens der Seifenblasen für Vorlesungen nicht gerade sehr geeignet. Am sichersten lässt er sich in der Weise ausführen, dass man gute Seifenlösung aus Glycerin- oder Mandelseife unter Zusatz von etwas Glycerin bereitet und ein Tröpfchen der Flüssigkeit mittelst eines Glasstabes auf die oben trichterartig erweiterte Oeffnung einer ziemlich engen, vertical gehaltenen Glasröhre bringt, durch welche ein mässig starker Wasserstoffstrom austritt. Die sich bildende Blase muss bei Zeiten durch heftiges Schütteln der Röhre abgelöst werden. Letztere muss daher durch einen biegsamen Kautschukschlauch mit dem constanten Wasserstoffapparat oder Wasserstoffgasometer verbunden sein.

In der Regel bildet sich nach dem Wegschleudern der ersten Blase, welche rasch zur Zimmerdecke steigt, noch eine zweite, dann eine dritte Blase u. s. w.

6. Wasserstoffgas auf der Wage. Um zu zeigen, dass Wasserstoffgas leichter ist als ein gleich grosser Raum Luft, hat man nur nöthig, ein mittelgrosses Becherglas verkehrt auf drei Holzstückchen zu setzen, welche auf der Schale einer Wage liegen, dann diese ins Gleichgewicht zu bringen (dies hat vor der Vorlesung zu geschehen) und nun Wasserstoffgas unter das Becherglas strömen zu lassen. Alsbald steigt die Wagschale in höchst auffallender Weise.

Bestimmung seines specifischen Gewichtes.

Will man den obigen Versuch zu einem quantitativen machen und auf ganz einfache, sehr rasch auszuführende Weise constatiren, dass Wasserstoffgas etwa vierzehn und ein halb mal leichter ist als ein gleiches Volumen Luft, so empfehle ich auf folgende Art zu verfahren:

Ein Literkolben, dessen Marke sich etwas hoch oben am Halse befindet, wird mit einem Kautschukstopfen versehen, welcher zwei Glasröhren trägt (Fig. 67 a. f. S); von diesen reicht die eine bis zum Boden des Kolbens, während die andere dicht am Stopfen endigt. Beide Röhren

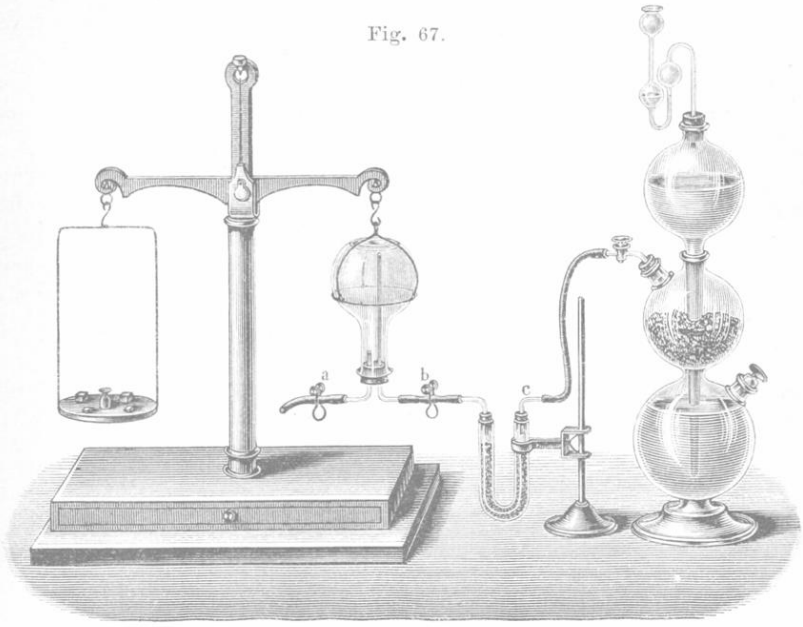
tragen an ihren äusseren Enden kurze Kautschukschläuche, über welche Schraubquetschhähne geschoben sind.

Die ganze Vorrichtung wird in der Weise statt der einen Wagschale an einer noch Centigramme anzeigenden Wage aufgehängt, wie die Figur dies verdeutlicht.

Man bringt die Wage ins Gleichgewicht (dies hat vor der Vorlesung zu geschehen) und schiebt hierauf in das Schlauchstück der längeren Röhre eine Glasröhre, durch welche ein getrockneter Wasserstoffstrom eintritt (eine Chlorcalciumröhre genügt).

Derselbe wird am besten aus einem grossen constanten Entwickelungsapparat direct zugeführt und nicht aus einem Gasometer, weil dann

Fig. 67.



das Gas stets etwas lufthaltig ist. Der Wasserstoffstrom sollte ziemlich kräftig sein, damit bald alle Luft ausgetrieben ist. Nach dreiviertel oder einer Minute ist dies bei starkem Strome vollständig geschehen, man schliesst dann zuerst den Quetschhahn *b*, dann den Hahn *a* und entfernt hierauf die in den Schlauch bei *b* eingeschobene Glasröhre.

Sofort steigt der Wagebalken auf der Seite des Kolbens weit in die Höhe, kommt aber ins Gleichgewicht, wenn man 1,14 g (bei 15° und 760 mm Barometerstand) Gewichte auf den Boden des Literkolbens legt.

Somit wiegt 1 Liter Wasserstoff bei der betreffenden Temperatur und dem vorhandenen Luftdruck 1,14 g weniger, als 1 Liter Luft bei denselben Umständen.

Da nun 1 Liter Luft bei 15° und 760 mm Druck 1,225 g wiegt, so muss $1{,}225 - x = 1{,}14$ sein, wenn mit x das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff bei den gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen bezeichnet wird. Dann ist

$$x = 1{,}225 - 1{,}14 = 0{,}085,$$

$$\frac{1{,}225}{0{,}085} = 14{,}4,$$

also ist Wasserstoffgas 14,4 mal leichter, als ein gleich grosser Raum Luft.

Differirt der Barometerstand und die Temperatur sehr erheblich von 760 mm resp. 15°, so kann man sich leicht die geänderten Zahlen berechnen; bezüglich der Temperatur nach der Formel

für Luft: $\frac{1{,}2932}{1 + 0{,}003665 \,.\, t^0}$ und für Wasserstoff: $\frac{0{,}0895}{1 + 0{,}003665 \,.\, t^0}$,

wobei t^0 die betreffende Temperatur bezeichnet, 1,2932 das Gewicht von 1 Liter Luft bei 0° und 760 mm Druck, und 0,0895 das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff bei diesen Verhältnissen ausdrückt.

Die Differenzen sind bei geringen Schwankungen nicht gross; so werden bei 12° und 760 mm die Zahlen 1,2387 für Luft und 0,0858 für Wasserstoff berechnet; die Differenz beträgt 1,1525 g, während der directe Versuch bei 12° und 751 mm die Zahl 1,150 ergab. Ist der herrschende Barometerstand von 760 mm wesentlich verschieden, so hat man die auf die Temperatur berechneten Zahlen noch mit dem Bruch $\frac{b}{760}$ zu multipliciren, wobei b die betreffende Barometerhöhe bezeichnet.

7. Rasche Diffusion des Wasserstoffes.

a) Die mit dem geringen specifischen Gewicht des Wasserstoffgases im Zusammenhange stehende bedeutende Diffusionsgeschwindigkeit desselben lässt sich durch folgenden, sehr instructiven Versuch darthun.

Eine 3 bis 4 cm weite und 10 cm lange Glasröhre wird einerseits in der Weise trichterartig ausgezogen, wie es die Fig. 68 (a. f. S.) zeigt. Dann breite man einen dicken, gleichmässigen Gypsbrei in etwa $^1/_2$ cm hoher Schicht auf einer Glasplatte aus und steche mit dem weiteren Ende der Glasröhre einen Gypsstopfen in dieselbe hinein. Wenn der Brei genügend fest geworden ist, um nicht mehr zu fliessen, aber doch noch nicht ganz erstarrt ist, zieht man die Röhre sammt der in ihr befindlichen Gypsscheibe nach der Seite hin weg, drückt die Gypsscheibe mit Hülfe eines Korkstopfens tiefer in die Röhre ein und giesst nun einige Tropfen dünnen Gypsbreies auf die Gypsscheibe, um den zwischen ihr und der Glaswand befindlichen Zwischenraum völlig auszufüllen. Dann trocknet man den so erhaltenen und eingekitteten Gypsstopfen in gelinder Wärme aus. Das zur engen Röhre ausgezogene Ende des trichterförmigen Gefässes wird nun durch einen circa 20 bis 25 cm langen Kautschukschlauch mit einer etwa 40 cm Länge besitzenden Glasröhre verbunden.

Zur Ausführung des Versuches schiebe man eine unten gebogene, enge Glasröhre von unten durch den ganzen Apparat hindurch bis dicht unter die Gypsplatte, wie die Figur erkennen lässt, verschliesse das obere weite Ende der Trichterröhre mit einem gut passenden Kautschukstopfen und leite durch die enge, eingeschobene Glasröhre einen Strom von Wasserstoff ein. Derselbe verdrängt bald alle atmosphärische Luft aus dem Apparat, indem er mit dieser unten ausströmt. Kann man sicher sein, dass der ganze Apparat unterhalb der Gypsplatte mit Wasserstoff gefüllt ist, so zieht man die enge Röhre unter fortwährendem Gaszufluss langsam heraus und taucht das untere Ende des Apparates rasch in ein mit gefärbtem Wasser gefülltes Glas. Wenn jetzt durch Wegnahme des Korkstopfens die Diffusion durch die Gypsplatte ermöglicht wird, so diffundirt der Wasserstoff mit viel grösserer Geschwindigkeit in die atmosphärische Luft hinaus, als diese durch den Gyps in das Innere des Trichtergefässes eindringen kann; in letzterem entsteht somit ein luft- resp. gasverdünnter Raum und das gefärbte Wasser steigt, vom Atmosphärendruck getrieben, in der Röhre bis etwa 30 cm in die Höhe.

Fig. 68.

Um keine falsche Vorstellung von der Diffusion des leichten Gases hervorzurufen, kann man auch vor Wegnahme des Korkstopfens den Kautschukschlauch in der Weise nach abwärts umbiegen, wie es Fig. 68 zeigt. Die Diffusionserscheinung ist dann ebenso deutlich und es hat nicht den Anschein, als ob das Wasserstoffgas einfach in die Höhe stiege und das Wasser nachziehe, wie ein Luftballon die Gondel.

b) Mit folgendem Apparat lässt sich die Diffusionswirkung noch viel auffallender darthun.

Eine kleine runde Thonzelle, wie solche zu den galvanischen Batterien verwendet werden, verschliesst man mit einem gut passenden Kautschuk-

stopfen, durch welchen eine enge Glasröhre führt, Fig. 69. Diese ist andererseits mittelst eines Stückes Kautschukschlauch durch eine andere Röhre so weit verlängert, dass die Gesammtlänge etwa 1 m beträgt. Das unterste Ende der Röhre reicht durch einen Stopfen in ein mit dunkel gefärbtem Wasser gefülltes Gefäss, dessen andere Tubulatur *b* eine beiderseits offene, oben etwas verengte Glasröhre trägt, welche bis in das Wasser eintaucht, während die lange Röhre *a* nur bis unter den Stopfen herabreicht.

Zur Ausführung des Versuches lässt man einen recht kräftigen Wasserstoffgasstrom aus einer kleinen Glasglocke austreten (etwa einem gläsernen Vorstoss, wie solche bei Destillationen benutzt werden) und stülpt diese über den Thoncylinder. Fast augenblicklich springt aus der Röhre *b* ein fast 1 m hoher Wasserstrahl empor, da das Wasserstoffgas mit bedeutender Geschwindigkeit durch die Poren des Cylinders in denselben eintritt und somit, weil die vorhandene Luft bei Weitem nicht so rasch herausdiffundirt, im Inneren des Cylinders und dem damit communi-

Fig. 69.

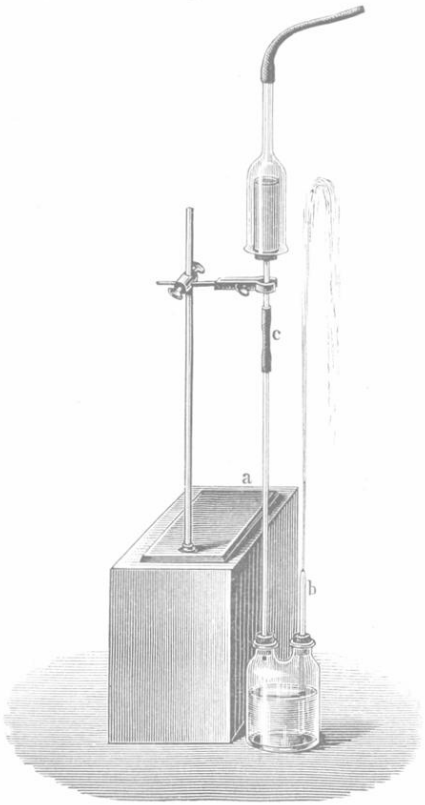
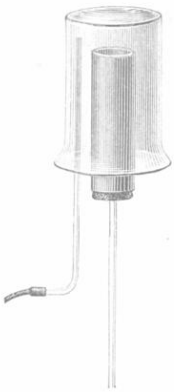


Fig. 70.



cirenden Gefäss einen beträchtlichen Druck hervorruft. Statt der engen Glocke kann auch ein umgestürztes Becherglas in der durch Fig. 70 dargestellten Weise benutzt werden.

Wenn der Wasserstrahl aufhört, so ist das Innere des Cylinders und Gefässes zum grossen Theil mit Wasserstoffgas gefüllt; man schiebt dann

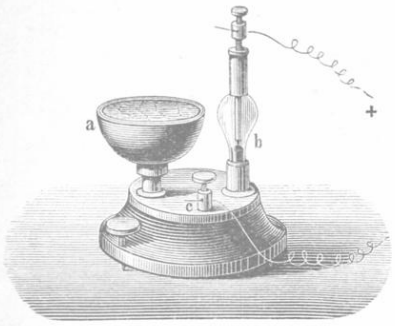
rasch die Röhre *a* so weit in das Gefäss herab[1]), dass sie tief in das Wasser taucht und entfernt langsam die noch fortwährend Wasserstoffgas zuführende Glocke, während man der Röhre *a* durch Umbiegen des Verbindungsschlauches *c* die in Fig. 64 gezeichnete Stellung giebt. Durch die rasche Diffusion des im Thoncylinder enthaltenen Wasserstoffes nach aussen entsteht innen ein verdünnter Raum und die gefärbte Flüssigkeit steigt bis fast zum Thoncylinder in die Höhe, während durch *b* Luftblasen eintreten. Die Thonzelle darf nicht nass geworden, oder muss wieder gut ausgetrocknet sein, wenn der Versuch nochmals damit gelingen soll.

c) Gasindicator nach Ansell. Die raschere Diffusion specifisch leichter Gase kann mit Hülfe des nachfolgend beschriebenen Gasindicators, eines Apparates von praktischer Bedeutung, veranschaulicht werden.

Das angewandte Princip besteht darin, dass über dem einen Schenkel eines mit Quecksilber gefüllten U-Rohres ein Gefäss mit poröser Wandung angebracht ist. Sammelt sich ein leichtes Gas in dem Raume, in welchem der Apparat aufgestellt ist, so diffundirt dasselbe durch die poröse Wand und übt auf das Quecksilber einen Druck aus; in Folge dessen steigt dieses im anderen Röhrenschenkel und schliesst hierbei einen galvanischen Strom, in welchen eine elektrische Schelle geschaltet ist.

Der Warnapparat[2]), wie er in Steinkohlengruben im Gebrauch ist, besteht aus einer gusseisernen, hohlen Halbkugel *a*, Fig. 71, an welcher sich eine eiserne U-Röhre befindet. Die Oeffnung der Halbkugel ist durch eine luftdicht eingekittete Platte aus Thonzellenmasse verschlossen, dagegen trägt der jenseitige Schenkel der U-Röhre eine sich oben erweiternde Glasröhre *b*, in welcher der Quecksilberspiegel deutlich beobachtet werden kann. Auf den oberen Theil der Glaskugel ist eine Messingfassung aufgekittet, in der ein Metallstift, welcher mit dem einen Pol der galvanischen Batterie in Verbindung steht, mittelst einer feinen Schraube genau so eingestellt werden kann, dass er bei richtiger, horizontaler Stellung des Apparates den Quecksilberspiegel beinahe berührt.

Fig. 71.



Die eiserne U-Röhre steht mit einer Klemmschraube in metallischer Verbindung und gestattet so dem bei *c* eintretenden Strom, zu dem

[1]) Das Herabschieben der Röhre im Kautschukstopfen wird sehr erleichtert, wenn die Röhre an der betreffenden Stelle mit etwas Talg bestrichen war. — [2]) Mechanicus J. W. Albert in Frankfurt a. M. fertigt derartige Apparate zu billigem Preise.

Quecksilber zu gelangen. Sobald das Quecksilber in Folge des Diffusionsdruckes im Gefäss *a* nur im Geringsten in der Glasröhre *b* steigt, so schliesst sich der Strom und die an beliebiger Stelle in denselben eingeschaltete Schelle beginnt zu ertönen.

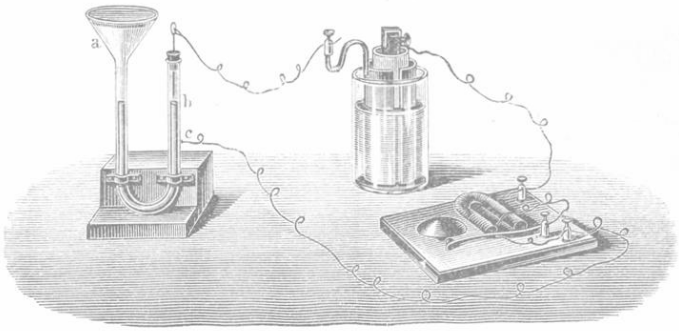
Durch genaues Einstellen des Stiftes kann dem Apparat sehr grosse Empfindlichkeit ertheilt werden, doch ist dann nöthig, dass er sich an einem Orte befindet, welcher von Temperaturschwankungen wenig berührt wird.

Um diese Vorrichtung zu einem Vorlesungsversuche zu benutzen, lässt man Leuchtgas aus einer unangezündeten Gaslampe in $^1/_4$ bis $^1/_2$ m Entfernung gegen den Apparat strömen und sofort wird die am anderen Ende des Saales aufgestellte Schelle ertönen. Oder man bringt den Warnapparat etwas erhöht in einen grossen Kasten, z. B. den Abzugsschrank, in welchem jedoch die zum Kamin führenden Oeffnungen zu schliessen sind und keine Flamme brennen darf. Man öffnet einen Gashahn in dem Schrank und schliesst sofort die Thür desselben. Nach wenigen Augenblicken schlägt die Warnglocke.

Die Selbstanfertigung eines einfacheren Vorlesungsapparates nach diesem Princip bietet keinerlei Schwierigkeiten. Ich verfuhr in folgender Weise:

Eine etwa 20 cm lange Trichterröhre mit ungefähr 6 cm weitem Trichter wurde über einer breiten Schnittbrennerflamme U-förmig umgebogen, wie Fig. 72 zeigt, und dann in den Schenkel *b* ein Platindraht eingeschmolzen. Diese für den Ungeübten nicht ganz leichte Arbeit

Fig. 72.



lässt sich am besten so ausführen, dass man die Oeffnung im Trichter durch einen kleinen Kork verschliesst, die betreffende Stelle der Röhre nach dem Anwärmen mit einer möglichst spitzen (z. B. Löthrohr-) Flamme erweicht, dann ausserhalb der Flamme mit dem Draht etwas hineinsticht und denselben rasch wieder herauszieht. Er nimmt ein dünnes Glasröhrchen als Schweif mit sich, welches dann mit der Scheere ziemlich dicht an der U-Röhre abgeschnitten wird. In die entstandene Oeffnung

schiebt man nun den Draht ein und schmilzt mit spitzer Flamme die Glasmasse rings herum an. Wem diese übrigens leichte Arbeit nicht gelingt, der erhitze einfach die Stelle der Röhre mit spitzer Flamme bis zum tüchtigen Weichwerden und stosse den glühend gemachten Draht durch die erweichte Glaswand bis ins Innere der Röhre. Alsdann ist möglichst langsam abzukühlen und die Röhre dicht zu berussen, weil sie häufig in Folge der Anhäufung von Glasmasse an der erweicht gewesenen Stelle springt. Sollte das in die Röhre ragende Ende des Platindrahtes mit Glasmasse überzogen sein, so feilt man diese durch eine von oben in die Röhre geschobene dünne, runde Feile ab; es genügt, wenn nur an einer Stelle der Draht blossliegt.

In einem Schälchen wird nun Gyps mit so viel Wasser zusammengerührt, dass ein dicker, aber noch flüssiger Brei entsteht, welchen man auf eine Glasplatte ausgiesst, so dass sich auf derselben eine Gypsschicht bildet, grösser als die Trichteröffnung und etwa 3 mm dick. In die Schicht drückt man den Glastrichter hinein, löst nach kurzer Zeit, sobald der Gyps etwas angetrocknet ist, den ausserhalb des Trichters befindlichen Brei ab und schiebt dann den Trichter, ohne ihn in die Höhe zu heben, sammt der seine Oeffnung überspannenden Gypsplatte über den Rand der Glasscheibe ab.

In aufrechter Stellung befestigt, wird der Trichter bis zum nächsten Tage der Ruhe überlassen, damit die Gypsplatte vollständig austrocknen kann. Dann füllt man durch den Schenkel *b* so viel Quecksilber ein, dass dieses auf beiden Seiten noch etwa 4 cm vom Röhrenende entfernt ist und schiebt in den Schenkel *b* einen kleinen Kork, durch welchen ein eiserner Stift oder ein Platindraht führt, der an seinem oberen Ende mit dem einen Poldraht der Batterie in Verbindung steht. Der Kork muss noch mit einem Einschnitt versehen sein, damit die Luft über dem Quecksilber beim Aufsteigen desselben austreten kann. Der Draht wird fast bis auf die Oberfläche des Quecksilbers herabgeschoben und der eingeschmolzene Draht *c* mit dem anderen Pole der Batterie, resp. dem zum Schellenapparat führenden Leitungsdraht verbunden.

Wenn auch ein wie beschrieben hergestellter Gasindicator an Empfindlichkeit den feiner construirten käuflichen Apparaten nachsteht, so genügt er doch den oben erwähnten Versuchen und allen für Vorlesungszwecke zu stellenden Anforderungen.

Lässt man Wasserstoff oder Leuchtgas in starkem Strome direct gegen die Gypsplatte treten, so steigt das Quecksilber in dem Röhrenschenkel *b* um mehrere Centimeter.

d) Diffusion von Wasserstoff durch glühendes Platin. Victor Meyer stellt den Versuch in folgender Weise an (Privatmittheilung).

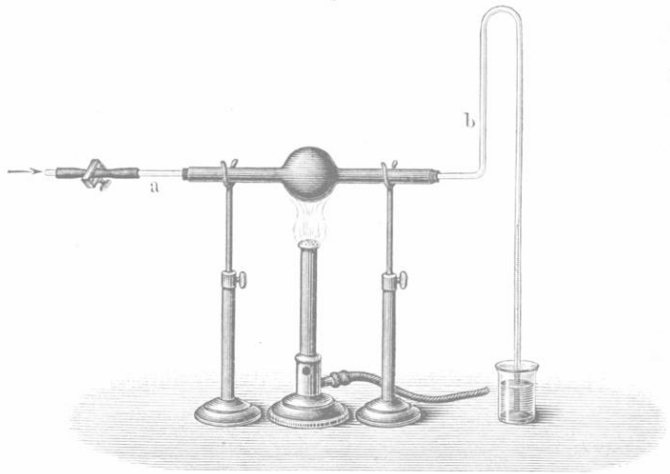
Der Apparat besteht aus einer Kugelröhre von Platin, welche beiderseits mit gut schliessenden Stopfen versehen ist. Durch die Bohrung des einen führt eine mittelst Schlauchstück und Quetschhahn verschliess-

bare gewöhnliche Glasröhre *a*, Fig. 73, während der andere Stopfen eine capillare Röhre (Thermometerröhre) *b* trägt, welche erst aufwärts, dann abwärts gebogen ist.

Das Platinrohr wird von zwei Gabelstativen getragen. Zur Ausführung des Versuches lässt man bei *a* gut getrocknetes Wasserstoffgas einströmen, so lange, bis die Luft sicher verdrängt ist, was man daran erkennt, dass die Blasen, welche in einem mit Seifenwasser gefüllten Schälchen beim Eintauchen der Röhre *b* sich bilden, nach Wegnahme des Schälchens bei der Entzündung ruhig ohne Verpuffung brennen.

Dann erhitzt man die Platinkugel mit Hülfe eines besonders kräftigen Gasbrenners (Münke's Brenner), während der Wasserstoffstrom fort-

Fig. 73.



dauert. Glüht die Kugel lebhaft, so taucht man das Ende der Röhre *b* in ein mit Indigolösung gefülltes Bechergläschen und schliesst den Quetschhahn. Trotzdem die Kugel fortfährt, stark zu glühen, steigt nach kurzer Zeit die blaue Flüssigkeit in der Thermometerröhre hinauf, ein Beweis, dass Wasserstoff durch die glühende Platinwand diffundirt. Hinter die Thermometerröhre heftet man ein Papierblatt, damit auch aus der Ferne das Steigen der Indigolösung zu erkennen ist. Droht dieselbe in die Platinröhre überzufliessen, so beendet man den Versuch, indem man durch Oeffnen des Quetschhahnes wieder Wasserstoff eintreten lässt.

e) Wasserstoffgas durchdringt Papier mit grosser Leichtigkeit. Ueber den aus einer senkrechten Röhre austretenden Gasstrom halte man ein grösseres Blatt Filtrirpapier und zünde das Gas oberhalb des Papieres an; natürlich enzündet sich letzteres auch sehr bald.

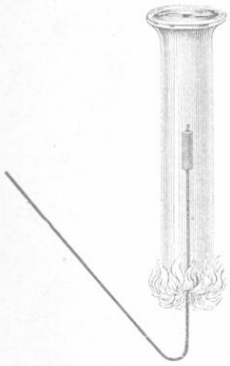
8. Wasserstoffgas unterhält die Verbrennung einer Kerze nicht. Ein mit Wasserstoff gefüllter Cylinder wird aus der pneuma-

tischen Wanne emporgehoben, und eine an langem Draht befestigte Wachskerze von unten in den Cylinder eingeführt, Fig. 74. Das Gas selbst entzündet sich, die Kerze aber erlöscht; beim Herausnehmen aus dem Cylinder lässt sie sich an der Flamme des brennenden Wasserstoffes wieder in Brand setzen.

9. Wasserstoff brennt im Sauerstoff der Luft mit schwach leuchtender Flamme; das Product ist Wasser.

Um alle Feuchtigkeit zurückzuhalten, wird das Gas durch eine Röhre geleitet, welche mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt ist. Der aus einer Messing- oder Platinspitze aufwärts ausströmende Wasserstoff wird entzündet, aber erst dann, wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem ganzen Apparate ausgetrieben ist. (Entzündet man Wasserstoffgas, welches aus einer Glasröhre ausströmt, so zeigt die Flamme sehr bald eine gelbliche, durch die Glasbestandtheile verursachte Färbung; deshalb ist eine metallene Spitze vorzuziehen.) Man hält nun eine etwas hohe Glasglocke über die Flamme, so dass sich auf jener der gebildete Wasserdampf condensirt. Die Glocke beschlägt sich sehr rasch, und bald rinnen kleine Wassertröpfchen herab. Bläst man die Wasserstoffflamme aus oder bringt sie durch momentanes Zudrücken eines Verbindungsschlauches durch Unterbrechen der Gaszufuhr zum Erlöschen (was viel leichter auszuführen ist), so wird eine über den unangezündeten Wasserstoffstrom gehaltene Glocke durchaus nicht beschlagen. Dabei ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass man die Glasglocke, in welche das Wasserstoffgas unangezündet einströmte, herumdreht, mit der Mündung nach oben, ehe man den Gasstrom zur Wiederholung des Versuches abermals entzündet, weil sonst die Glocke noch mit Wasserstoff gemischte Luft enthält und Explosion eintreten könnte.

Fig. 74.



Um die Wasserbildung in etwas grösserem Maassstabe auszuführen, benutze man einen der Fig. 75 ähnlich construirten Apparat.

Das aus dem Gasometer *a* oder einem Kipp'schen Apparat austretende Wasserstoffgas wird in der Chlorcalciumröhre *b* von Feuchtigkeit befreit und an der Messing- oder Platinspitze entzündet. Der als Verbrennungsproduct gebildete Wasserdampf wird mittelst eines gewöhnlichen Aspirators oder einer sonstigen Saugvorrichtung in den Glastrichter *c* und von da in die U-Röhre geleitet, welche von aussen durch ein Gefäss mit kaltem Wasser abzukühlen ist. Im unteren Theile der U-Röhre sammelt sich allmälig das gebildete Wasser an.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser lässt sich nach Piccard in folgender Weise ganz besonders anschaulich und glänzend demonstriren (Fig. 76). Die beiden Gase werden, jedes für

sich, aus mit weiten Hähnen versehenen Gasometern zugeleitet, passiren je eine Waschflasche, welche mit Wasser oder Schwefelsäure zu füllen ist, und treten hierauf in dem aus Platin bestehenden Gabelrohr *a b c d*

Fig. 75.

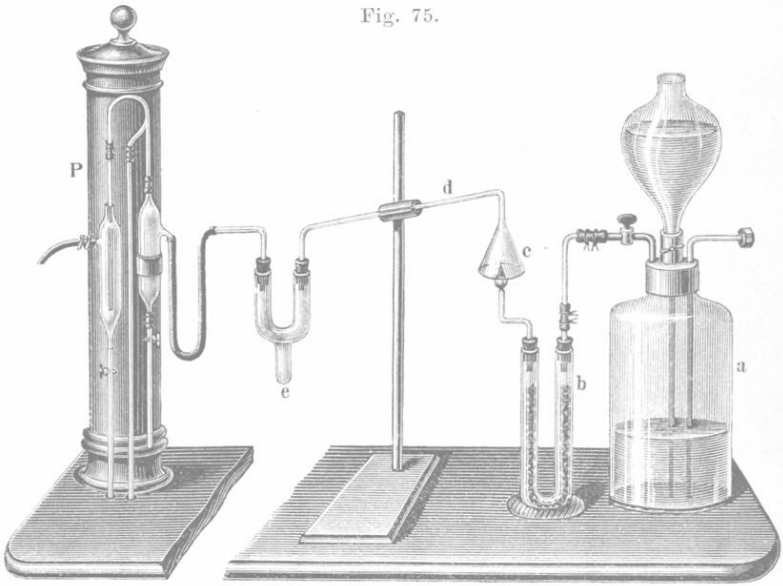
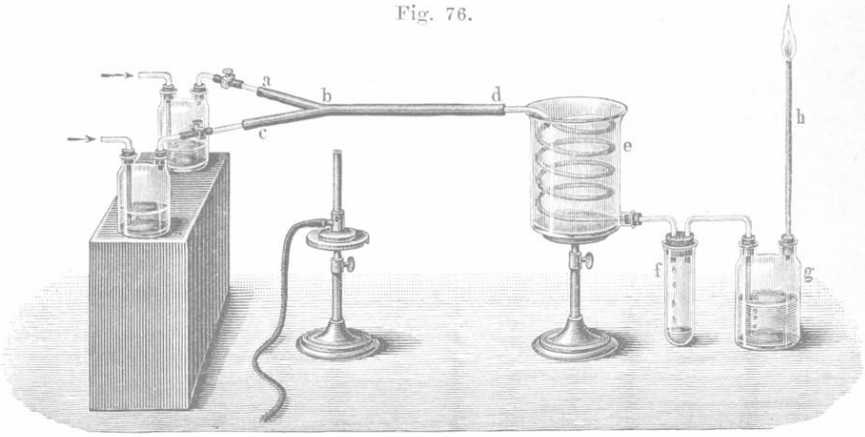


Fig. 76.



zusammen, welches bei *b* zum Glühen erhitzt wird. Der gebildete Wasserdampf condensirt sich im weiten Kühlrohr *e*, das Wasser sammelt sich in *f*. Etwa unverbundenes Gas passirt durch die Flasche *g*.

Das 40 cm lange, 8 bis 10 mm weite Platinrohr wiegt circa 80 g und kostet etwa ebenso viel Mark. Da das Platinloth durch die hohe

Temperatur an der Verbrennungsstelle leidet, ist es zweckmässig, an dieser Stelle die Platinröhre durch eine innen angebrachte muffelartige Verdickung zu verstärken. Die Abzweigröhren *a b* und *b c* sind etwa halb so lang wie das Stück *b d*. Die bei *a*, *c* und *d* in die Platinröhre einzuschiebenden Glasröhren umwickelt man zum besseren Schluss und Schutz vor der Hitze mit Asbestpapier. Um das Zurückschlagen der Wasserstoffflamme zu verhüten, füllt man die schwer schmelzbare Röhre *h* mit feinen Kupferdrehspänen oder zusammengeballtem Kupferdraht, oder setzt die S. 94 beschriebene Vorrichtung auf.

Es ist wichtig, dass vor Beginn des Versuches der Quetschhahn, welcher die Communication zwischen der Sauerstoffwaschflasche und der Platinröhre vermittelt, fest geschlossen ist, da sonst Wasserstoff in die Waschflasche eindringen kann, was später deren Explosion bewirken würde.

Zur Ausführung des Versuches lässt man zunächst nur Wasserstoff durch den Apparat strömen und zündet ihn nach Austreibung der Luft bei *h* an. Die Studirenden sind darauf aufmerksam zu machen, dass die Gasblasen in der Wasserstoffwaschflasche und der Flasche *g* gleich tumultuarisch rasch durchstreichen. Hierauf wird die Gabelungsstelle der Platinröhre durch eine Gaslampe stark erhitzt und nun langsam Sauerstoff zutreten gelassen. Sofort beginnt die Platinröhre lebhaft zu glühen und geräth in intensives Weissglühen, wenn man durch Reguliren des Sauerstoffstromes das richtige Verhältniss der Gase getroffen hat. Alsbald beginnt das gebildete Wasser in die Vorlage zu tropfen und dann fast continuirlich zu fliessen, während nur wenige Gasblasen durch die letzte Flasche *g* entweichen und die Flamme bei *h* erlöscht. Sobald die Platinröhre glüht, ist weiteres Erhitzen von aussen überflüssig. Die Intensität des Weissglühens ist so stark, dass hierdurch bei Abendvorlesungen der ganze Saal beleuchtet wird.

In Ermangelung der gabelförmigen Platinröhre lässt sich nach A. W. Hofmann auch ein Platinkolben mit seitlichem Rohr verwenden (s. bei Salpetersäure). Die Gase sind durch thönerne Pfeifenstiele zuzuleiten. Die Einrichtung des Apparates ergiebt sich aus der Zeichnung.

Auch durch eine gerade Platinröhre, in welche man beide Pfeifenstiele einschiebt, lässt sich das Gabelrohr ersetzen, aber letzteres giebt brillanteren Effect, weil das Gas durch weite Röhren zuströmt.

10. Entzündung des Gases durch Platinschwamm. Statt durch eine Flamme lässt sich Wasserstoffgas auch mit Hülfe fein vertheilten Platins zur Entzündung bringen. Das wenigstens durch Baumwolle getrocknete Gas lässt man aus einer engen Röhre auf einen zuvor ausgeglühten und wieder erkalteten Platinschwamm strömen, welcher mit einer Pincette festgehalten und langsam der Brenneröffnung genähert wird.

11. Zündmaschine. Die auf die Entzündbarkeit des Wasserstoffs durch Platinschwamm basirte Zündmaschine hat nur mehr ein histori-

sches Interesse, verdient aber doch in Vorlesungen erwähnt zu werden. Da sich die Beschreibung ihrer Construction in allen Lehrbüchern findet, und man doch nicht in die Verlegenheit kommt, eine solche Maschine verfertigen zu müssen, sei hier nur auf Füllung und Instandhaltung derselben Bezügliches erwähnt.

Vor allen Dingen verwende man arsenfreies Zink (das Zinkblech ist in der Regel solches, weil sich arsenhaltiges Metall nicht gut walzen lässt), das in Form eines rundlichen Stückes an einem Kupferdraht so weit in der inneren Glocke der Zündmaschine herabhängt, dass seine tiefsten Punkte etwa 1 cm höher liegen, wie der untere Rand dieser Glocke. Nach frischer Füllung lasse man den Inhalt der Glocke mehrmals ausströmen, während der Platinschwamm weggenommen oder mit einer Hülle bedeckt ist, damit das noch lufthaltige Gas nicht mit ihm in Berührung kommt und Explosion verursacht.

So lange die Säurefüllung und somit das Gas noch heiss ist, lasse man dasselbe nicht gegen den Platinschwamm ausströmen, da derselbe sonst leicht verdirbt.

Der Platinschwamm muss von Zeit zu Zeit, weil sich Staub und Feuchtigkeit hineinsetzt, ausgeglüht werden, was einfach dadurch geschieht, dass man den Gasstrom auf andere Weise anzündet und seine Flamme den Platinschwamm treffen lässt. Ist letzterer trotzdem nicht dauernd brauchbar zu machen, so ist Zink oder Schwefelsäure arsenhaltig und müssen entfernt werden, oder der Schwamm selbst taugt nichts. Zum Füllen der Zündmaschine verwende man ziemlich verdünnte und wieder abgekühlte Säure, damit nicht durch Entwickelung von schwefelwasserstoffhaltigem Gas der Platinschwamm verdorben wird.

§. 3.

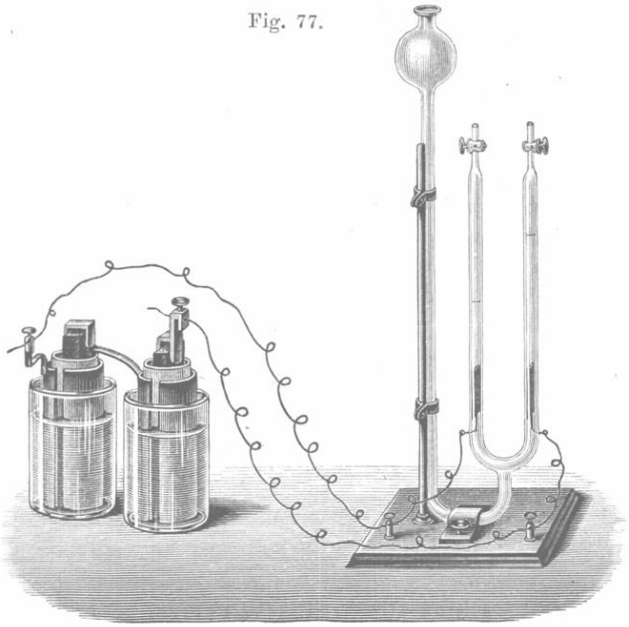
Elektrolyse des Wassers.

1. Apparat Fig. 77 (a. f. S.) besteht aus einer U-förmigen, mit Hähnen versehenen Glasröhre, an deren Krümmung eine aufwärts gebogene Trichterröhre angeschmolzen ist. In den Trichter wird vorsichtig so viel 12fach verdünnte Schwefelsäure (1,1 specif. Gew.) eingegossen, dass die U-Röhre vollständig, bis gerade unter die (natürlich offen stehenden) Hähne gefüllt ist. Nun verbindet man die Poldrähte einer aus mehreren (mindestens vier) Elementen bestehenden, kräftigen galvanischen Batterie (Zink-Kohle oder Zink-Platin) mit den beiden in das U-Rohr eingeschmolzenen Platindrähten, worauf sich sofort an den mit ihnen in Verbindung stehenden Platinplatten innerhalb der Röhre Gasblasen entwickeln. Zunächst lässt man die Gase einige Zeit aus den geöffneten Hähnen ausströmen, so dass das Wasser mit den Gasen gesättigt wird (dies kann bereits vor

der Vorlesung geschehen sein), und schliesst dann gleichzeitig beide Hähne [1]).

Hierdurch werden die ihres Auswegs beraubten Gase genöthigt, das Wasser in der Trichterröhre hinaufzutreiben. Hat sich genug Gas angesammelt, so unterbricht man den Strom, macht auf die Mengenverhältnisse aufmerksam und bringt an die Mündung desjenigen Schenkels der U-Röhre, welche am meisten Gas enthält, einen brennenden Span, während der Hahn langsam geöffnet wird; das ausströmende Gas brennt mit blasser Flamme, es ist Wasserstoff. Der Oeffnung des anderen Schenkels nähert man von oben ein vertical gehaltenes [2]), glimmendes

Fig. 77.



Hölzchen, welches beim langsamen Aufdrehen des Hahns vom austretenden Gas hell entflammt wird. Hierdurch ist dasselbe als Sauerstoff charakterisirt.

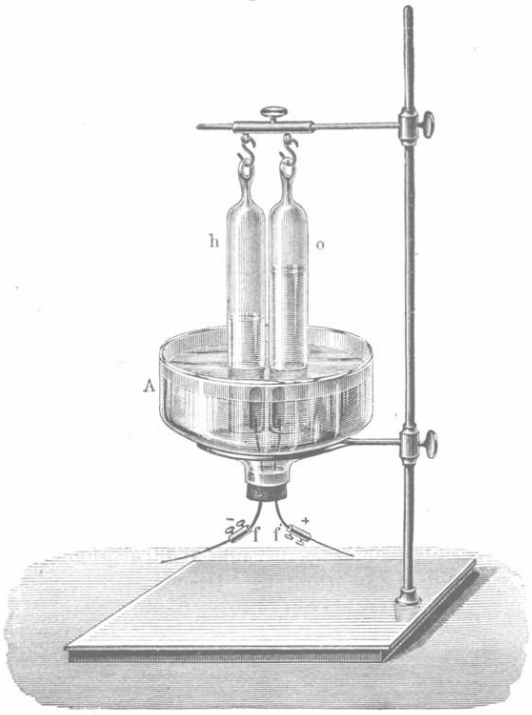
2. Zerlegung des Wassers durch Elektrolyse mit einfacherem Apparat.

Die Röhre eines etwas flachen, an seinem Rande circa 10 bis 15 cm weiten Trichters wird mit Hülfe einer Feile und der Sprengflamme (s. d.)

[1]) Man hüte sich, in den engen Hahnröhren oder den Hähnen selbst Wasser zurückzulassen, denn dieses wird später, wenn das Gas ausströmen soll, zuerst herausgespritzt und kann so die vorgehaltene Kerze oder den glimmenden Span auslöschen und somit den Versuch vereiteln. — [2]) Bei anderer Stellung des Holzspanes wird kein Holz vom Gasstrom getroffen, sondern nur glühende Kohle, die sich nicht entflammen kann.

in der Weise abgeschnitten, wie es die Fig. 74 zeigt. Ein zweimal durchbohrter Kork verschliesst die untere Oeffnung des Trichters, welcher so zu einem conischen Gefäss umgewandelt wird. Durch den Kork führen zwei Glasröhren und durch letztere Platindrähte, an welchen innerhalb des Trichters Blechstreifen desselben Metalls angebracht sind. Man giebt denselben etwa 4 cm Länge und 1,5 cm Breite. Die Glasröhren müssen wenigstens an einem Ende, am besten demjenigen, welches dem Blechstreifen am nächsten liegt, zugeschmolzen werden, was leicht durch

Fig. 78.



einfaches Erhitzen des vorher an der betreffenden Stelle zu einer offenen, aber nicht zu zerbrechlichen Spitze ausgezogenen Röhrenendes erreicht wird. Die Glaswände schmelzen sich, sobald sie weich geworden sind, von selbst luftdicht an die Drähte an.

Die übrigen Fugen zwischen den Röhren und dem Kork und diesem und der Trichterwandung werden mit Siegellack dicht gemacht. Der Trichter ruht auf dem Ringe eines Stativs und wird zu $^2/_3$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) gefüllt. Zwei einerseits zugeschmolzene Röhrchen — grosse Reagenzröhren —, ebenfalls mit dem gesäuerten Wasser gefüllt, verschliesst man mit dem Daumen, dreht sie um und nimmt den Finger erst weg, wenn die Oeffnung sich unter dem Wasser des Trichters

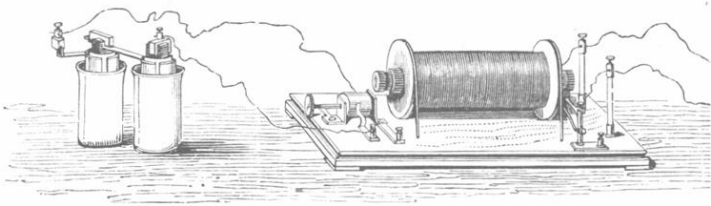
befindet, damit die Röhren vollkommen luftfrei bleiben. Ihre Befestigung über den Polplatten ist durch Klammern oder Drahtringe leicht zu erreichen. Werden nun die äusseren Enden der Platindrähte mit denjenigen einer galvanischen Batterie verbunden, so sammelt sich in der einen Röhre Wasserstoff, während die andere etwa die Hälfte dieses Volums an Sauerstoff aufweist. Wegen der grösseren Löslichkeit des letztgenannten Gases in Wasser erhält man stets etwas zu wenig davon, doch ist das Ueberwiegen des Wasserstoffs nicht besonders auffällig. Wenn sich die Röhrchen genügend mit Gas gefüllt haben, hebt man sie vorsichtig über die Polplatten weg, verschliesst sie noch unter Wasser mit dem Finger und kehrt sie um. Dem grösseren Gasvolum nähert man eine Flamme, an welcher es sich entzündet (Wasserstoff), während ein in das andere Röhrchen getauchter glimmender Holzspan durch das vorhandene Sauerstoffgas zur sofortigen Entflammung gebracht wird.

§. 4.

Volumetrische Synthese des Wassers.

1. Zur Ausführung des wichtigen Fundamentalversuchs, dass 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bei ihrer Vereinigung 2 Vol. Wasserdampf liefern, und also eine Condensation um $^1/_3$ eintritt, ist es nothwendig, die betreffenden Volumina bei solchen Temperatur- und Druckverhältnissen zu betrachten, die dem gebildeten Wasser gestatten, in Dampfform zu existiren. Zu diesem Zwecke hat A. W. Hofmann folgenden Apparat in seiner Einleitung in die moderne Chemie angegeben.

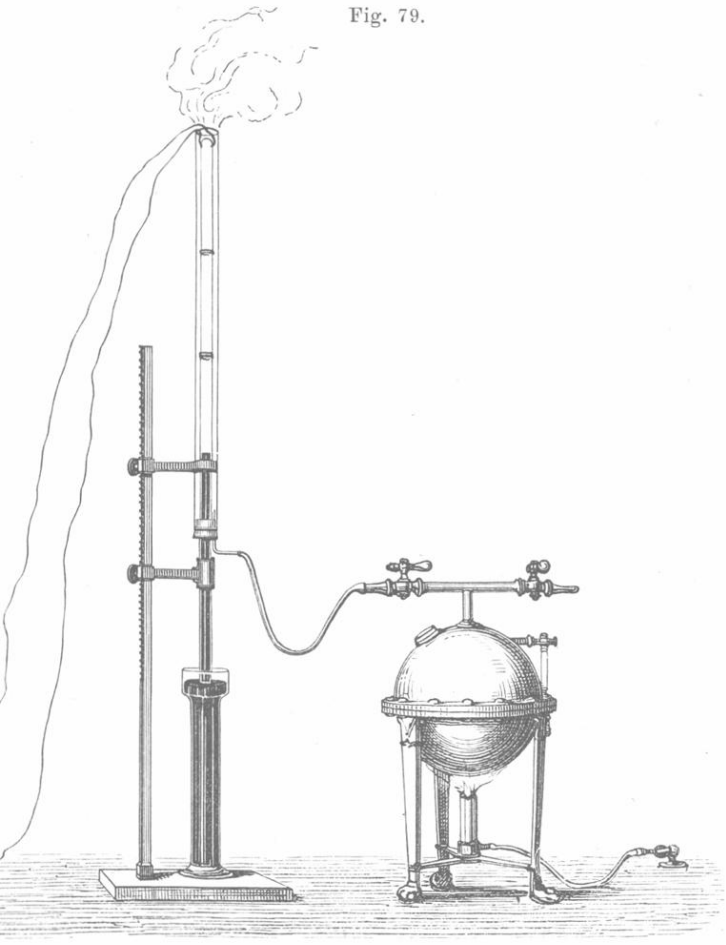
An einer etwa 1 m langen und 10 bis 12 mm weiten Eudiometerröhre sind von ihrem geschlossenen Ende an drei gleich grosse Volumina (von etwa 15 cm Länge) abzutheilen. Die Markirung der Theile kann durch übergestreifte Kautschukringe (schmale Schlauchabschnitte) ge-



schehen. Die Röhre wird völlig mit luftfreiem Quecksilber gefüllt (s. Versuch 2, S. 118) und ihre Oeffnung in den Quecksilber enthaltenden Kropfcylinder eingetaucht, wobei das Quecksilber in der Röhre auf die Barometerhöhe herabfällt. Eine weitere Glasröhre wird nun mittelst eines durchbohrten Korkes um den oberen Theil der Eudiometerröhre befestigt, wie es die Fig. 79 zeigt, und der aus einem kleinen Dampfkesselchen

entwickelte Wasserdampf in den gebildeten Zwischenraum zwischen dem Eudiometer und der Mantelröhre geleitet. Tritt der Dampf in starkem Strome oben aus, so lässt man elektrolytisch entwickeltes Knallgas (s. S. 122) durch das Quecksilber des Kropfcylinders langsam in die Eudiometerröhre eintreten, bis die drei Volume nahezu von dem Gas-

Fig. 79.



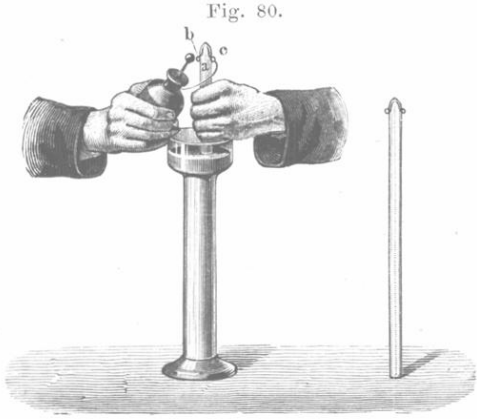
gemenge erfüllt sind. Dann warte man einige Augenblicke, ob sich das Gas nicht mehr ausdehnt und lasse dann vorsichtig noch so viel Knallgas zutreten, bis das Quecksilber in der Röhre auf den dritten Theilstrich herabgesunken ist. Der Stand des Quecksilbers ist nun durch einen die Mantelröhre federnd umspannenden Metallring zu bezeichnen, welcher am Stativ in verticaler Richtung bewegt werden kann.

Das Gasvolum ist jetzt bei 100° und unter einem Drucke gemessen, welcher um die in der Röhre schwebende Quecksilbersäule geringer ist als der Atmosphärendruck.

Nun verbindet man die Platindrähte des Eudiometers mit den Poldrähten eines Inductionsapparates, legt einen Baumwollenpfropf auf die Röhrenkuppe, um die Abkühlung durch die äussere Luft zu vermeiden [1]), und lässt den Inductionsfunken überspringen. Nach der Explosion steht das Quecksilber im Eudiometer höher als vorher, und das gebildete Wassergas befindet sich somit unter einem geringeren Druck, als vorher die Elementargase. Um den Druck gleich und die Volumina vergleichbar zu machen, senkt man das Eudiometer sammt der Mantelröhre so viel tiefer in das Quecksilber des Kropfcylinders ein, dass das Niveau im Eudiometer wiederum wie vorher die Höhe des unverrückt gebliebenen Metallringes erreicht hat. Dabei fliesst meist etwas Quecksilber über, weshalb es gut ist, den Kropfcylinder in eine passende Porcellanwanne zu stellen. Das jetzt vorhandene Gasvolum nimmt zwei Raumtheile der Röhre ein und somit entstanden aus 3 Vol. Knallgas 2 Vol. Wassergas; die bei der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff eintretende Condensation beträgt also ein Drittel des Volumens.

2. Einfache Synthese des Wassers. Eine graduirte, starkwandige, einerseits verschlossene und mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Eudiometerröhre (Länge etwa 30 bis 40 cm, Weite 10 bis 15 mm, Fig. 80) wird gut ausgetrocknet und mit reinem Quecksilber gefüllt. Das Eingiessen desselben geschehe durch eine lange, bis auf den Boden des Eudiometers reichende, enge Trichterröhre, damit das herabfallende Metall keine Luftblasen einschliessen kann. Ist das Eudiometer bis nahe zum Rande gefüllt und es sind dennoch Luftbläschen an der Glaswand hängen geblieben, so nimmt man den Trichter heraus, verschliesst die Röhre mit dem Daumen und kehrt sie langsam um. Wird sie hierauf

Fig. 80.



[1]) Diese könnte die Condensation von Wasser auf der Röhrenkuppe veranlassen, wodurch der Inductionsstrom seinen Weg ausserhalb der Röhre nehmen würde.

allmälig wieder in die ursprüngliche Lage zurückgebracht, so nimmt die grosse Luftblase die kleinen beim Vorbeistreifen mit. Wenn dies vollständig erreicht ist, füllt man das Eudiometerrohr bis zum Ueberlaufen mit Quecksilber an, verschliesst mit dem Finger und macht die Oeffnung erst dann wieder frei, wenn sie sich unter dem Quecksilber befindet, welches den oben kropfartig erweiterten Glascylinder erfüllt.

Man entwickelt nun auf elektrolytischem Wege mit Hülfe des bei Versuch 2, S. 122 angegebenen Apparates luftfreies, reines Knallgas und lässt etwa 6 ccm davon in das Eudiometer treten, oder man verfährt folgendermaassen: An einen luftfreien, Sauerstoff liefernden, mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllten constanten Entwickelungsapparat befestigt man eine recht enge Gasleitungsröhre, welche andererseits in das Quecksilber des Kropfcylinders taucht. Wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, führt man die Röhre, ohne sie aus dem Quecksilber herauszuheben (damit sie luftfrei bleibt), unter das Eudiometer und lässt etwa 3 bis 4 ccm Sauerstoffgas in dasselbe aufsteigen; dann wird die Gasleitungsröhre sofort entfernt. Hierauf drückt man das Eudiometer so tief in dem Cylinder herab, dass das Quecksilber innerhalb der Röhre und ausserhalb derselben gleich hoch steht und liest nun das in derselben befindliche Sauerstoffvolum ab, welches natürlich jetzt kleiner sein muss, wie vorher bei in die Höhe gezogener Röhre.

Aus einem luftfreien Wasserstoff liefernden Kipp'schen Apparat lässt man das Gas durch eine recht enge Röhre austreten. Ist man ganz sicher, dass die Luft ausgetrieben ist, so lässt man unter derselben Vorsichtsmaassregel wie bei Sauerstoff das Gas in das Eudiometer treten, aber nur so viel, dass bei herabgedrückter Eudiometerröhre — das Quecksilberniveau muss innen und aussen gleich hoch stehen — das Volumen des hinzugefügten Wasserstoffs genau das Doppelte des abgemessenen Sauerstoffvolums beträgt.

Man ist genöthigt, mehrmals das Wasserstoffzuleitungsrohr wegzunehmen, das Eudiometer herunterzudrücken und das Volumen abzulesen, bis man die richtige Wasserstoffmenge eingefüllt hat. Sollte durch Unvorsichtigkeit zu viel Wasserstoff eingetreten sein, so lese man das Zuviel ab und füge nachträglich noch die Hälfte desselben an luftfreiem Sauerstoff zu. Ist die Füllung des Eudiometers beendigt, so wird dasselbe mit Hülfe einer soliden Klammer stabil befestigt oder mit der behandschuhten Hand kräftig umfasst und sein unteres Ende an die Wand des Cylinders angedrückt; dann bewirkt man die Vereinigung der beiden Gase durch den elektrischen Funken eines Inductionsapparates oder einer kleinen Leydener Flasche [1]).

---

[1]) Die zum Laden der Flasche nöthige Elektricität lässt sich am bequemsten mit Hülfe eines Elektrophors erzeugen, denn die Elektrisirmaschinen nehmen

Soll letztere verwendet werden, so versieht man ihre äussere Belegung mit einem Messingkettchen, welches an die eine Platinöse des Eudiometers angehängt wird, während man die andere mit dem Knopf der Leydener Flasche berührt (Fig. 76).

Im Moment der Entladung findet im Inneren der Röhre lebhafte Verpuffung statt, in Folge deren das Eudiometer, wäre es nicht fest an die Wand des Cylinders angedrückt, leicht an letzterer zerschellen könnte. War das Gasverhältniss richtig abgemessen und das Quecksilber luftfrei, so ist nach der Verpuffung das ganze Eudiometer mit Quecksilber gefüllt, denn der entstandene Wasserdampf verdichtet sich zu einem kaum sichtbaren Beschlag.

3. Es ist zweckmässig, um die Zuhörer von der Unveränderlichkeit der chemischen Verbindungen zu überzeugen, denselben Versuch (2), aber mit einem abgemessenen Volumen überschüssigen Wasserstoffs oder Sauerstoffs anzustellen und nach der Verpuffung, die lange nicht so heftig ist wie bei Versuch 2, die berechnete Menge des nicht verbundenen Gases wieder vorzufinden. Hierfür ist es nöthig, dass man letzteres sich auf die Temperatur der Umgebung abkühlen lässt, was sehr rasch geschieht, weil das Quecksilber die Wärme gut leitet. Die Natur des zurückgebliebenen Gases erkennt man leicht, nachdem die mit dem Daumen verschlossene Eudiometerröhre aus dem Cylinder herausgehoben und umgedreht ist, indem man einen brennenden, resp. glühenden Holzspan der Oeffnung nähert und nun den Finger wegzieht.

---

viel Raum weg und bedürfen vor dem Gebrauch stets einer etwas umständlichen Reinigung, was für den vorliegenden Zweck nicht die Mühe lohnt. Da die Harzkuchen der Elektrophore sehr bald rissig werden, so ist für Laboratoriumszwecke die Anwendung einer Platte von vulcanisirtem Kautschuk (sogenannter Kammmasse) nicht genug zu empfehlen. Eine solche Platte von nur 20 cm Seite und etwa 3 mm Stärke liefert, wenn sie mit einem Fuchsschwanz oder Katzenfell geschlagen wird, bei etwas angewärmtem Metalldeckel schon zolllange Funken; sie wird nie rissig und verzieht sich auch nicht. Die Leydener Flasche kann man sich leicht selbst aus einem kleinen Zuckerglas darstellen, das man aussen und innen bis etwa zwei Finger breit vom Rande mit Stanniol beklebt; in die Oeffnung ist ein Holz- oder Korkdeckel mit Siegellack einzukitten. Durch den Deckel führt eine Glasröhre, in welcher ein dicker Metalldraht ebenfalls eingekittet ist, der ausserhalb in einen runden Messingknopf (oder eine mit Stanniol überzogene Holzkugel) endigt, innerhalb der Flasche aber ein Metallkettchen trägt, welches bis zum mit Stanniol belegten Boden der Flasche reicht. Um letztere zu laden, fasst man sie an der äusseren Belegung und lässt den Funken aus dem Deckel des Elektrophors auf den Messingknopf überspringen. Dann setzt man den Deckel wieder auf den Harzkuchen, berührt ihn mit der Hand und hebt ihn an seinen drei Seidenschnüren abermals in die Höhe und an den Knopf der Flasche. Dieses Spiel wird fünf- bis sechsmal ausgeführt.

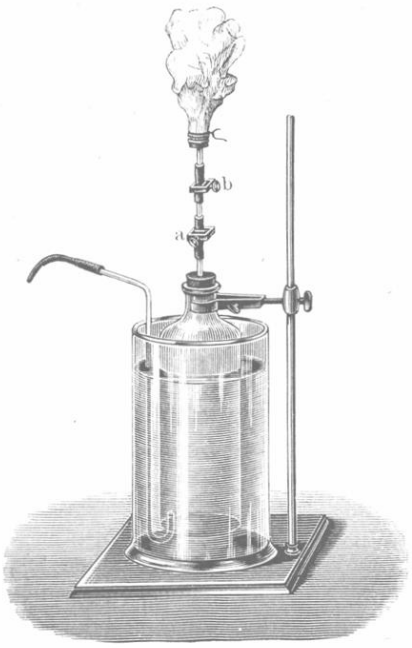
§. 5.

Knallgas.

Schon der Versuch 8, S. 109 zeigte, dass Verbrennung nur da stattfinden kann, wo das Zutreten der Luft möglich gemacht ist. Das Wasserstoffgas brannte nur an der Mündung des Cylinders, aber im Inneren desselben erlosch die Wachskerze wegen Mangel an Sauerstoff. Mischt man das Wasserstoffgas jedoch vor der Entzündung mit der zu seiner Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoff, so ist ein fernerer Luftzutritt keine Bedingung für die Verbrennung mehr. Das ganze Gasgemenge entzündet sich fast in demselben Moment und der durch die hohe Temperatur ausgedehnte Wasserdampf bewirkt die Explosion, deren Gewalt am grössten ist, wenn genau 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff in geschlossenem Gefäss verpufft werden. Gefahrlos lassen sich Versuche mit Knallgas (dem Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) in folgender Weise anstellen:

1. Darstellung von Knallgas durch Mischung der Elementargase. Eine Glasglocke, deren Tubulus mit einem Kork versehen ist, befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Gefäss (Fig. 81). Der Kork trägt eine Glasröhre, deren Verschluss durch Zudrehen des Quetschhahns *a* bewirkt wird, welcher den an das äussere Ende der Röhre aufgeschobenen Kautschukschlauch zuklemmt. Durch Saugen an letzterem bei geöffnetem Hahn wird die Glocke völlig mit Wasser gefüllt und dann der Hahn geschlossen. Nun leitet man Sauerstoffgas in die Glocke, bis dieselbe beinahe zu $^1/_3$ gefüllt ist, und dann Wasserstoffgas bis fast zur vollständigen Füllung. Der Wasserstand soll bei der Abmessung ausser- und innerhalb der Glocke annähernd hoch sein.

Fig. 81.



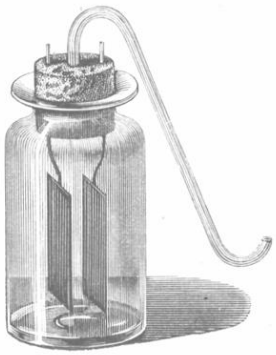
Eine angefeuchtete, durch Ausdrücken möglichst von Luft befreite Rinds- oder Schweinsblase ist mit ihrer Oeffnung fest um einen abgesprengten Flaschenhals gebunden, in welchen ein Kork eingesetzt ist, dessen Bohrung eine beider-

seits offene Glasröhre trägt. Ueber das äussere Ende der letzteren schiebt man einen durch den Quetschhahn *b* verschliessbaren Kautschukschlauch. Soll die Füllung der Blase beginnen, so verbindet man ihr Schlauchende mit einem Glasröhrchen, welches in das äussere Ende des Kautschukschlauches der Glocke geschoben ist, öffnet beide Quetschhähne und drückt die Glocke, wenn nöthig, in das Wasser des Gefässes herab, so dass ihr Gasinhalt in die Blase gepresst wird. Ist dies geschehen (die Blase braucht nicht ganz gefüllt zu sein), so schliesst man die Hähne, nimmt die verschlossene Blase sammt dem Glasröhrchen von der Glocke weg und taucht dasselbe in Seifenwasser, dem etwas Glycerin zugesetzt ist. Wird nun der Quetschhahn *b* geöffnet und ein gelinder Druck auf die Blase ausgeübt, so entstehen mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, welche auf der Oberfläche des Wassers schwimmen, ohne zu zerplatzen. Erst wenn der Hahn wieder geschlossen, die Blase entfernt und vor Berührung mit dem Feuer hinlänglich geschützt ist, entzündet man die Seifenblasen mit einem brennenden Holzspan oder besser einer Gasflamme, weil das Holz durch das Zerplatzen der Blase nass und zur wiederholten Entzündung untauglich wird. Es erfolgt ein betäubender Knall. Wer das Anzünden besorgt, sollte sich vorher die Ohren mit Watte verstopfen, sonst klingen ihm noch lange Zeit nachher die Ohren. Ueberhaupt ist es nicht räthlich, im Saale selbst allzu starke Detonationen auszuführen, da sich unter den Zuhörern Gehörleidende befinden können.

Statt das Wasserstoffgas mit reinem Sauerstoff zu mischen, kann man auch die zu seiner Verbrennung nöthige Luftmenge hinzufügen und muss dann auf zwei Raumtheile Wasserstoff fünf Raumtheile Luft in die Blase füllen. Der Knall, den ein solches Gemenge bei der Entzündung verursacht, ist jedoch lange nicht so heftig, wie bei Verwendung von reinem Sauerstoffgas.

2. Darstellung des Knallgases auf elektrolytischem Wege. Ein weithalsiges, sogenanntes Pulverglas (Fig. 82) wird durch einen Kork verschlossen, der eine gebogene, beiderseits offene Gasleitungsröhre trägt; ausserdem führen noch zwei Glasröhren durch den Kork, in welchem sich Platindrähte befinden, die ausserhalb des Gefässes hakenartig umgebogen sind, innerhalb aber in Platinbleche endigen. Letztere befestigt man in der Weise an den Drähten, dass man in das Blech ein kleines Loch sticht, den Draht durchschiebt, umbiegt und mit einem kleinen Hammer auf harter Unterlage breit klopft. Etwas dicke Drähte lassen sich leicht biegen, wenn sie sich in glühendem Zustande befinden. Die vorher einerseits zur Spitze aus-

Fig. 82.



gezogenen Röhren schmilzt man an den in das Gefäss reichenden Enden luftdicht an die Platindrähte an, was in einer gewöhnlichen Kerzenflamme ausgeführt werden kann.

Das Gefäss wird fast vollständig mit Schwefelsäure gefüllt, welche mit dem zwölffachen Gewicht Wasser verdünnt ist, dann verbindet man die äusseren Enden der Platindrähte mit den Polen einer aus mehreren Elementen bestehenden galvanischen Batterie.

Das zuerst austretende Gas enthält noch die im Apparat vorhandene Luft; wenn angenommen werden kann, dass das Knallgas rein austritt, so taucht man die Entwickelungsröhre in mit etwas Glycerin versetzte Seifenlösung, welche sich in einer Schale befindet, und entzündet die gebildeten Seifenblasen, nachdem der Entwickelungsapparat entfernt worden war. Derselbe ist mit Aengstlichkeit vor jeder zufälligen Annäherung einer Flamme (oder eines Platinschwamms) zu schützen, da sonst gefährliche Explosionen entstehen können. Da der elektrische Strom bei seinem Durchgange durch das angesäuerte Wasser sehr geschwächt wird, so biegt man die Platindrähte so, dass die Blechstreifen nicht unnöthig weit von einander abstehen, hat aber darauf zu achten, dass sich niemals durch Zufall während der Ausführung des Versuches die Drähte oder Bleche innerhalb des Gefässes berühren (auch nicht unter der Flüssigkeit), weil die Drähte sonst auch bei mässig starken galvanischen Strömen stark erhitzt oder selbst glühend werden und alsdann die Explosion des im Apparat enthaltenen Knallgases verursachen können.

Statt das Gas in Seifenwasser zu leiten, kann man es auch in kurzen, starkwandigen Röhrchen auffangen und durch Platinschwamm entzünden. (Siehe Versuch 5, S. 125.)

Knallgas aus Luft und Wasserstoff.

Eine ganz mit Wasserstoffgas gefüllte, oben tubulirte, starke Glasglocke von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt wird aus dem Wasser der pneumatischen Wanne senkrecht herausgehoben, worauf man das Gas am Halse der Glocke entzündet. Während des Brennens tritt von unten Luft in die Glocke und mischt sich dem Wasserstoff bei. Sobald ein brennbares Knallgasgemisch entstanden ist, schlägt die Flamme von oben in die Glocke zurück und es entsteht ein dumpfer Knall. Da die Glocke unten eine weite Oeffnung hat, so ist ein Zerspringen nicht zu befürchten (Schiff).

In noch kleinerem Maassstabe kann der Versuch mittelst einer circa 15 ccm fassenden, starkwandigen Kugelpipette ausgeführt werden.

Man verbindet die Pipette mit einem Wasserstoffapparat, verdrängt die Luft in ihr durch Wasserstoffgas und verschliesst das obere Ende der Pipette mit dem Finger. Nachdem der Gaszuführungsschlauch abgenommen, wird die Pipette senkrecht gehalten und das Gas oben angezündet, worauf bald das Herabschlagen der Flamme erfolgt (Rosenfeld).

3. Elektrische Pistole. Die Entzündung des Knallgases durch den elektrischen Funken, welche bereits bei der Synthese des Wassers beschrieben wurde, kann auch auf einfache Weise mit Hülfe der elektrischen Pistole bewirkt werden.

Die mannigfachsten Formen sind diesem Instrumente schon gegeben worden; leicht kann man es sich selbst aus einem starken Blechköcher, wie ihn die Schulkinder zum Aufbewahren der Federhalter zu benutzen pflegen, herstellen, wenn man Boden und Deckel desselben wegnimmt und die eine Oeffnung durch einen gut passenden und sehr fest sitzenden Kork verschliesst, durch welchen ein isolirter Metalldraht führt. Derselbe endigt einerseits in eine kleine Metallkugel oder in eine Holzkugel, die mit Stanniol überzogen ist, welches den Draht direct berühren muss. Letzterer wird mit Siegellack in eine Glasröhre eingekittet, diese in den Kork geschoben und nun das später in das Innere des Blechcylinders reichende Drahtende umgebogen und rund gefeilt. Mit dem so vorgerichteten Kork verschliesst man alsdann das eine Ende des Blechcylinders und kittet ihn mit Siegellack in demselben fest. Auch das Aeussere des Korkes ist dick mit Siegellack zu überziehen. Die Biegung des nicht zu dünnen Metalldrahtes muss so viel betragen, dass dessen abgerundetes Ende etwa 1 cm von der Innenfläche des Blechcylinders entfernt ist.

Fig. 83.

Vor dem Gebrauch des Apparates überzeugt man sich durch Hineinsehen, ob die elektrischen Funken, welche man vom Conductor einer Elektrisirmaschine oder dem geladenen Deckel eines Elektrophors (s. d. S. 119 Anm.) nach der Messingkugel überspringen lässt, während die Pistole mit der Hand umfasst wird, auch wirklich zwischen dem Drahtende und der Wand des Blechcylinders im Inneren desselben überschlagen.

Die Pistole hält man nun mit der Oeffnung nach unten über eine aufrechte Glasröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, so dass die Röhre bis in den oberen Theil der Pistole reicht, und entfernt letztere rasch wieder, ohne sie umzudrehen, wenn man annehmen kann, dass sie beinahe zur Hälfte mit Wasserstoff gefüllt ist. Dann verschliesst man das noch offene Ende mit einem nicht zu fest sitzenden Kork, bewirkt durch Umkehrung der Pistole die nöthige Mischung der in ihr enthaltenen Gase und lässt nun, während man die Pistole in der Hand hält, einen elektrischen Funken auf den Knopf derselben überspringen. Sofort wird unter starkem Knall der aufgesetzte Pfropf weggeschleudert.

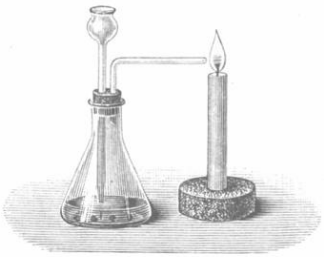
Der Vorsicht halber richte man das mit dem Metallknopf versehene Ende der Pistole nicht nach Personen oder Glasscheiben, damit, im Falle auch der eingekittete Kork durch die Gewalt der Explosion fortgeschleudert wird, keine unangenehmen Folgen entstehen.

Auch mit Hülfe der Leydener Flasche lässt sich die Pistole abschiessen, indem man erstere in der einen Hand hält und ihren Knopf rasch der Kugel der mit der anderen Hand gefassten Pistole nähert. Zur

Entzündung des Knallgases genügt übrigens der schwächste elektrische Funke, sofern er nur im Inneren der Pistole überspringen kann. Versagt dieselbe einmal, so ist in der Regel viel zu viel, selten zu wenig Wasserstoff in dieselbe gefüllt worden.

Soll die Pistole mit reinem Knallgas aus Wasserstoff und Sauerstoff geladen werden, was übrigens nur bei sehr starkwandigen Apparaten zu empfehlen ist, so lässt man das richtig bereitete Gasgemenge aus einer Glocke oder Thierblase durch eine aufrechte Glasröhre bis in den oberen Theil der mit der Mündung nach unten gehaltenen Pistole treten. Das Knallgas verdrängt die atmosphärische Luft aus derselben, da es leichter als diese ist. Vor der Anstellung dieses Versuches ist es rathsam, wenigstens einmal die Stärke der Pistole geprüft zu haben, indem man dieselbe, mit reinem Knallgas gefüllt, hinter einer Thür oder sonst aus sicherer Entfernung abschiesst, was leicht durch angehängte Drähte oder Ketten mit Hülfe eines Inductionsapparates oder einer geladenen Leydener Flasche auszuführen ist.

Fig. 84.



4. Um die grosse Gefahr nachdrücklich zu demonstriren, welche mit dem allzu frühen Anzünden des Gases verbunden ist, wenn dasselbe einem frisch in Gang gesetzten Wasserstoffapparate entströmt, stellt Vict. Meyer folgenden Versuch an (Privatmittheilung). Ein sogenannter Erlenmeyer-Kolben von circa 100 ccm Inhalt dient als Entwickelungsgefäss. Die weit herabreichende Trichterröhre ist an ihrem unteren Ende zu einer engen Spitze ausgezogen. In den Kolben kommen sechs Stück Zinkgranalien und so viel Wasser, dass diese ganz bedeckt sind. Vor der Mündung der Gasleitungsröhre stellt man auf einer Korkscheibe eine brennende Kerze auf, so dass deren Flamme sich dicht an der Röhre befindet. Nun wird der Apparat auf vier Seiten mit starken Spiegelglasscheiben umgeben, welche auf Gestellen passend befestigt sind. Dann giesst man in die Trichterröhre circa 5 ccm concentrirte Salzsäure. Nach kurzer Zeit tritt mit Zertrümmerung des Apparates verbundene Explosion ein.

5. Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm. Das auf irgend eine Weise, synthetisch oder elektrolytisch, dargestellte Knallgas lässt man in der pneumatischen Wanne in kleine, weite, mit Wasser gefüllte, einerseits zugeschmolzene und dickwandige Glasröhrchen treten, wie man solche zum Aufbewahren pulverförmiger Präparate vielfach zu verwenden pflegt. Einen zuvor ausgeglühten Platinschwamm, der sich an Drähten befindet, fasst man mit der Pincette und taucht ihn rasch in das aus dem Wasser gehobene, mit Knallgas gefüllte Röhrchen. War dasselbe noch nicht völlig mit Gas gefüllt, so ist es nöthig, seine Oeffnung mit dem Finger zu verschliessen und das Röhrchen aus dem

Wasser zu heben und umzukehren. Man führt dann den Platinschwamm von oben in das Röhrchen ein, sobald der verschliessende Finger weggezogen ist. Sofort schlägt die Flamme mit pfeifendem Geräusch aus dem Röhrchen heraus. Dasselbe darf nur klein, 8 bis 10 cm lang sein und muss wenigstens 2 mm Wandstärke besitzen, wenn der Versuch völlig gefahrlos sein soll; man kann übrigens auch das Röhrchen unter Wasser verkorken und vor der Verpuffung ein Tuch um dasselbe schlagen, damit etwaige Glassplitter keinen Schaden anrichten.

6. Langsame Vereinigung beider Gase durch platinirten Bimsstein. Kleine Bimssteinstückchen werden in einem Porcellantiegel mit concentrirter Platinchloridlösung übergossen. Der Tiegel ist zunächst bis zur Verdunstung des Wassers gelinde zu erhitzen und schliesslich bei aufgelegtem Deckel in starkes Glühen zu bringen. Unter Chlorentwickelung wird Platin reducirt und lagert sich fein zertheilt in den Poren des Bimssteins; durch die Masse desselben sind die Platintheilchen jedoch räumlich so sehr getrennt, dass sie sich im Knallgas nicht stark erhitzen und also auch keine Explosion hervorrufen können. Nichtsdestoweniger wird es immerhin gerathen sein, den ersten Versuch mit einem platinirten Bimssteinstück unter der Vorsicht anzustellen, dass etwaige Explosion keinen Schaden anrichtet.

Ein etwa 15 cm langes, 1,5 cm weites starkwandiges Reagenzrohr wird über Quecksilber mit Knallgas aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff oder 5 Vol. Luft gefüllt und dann ein Stückchen platinirten Bimssteins angebracht. Alsbald vermindert sich das Gasvolumen und nach etwa fünf Minuten ist die Vereinigung der beiden Elemente vollständig eingetreten; war eins derselben im Ueberschuss, so bleibt es zurück. Statt des platinirten Bimssteins können auch erbsengrosse Kügelchen verwendet werden, welche durch inniges Vermengen gleicher Volume Platinschwamm und feuchtem Thon hergestellt, getrocknet und ausgeglüht worden sind.

7. Chemische Harmonika. Gewöhnlich wird das so genannte Experiment mit Hülfe einer Wasserstoffflamme ausgeführt und hierdurch bei dem Studirenden die Ansicht hervorgerufen, als ob es eine specifische Eigenschaft des brennenden Wasserstoffs sei, die Luftsäule in der Glasröhre zum Tönen zu bringen.

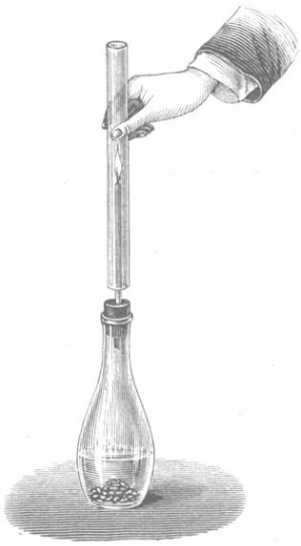
Es ist deshalb zweckmässig, den Versuch auch mit Leuchtgas oder einem anderen brennenden Gase anzustellen.

Wenn man Glasröhren von verschiedener Weite über eine Wasserstoffflamme hält, wie es Fig. 85 zeigt, so gelangt die Luft in der Röhre in Schwingungen und es entstehen Töne von verschiedener Höhe, je nach der Weite der Röhren und je nachdem man sie höher oder tiefer hält. Ist die Flamme klein, so kann man kurze und enge Röhren verwenden; grosse Flammen geben mit weiten Röhren, die dann auch entsprechende Länge haben müssen, tiefe und vollklingende Töne.

Als Bedingung gilt, dass die Ausströmungsöffnung des Gases sehr eng ist. Die Flamme darf anfangs nur wenige (4 bis 5) Centimeter in die Röhre hineinreichen, bis der Ton entstanden ist, dann kann man letztere viel tiefer senken. Auch mit der kleinsten Wasserstoffflamme lässt sich ein Ton erzeugen, nur müssen dann enge Röhren verwendet werden. Sollte der Ton nicht von selbst entstehen, so gelingt es oft, ihn durch Ansingen hervorzurufen.

Da häufig die Wasserstoffflamme in Zuckungen geräth oder bei den Schwingungen erlöscht, wenn die Gaszufuhr in Folge von Wasser, das in die Gasleitungsröhre eingetreten ist, momentan vermindert oder abgesperrt wird, so ist es nöthig, das in den Entwickelungsapparat reichende Ende der Gasleitungsröhre schief abzuschneiden oder mit einer durch Aufblasen oder Anfeilen herzustellenden seitlichen Oeffnung zu versehen (siehe S. 94).

Fig. 85.



Ist die Wasserstoffflamme 4 cm oder darüber hoch, so verwendet man 3 bis 4 cm weite, mehrere Meter lange Glasröhren und erhält sehr tiefe Töne, oft sogar nur ein schnarrendes Geräusch von bedeutender Stärke. Es lässt sich dann selbst auf weite Entfernung hin beobachten, wie die Flamme selbst in Schwingungen versetzt ist und unter fortwährenden Zuckungen die eigenthümlichsten Formveränderungen erleidet.

Um den Versuch mit Leuchtgas anzustellen, ist der Flamme durch Luftzufuhr die genügende Hitze und Stosskraft zu ertheilen.

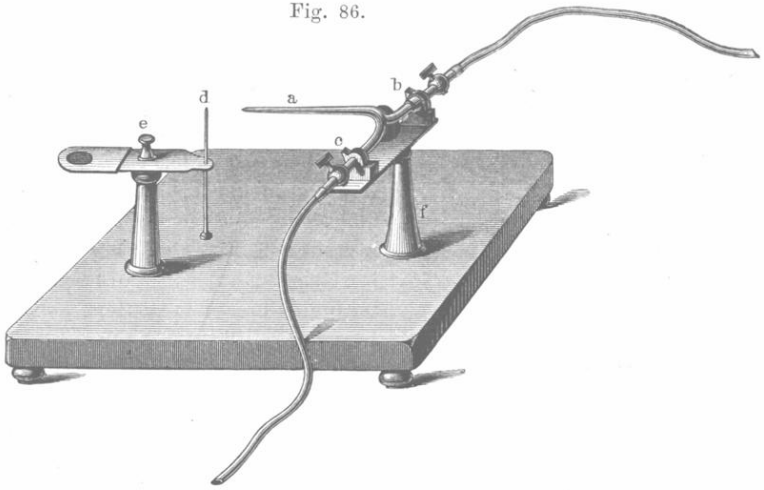
Man versieht daher eine Bunsen'sche Kochlampe, deren Stern abgeschraubt ist, mit einem kleinen Hütchen von feinem Messingdrahtnetz, damit die durch Oeffnen des Luftschiebers erzeugte blaue Flamme nicht zurückschlägt, dreht den Gashahn so weit zu, dass die Flamme nur 2 bis 4 cm Höhe besitzt und stülpt eine 3 bis 4 cm weite und 1,5 bis 2 m lange Glasröhre darüber. Es entsteht ein sonorer tiefer Ton, der aber sofort verstummt, wenn die Flamme durch Schliessen des Luftschiebers in eine leuchtende verwandelt wird.

8. Knallgasgebläse. Zur Verwendung der bedeutenden Hitze, welche brennendes Knallgas erzeugt, sind verschiedene Apparate construirt worden, von denen die neueren des dabei befolgten Princips wegen völlig gefahrlos sind. Damit die Flamme, welche durch brennendes Knallgas gebildet wird, nicht in den das Gasgemenge aufbewahren-

den Behälter zurückschlägt und äusserst heftige Explosionen verursacht, hatte man früher in die Brennröhre Schichten von feinem Drahtgewebe gebracht, welches durch sein bedeutendes Wärmeleitungsvermögen die Flamme so stark abkühlt, dass sie beim Zurückschlagen erlöschen muss. Trotzdem sind solche Apparate durchaus nicht sicher, denn wenn sich zufällig irgend eine Oeffnung zwischen den Gewebestückchen etwas vergrössert, oder wenn die Gewebe durch die Flamme selbst zu heiss werden, ist die Explosion unvermeidlich. Man mischt daher Wasserstoff und Sauerstoff erst ganz kurz vor der Ausströmungsöffnung oder besser noch an letzterer selbst.

Fig. 86 zeigt den zu verwendenden Brenner. Bei *b* wird die den Sauerstoff zuführende Röhre angeschraubt, während durch die Röhre *c*

Fig. 86.



das Wasserstoffgas eintritt und an der Spitze des Brenners entzündet wird. Beide Gase befinden sich in Gasometern, deren Gasausflussröhren und Hähne kein Wasser enthalten dürfen [1]), und müssen unter kräftigem Druck ausströmen. Nach Merz kann man das Wasserstoffgas auch ganz gut einem grossen Kipp'schen Apparat entnehmen und bedarf somit des Gasometers nicht. Zunächst wird Wasserstoff zugeleitet und entzündet, alsdann lässt man durch langsames Oeffnen des anderen Hahnes das Sauerstoffgas in die Mitte der Flamme einströmen. Die Regulirung der Gaszufuhr geschieht so, dass man das Wasserstoffgas voll ausfliessen lässt, vom Sauerstoff aber nur so viel zuführt, dass die Flamme möglichst kurz wird. Ist eins der Gase im bedeutenden Ueberschuss, so rauscht die

[1]) Sollte sich dies beim Füllen der Gasometer ereignet haben, so lässt sich das Wasser, dessen grösster Theil durch Oeffnen des Hahnes herausgeblasen wird, mit einer Federfahne leicht entfernen.

Flamme viel stärker, wie bei richtiger Stellung der Hähne; ausserdem zeigt auch das stärkere Erglühen des in die Flamme gebrachten Gegenstandes, bei welcher Hahnstellung die Hitze ihr Maximum erreicht hat. Man sehe darauf, dass die oberen Behälter beider Gasometer stets mit Wasser gefüllt bleiben und schliesse die Hähne, noch ehe sämmtliches Gas eines Gasometers verbraucht ist, weil sonst sehr leicht etwas Wasser in den Brenner spritzt und ihn für den Augenblick zu ferneren Versuchen untauglich macht. Sollte die Flamme in Folge des Umstandes, dass Wasser in die Brennerröhre gekommen ist, zucken, so ist nicht mehr auf die volle Hitze zu rechnen, welche man sonst wohl erhalten könnte.

Schmelz- und Verbrennungserscheinungen. Ein Platindraht von der Dicke einer Stricknadel schmilzt in der Knallgasflamme rasch ab und das flüssige Platin tropft in ein mit Wasser gefülltes Schälchen, welches man zu diesem Zwecke an dem passenden Platze aufgestellt hat.

Dicke Kupferdrähte schmelzen ebenfalls mit Leichtigkeit.

Eine Uhrfeder, ein nicht zu dicker Eisendraht oder eine Stricknadel in die Flamme des Knallgasgebläses gehalten, verbrennt mit dem herrlichsten Funkensprühen. Besser noch benutzt man einen 2 mm dicken Eisendraht, welcher etwa 10 cm vom einen Ende rechtwinkelig umgebogen ist. Am längeren Schenkel wird der Draht durch einen Halter befestigt, worauf man die Knallgasflamme in der Richtung des kürzeren Schenkels auf diesen wirken lässt.

Die glühenden Kugeln des geschmolzenen Oxyduloxyds fliegen meterweit umher. Zum Schutz der Kleider halte man ein Brett vor sich, auch empfiehlt es sich, eine Brille aufzusetzen.

Bei diesem Versuche ist es vortheilhaft, etwas mehr Sauerstoff zuströmen zu lassen, als zur Verbrennung des Wasserstoffs allein nöthig wäre; das Eisen trifft dann in weissglühendem Zustande mit reinem Sauerstoff zusammen und giebt noch intensivere Verbrennungserscheinung. Aus demselben Grunde wird das Funkensprühen kräftiger, wenn man den glühenden Draht nahe an die Brennermündung bringt, wo noch nicht aller Sauerstoff mit Wasserstoff gemischt ist.

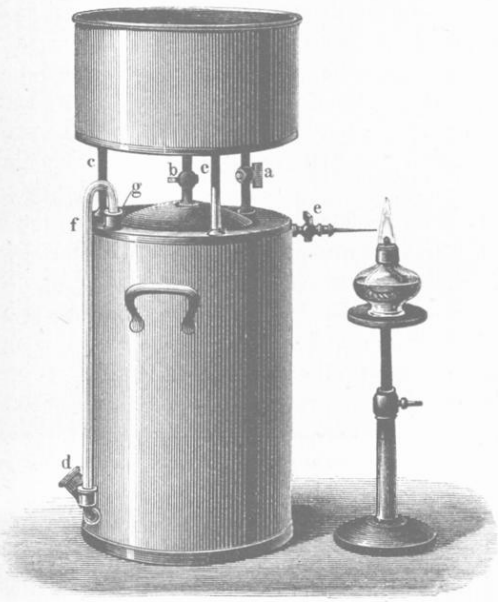
Drummond'sches Licht. Das blendende Licht, welches ein in der Gebläseflamme zum stärksten Weissglühen erhitzter Kalkcylinder ausstrahlt, das sogenannte Drummond'sche Licht, ist mit dem Apparat Fig. 87 (a. f. S.) leicht zu erzeugen, da derselbe bezüglich der Regulirung der Gaszufuhr und der Verschiebbarkeit seiner einzelnen Theile alle wünschenswerthe Bequemlichkeit bietet. Für Vorlesungszwecke genügt es, ein etwa 5 cm langes und circa 2 cm dickes Stück gebrannten Kalkes zu einem Cylinder abzurunden und denselben einerseits mit einer Oeffnung zu versehen, mit welcher er auf den Stift *d* des Apparates geschoben wird. Man regulirt nun die Flamme und ihre Entfernung vom Kalkcylinder so lange, bis derselbe ein geregeltes Licht ausstrahlt. Um von der Helligkeit desselben nicht geblendet zu werden und doch die Regu-

lirung bequem ausführen zu können, mag sich der Experimentator mit einer dunkel gefärbten Brille versehen. Es sind einige Kalkcylinder als Reserve bereit zu halten. Kreidecylinder sind auch verwendbar, zerklüften aber leicht. Besonders geeignet erweisen sich Zirkoncylinder, welche man in den Apparatenhandlungen kaufen kann.

9. Leuchtgas-Sauerstoffgebläse. Statt des Wasserstoffs kann man auch Leuchtgas in den Gebläseapparat eintreten lassen, erhält aber keine ganz so starke Hitze; immerhin reicht sie aus, um dünnere Platindrähte zu schmelzen und Eisen mit glänzendstem Funkensprühen zu verbrennen.

10. Weingeist-Sauerstoffgebläse. Die Hitze einer gewöhnlichen Kerzen- oder Weingeistflamme wird schon sehr gesteigert, wenn man einen Strom von Luft einbläst, bedeutend mehr noch, wenn man reinen Sauerstoff unter Druck in dieselbe leitet, wodurch die Flamme wie bei der Anwendung des bekannten Löthrohres zur Seite geblasen wird.

Fig. 87.



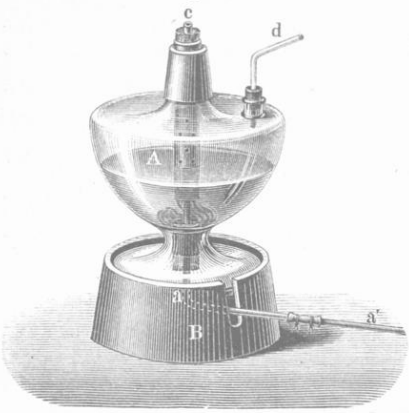
Zu diesem Versuche kann man statt des Gasometers eine etwas grosse Thierblase benutzen, welche nach Art der zur Darstellung des Knallgases benutzten vorgerichtet ist (s. Fig. 81, S. 121). Sie wird in der Weise mit Sauerstoff gefüllt, dass man die im Halse der möglichst zusammengedrückten, nassen Blase befindliche Glasröhre mit dem Kautschukschlauche verbindet, der das Gas aus dem mit etwa gleichen Theilen chlorsaurem Kalium und Braunstein gefüllten Kölbchen herleitet; zunächst muss jedoch die Luft aus letzterem durch Sauerstoff verdrängt sein, was sich durch ein an die Schlauchöffnung gehaltenes glühendes Hölzchen leicht constatiren lässt. Ist die Blase gefüllt, so verschliesst man den Schlauch mit einem Quetschhahn und entfernt sofort das Sauerstoffkölbchen, damit dasselbe nicht zersprengt wird. In den Schlauch schiebt man nun die etwas weit gelochte Messingspitze eines Löthrohres und führt sie in eine nicht zu

kleine Weingeistflamme ein. Zur grösseren Bequemlichkeit ist es zweckmässig, die Messingspitze oder den sie tragenden Schlauch horizontal in einer Klammer zu befestigen, um der Spitze eine feste Lage zu geben. Die mit Gas gefüllte Blase wird in ein Kästchen gelegt, das einerseits einen verticalen Einschnitt besitzt, durch welchen man die Röhre am Stopfen der Blase nach aussen durchsteckt. Ein auf die Blase gelegtes und durch beliebige Gewichte beschwertes Brett veranlasst das Ausströmen des Gases unter dem gewünschten Drucke.

Dass sich statt der Blase auch ein mit Sauerstoff gefülltes Gasometer verwenden lässt, ist wohl selbstverständlich; man hat nur nöthig, dasselbe mit einer Ausströmungsspitze von Messing zu versehen. Fig. 87 zeigt die Anordnung.

Mitscherlich'sche Lampe. Auf demselben Princip beruht die Fig. 88 gezeichnete Lampe, welche mit Weingeist gefüllt wird. Der Sauerstoffgasstrom tritt durch die enge Messing- oder Glasröhre $a' a c$ in die Flamme. Zur grösseren Feuerfestigkeit der Gebläseröhre besteht deren oberes Ende (c) aus einem Platinröhrchen, welches aus Blech zusammengerollt und über die Röhre geschoben ist. Der seitliche Tubulus der Lampe darf nicht luftdicht verschlossen werden, sondern der durch die Hitze sich ausdehnenden Luft in der Lampe muss durch die Röhre d ein Ausweg gestattet sein, damit der Weingeist nicht durch die Dochthülse herausgedrückt wird und brennend überläuft.

Fig. 88.



Bei diesen Versuchen ist der Sauerstoffgehalt der Flamme ein bedeutend überwiegender und sie zeigt deshalb auch die Verbrennungserscheinung des Eisens in brillantester Weise. Man kann sogar die Flamme ganz beseitigen, wenn die Entzündung des Eisendrahtes begonnen hat, ohne dass die Verbrennung unterbrochen wird. Das Funkensprühen des glühenden Metalls dauert im Sauerstoffstrome allein noch fort. Ein in die Flamme gehaltenes Kreidestückchen strahlt blendendes Licht aus.

§. 6.

Theorie der Flamme[1]).

1. Glühen und Flammenerscheinung. Die Flamme besteht aus glühenden Gasen oder Dämpfen. Nur Gase oder solche Körper, welche bei ihrer Verbrennungstemperatur brennbare Gase oder Dämpfe entwickeln, können eine Flamme erzeugen; andere Stoffe erglühen nur in Folge der durch die chemische Vereinigung hervorgerufenen hohen Temperatur. So die Kohle; auch Eisenfeilspäne, welche in eine blau brennende, grosse Bunsen'sche Gasflamme eingestreut werden, verbrennen unter lebhaftem Erglühen. Dagegen erzeugt in die Flamme gestreutes Colophonium- oder Schwefelpulver lauter kleine Flämmchen.

2. Die Flamme, ein Mantel von glühendem Gas, ist im Inneren kühl. Gase oder Dämpfe, welchen der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff nicht bereits beigemengt ist (wie bei Knallgas), können nur da zur Verbrennung gelangen und somit nur da glühend werden, wo der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet.

Deshalb brennt z. B. der Wasserstoff nur an der Ausströmungsöffnung und die entstehende Flamme, wie überhaupt alle gewöhnlichen Flammen (excl. Knallgasflamme) sind nicht massiv, sondern hohl, wenn dieser Ausdruck gestattet ist. Sie bestehen aus einem Mantel von glühendem Gas, während im Inneren der Flamme wegen Sauerstoffmangels keine Verbrennung und somit auch keine hohe Temperatur eintreten kann.

Dies lässt sich durch folgende Versuche deutlich machen.

a) Man verwende die ruhig brennende Flamme des aus weiter Oeffnung unter geringem Drucke ausströmenden Wasserstoffs oder bequemer eine kleine leuchtende Gasflamme, welche eine Bunsen'sche Lampe bei geschlossenem Luftschieber liefert, und drücke die Flamme mit einem horizontal gehaltenen Streifen von grobem, weissem Filtrirpapier oder weissem Carton von oben herab zusammen, bis etwa auf die Hälfte ihrer Höhe. Die Flamme breitet sich aus und bildet auf dem Papier einen braunen Brandring, welcher genau den Querschnitt des glühenden Flammenmantels bezeichnet. Da das Innere der Flamme kalt ist, so wird das Papier in der Mitte des Ringes nicht versengt, sondern bleibt weiss

[1]) Die Theorie der Flamme sollte bei dem ersten brennbaren Gase, dem Wasserstoff, besprochen werden und nicht, wie es in den meisten Lehrbüchern geschieht, erst beim Kohlenwasserstoff, bei welchem nur die Leuchtkraft zu erklären ist. Wenn man daher bei manchen Versuchen, der geringeren Umständlichkeit halber, statt Wasserstoff Leuchtgas oder brennende Dämpfe verwendet, so bedarf es nur der Erklärung dieses Umstandes, um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen.

(Fig. 89). Durch einige Versuche muss man sich die Erfahrung aneignen, das Papier zur rechten Zeit rasch aus der Flamme zu entfernen, wenn nicht schliesslich doch der Brandring zum Brandfleck werden soll.

Die Ausführung des Versuches wird erleichtert, wenn man das Filtrirpapier vorher mit starker Alaunlösung getränkt und dann getrocknet hat. Durch diese Präparirung wird dasselbe nicht nur schwerer entzündlich, sondern an den durch die glühenden Flammengase stark erhitzten Stellen wird in Folge der hohen Temperatur Schwefelsäure aus dem Alaun in Freiheit gesetzt, welche das Papier sofort verkohlt.

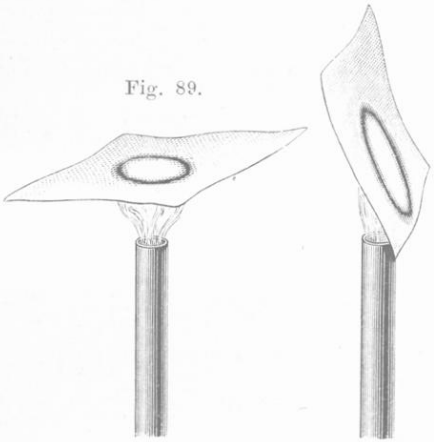
b) Ein Verticalschnitt der Flamme lässt sich ebenfalls leicht und sicher mit Hülfe eines mit Alaunlösung getränkten und wieder getrockneten Filtrirpapierblattes erhalten, wenn man dasselbe seitlich gegen die Flamme drückt, wie dies Fig. 90 verdeutlicht.

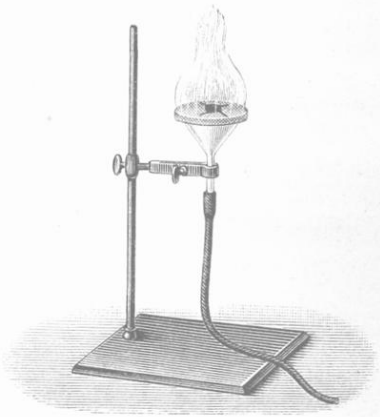
c) Der Beweis, dass das Innere der Flammen kalt ist, kann auch auf folgende überraschende Weise geliefert werden.

Um den Versuch nicht unnöthig zu erschweren, benutze man eine Flamme von grossem Querschnitt, für die ein etwa 5 cm weiter Glas-

Fig. 90. Fig. 91.

Fig. 89.





trichter als Brenner dient, indem man sein unteres Ende mit der Gasleitung verbindet (Fig. 91). Die obere Oeffnung des Trichters wird mit einer Kappe aus feinem Drahtnetz bedeckt, auf deren Mitte man ein kleines Häufchen gekörnten Schiesspulvers bringt, wobei Sorge zu tragen ist, dass dasselbe keine zu grosse Fläche bedeckt und dass nicht etwa einzelne Körnchen zu weit herausgerollt sind, da sie sonst später vom Flammenmantel getroffen werden und durch ihre Entzündung auch das übrige Pulver in Brand setzen können.

Nun erst lässt man das Gas zutreten und entzündet dasselbe in der Weise, dass man den Fidibus nicht seitlich, sondern von oben herab dem Drahtnetz nähert.

Die Gasflamme umspielt alsbald das Schiesspulver, ohne es zu entzünden. Mit grosser Leichtigkeit lassen sich nun gewöhnliche Phosphorzündhölzchen mit ihren Köpfen voran rasch durch den Flammenmantel hindurchschieben und auf das Schiesspulver legen, ohne dass bei gehöriger Vorsicht Entzündung eintritt. Trotzdem empfiehlt es sich, die Augen durch eine Brille vor allzu frühzeitiger Verpuffung des Pulvers zu schützen. Wird der Gaszutritt vermindert oder besser durch Zudrehen des Hahnes völlig unterbrochen, so verkleinert sich die Flamme und berührt schliesslich mit ihrer heissen Spitze Zündhölzer und Schiesspulver — augenblickliche Entzündung und Verpuffung ist die Folge. Hat man keine Zündhölzer aufgelegt, so erlischt mitunter die Gasflamme, ohne das Schiesspulver entzündet zu haben.

3. Umgekehrte Verbrennung. Da die Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoff eine mit Licht- und Wärmeerscheinung verbundene chemische Vereinigung der beiden Gase ist, so muss es gleichgültig sein, welches von ihnen die Atmosphäre bildet und welches das in geringerer Menge in jene einströmende Gas ist. Lässt man daher Sauerstoff aus einer Röhre in einen mit Wasserstoff gefüllten Raum treten und erhitzt das erstere Gas sofort auf irgend eine Weise bis zur Entzündungstemperatur, so entsteht eine Flamme: der Sauerstoff brennt im Wasserstoffgas.

Solche Verbrennungserscheinungen nennt man im Gegensatz zu der gewöhnlichen Art umgekehrte Verbrennung.

a) Um Sauerstoff gefahrlos im Wasserstoff verbrennen zu können, ist vor Allem nöthig, dass kein unverbrannter Sauerstoff sich mit letzterem mischen kann. Am einfachsten füllt man einen etwas weiten und grossen Glascylinder mit Wasserstoffgas und entzündet letzteres an der stets nach unten gerichteten Mündung des Cylinders. Dann wird die durch Kautschukschlauch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer verbundene Glasröhre, aus welcher das Sauerstoffgas langsam ausströmt, von unten durch die Wasserstoffflamme hindurch in das Innere des Cylinders geführt (Fig. 92). Der Sauerstoffstrom entzündet sich an der Wasserstoffflamme und brennt im Inneren des Cylinders schwach leuchtend [1]) fort, erlischt aber selbstverständlich sofort wieder, wenn er aus der Wasserstoffatmosphäre heraus in die äussere Luft gebracht wird. Sollte durch irgend einen Zufall, etwa durch Knicken des Kautschukschlauches, die Sauerstoffflamme erlöschen, so lange noch viel Wasserstoff im Cylinder ist, so entferne man die Sauerstoffröhre augenblicklich, damit kein Knallgas gebildet wird.

Fig. 92.

[1]) Die Flamme wird sehr bald durch die Glasbestandtheile gefärbt und besser sichtbar.

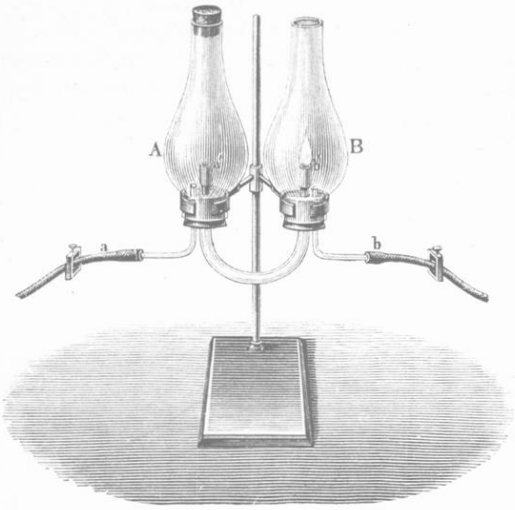
b) Ein sehr leicht zu handhabender Apparat, welcher demselben Zwecke dient wie der vorige und mit sicherem Erfolge arbeitet, ist in Fig. 93 dargestellt worden.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Petroleumlampencylindern von etwa 24 cm Höhe und 3,5 cm Weite am oberen Ende. Beide Cylinder sind unten mit durchbohrten Stopfen verschlossen, durch deren Mitte die Enden einer mindestens 1 cm weiten gläsernen U-Röhre [1]) hindurchgehen; die rechtwinkelig gebogenen, etwa 0,6 cm weiten und etwas seitlich angebrachten Glasröhren führen die betreffenden Gase in die Cylinder.

Damit durch die Hitze der Flammen die U-Röhre an ihren oberen Enden nicht zerspringt, sind über dieselben kurze, etwa 2 cm lange Röhrchen aus zusammengerolltem Platinblech geschoben.

Soll der Versuch z. B. mit Wasserstoff (bequemer ist Leuchtgas) und Sauerstoff ausgeführt werden, so verschliesst man die obere Oeffnung des Cylinders *A* mit einem Kautschukstopfen oder einer eben geschliffenen Metall- oder Glasplatte, verbindet die Röhre *a* mit dem Wasserstoffgasometer und lässt zunächst so lange Wasserstoffgas einströmen, bis die Luft aus *A* völlig ausgetrieben sein wird. Dann entzündet man das bei *b'* austretende Wasserstoffgas, nachdem der Cylinder *B* zu diesem Zwecke abgenommen wurde. Ehe man ihn wieder aufsetzt, ist durch *b* Sauerstoffgas zuzuleiten. Man regulirt nun den Wasserstoffzufluss am besten mittelst eines eingeschalteten Quetschhahnes so, dass eine 2 bis 3 cm hohe Flamme in *B* brennt.

Fig. 93.



Soll nun die sogenannte umgekehrte Flamme hergestellt werden, so nimmt man den Stopfen vom Cylinder *A* oben weg und setzt ihn auf die Oeffnung des Cylinders *B*. Bereits beim Wegnehmen des Stopfens

[1]) Diese U-Röhre darf keine scharfen Ecken besitzen und ist nicht unnöthig lang zu wählen (anderenfalls erlischt die durchstreichende Flamme unterwegs in Folge zu starker Abkühlung), sie kann ersetzt werden durch zwei gerade Glasröhren, deren untere aus den Stopfen hervorragende Enden mittelst eines weiten Kautschukschlauches verbunden sind, die Flamme passirt letzteren so rasch, dass ein Anbrennen des Kautschuks unmöglich ist.

verkleinert sich die Flamme bei b', schlüpft in die U-Röhre hinab, stülpt sich um und tritt als Sauerstoffflamme aus a' in den Cylinder A.

Wird der Stopfen auf den Cylinder B oben aufgesetzt, so kann kein Sauerstoffgas mehr hier entweichen und die Sauerstoffflamme in A vergrössert sich; man regulirt sie durch Drehen des Sauerstoffquetschhahns so, dass die Flamme wiederum etwa 2 bis 3 cm hoch erscheint.

Am besten ist es, diese Regulirung der Gasströme vor der Vorlesung auszuführen und die Schraubquetschhähne in ihrer so gefundenen Stellung zu belassen, während die Gasometerhähne geschlossen werden und während des Versuches ganz geöffnet bleiben. Doch ist die Regulirung der Gasströme eine sehr leichte Sache und in wenigen Augenblicken geschehen. Haben die Flammen die passende Grösse erlangt, so wird die Vertauschung einfach durch abwechselndes Verstopfen der Cylinder A und B vorgenommen; es ist dann keine sonstige Manipulation mehr nöthig.

Ein grosser Uebelstand ist die fast völlige Unsichtbarkeit der beiden Flammen; selbst wenn diese 3 cm und darüber gross sind, werden sie von entfernt Sitzenden nicht mehr wahrgenommen.

Darum erscheint es durchaus nöthig, die Flammen auf künstliche Weise leuchtend zu machen, was leicht dadurch geschehen kann, dass man in die Kautschukschläuche, welche die Gase dem Apparat zuführen, etwas gefälltes, trockenes kohlensaures Strontium bringt, von welchem dann der die betreffende Atmosphäre bildende Gasstrom besonders beim Beklopfen des Schlauches so viel Staub mit fortreisst, dass die Flamme stark roth gefärbt wird.

Sind die Brennerröhren durch einen Schlauch verbunden, so ist in diesen etwas Strontiumcarbonat einzufüllen.

Ein solches Aushülfsmittel ist überflüssig, sobald statt des Wasserstoffes Leuchtgas verwendet wird, welches einfach aus der Gasleitung in den Apparat zu leiten ist. Die Flamme des Leuchtgases im reinen Sauerstoff zeigt einen blendenden Glanz, während andererseits die Sauerstoffflamme zwar blau, aber bei Weitem deutlicher sichtbar ist, als die Flamme im reinen Wasserstoff.

Will man Luft statt des Sauerstoffes verwenden, so ist ein recht starker, aus weiter Röhre zufliessender Luftstrom nöthig und es darf auch keine zu enge U-Röhre (nicht unter 1 cm lichter Weite) benutzt werden, denn sonst erlischt die viel weniger heisse Flamme, während sie die Verbindungsröhre passirt.

Um mittelst Leuchtgas und Luft den Versuch anzustellen, bedarf man keines mit Luft gefüllten Gasometers; man lässt den Cylinder B ganz weg und entkorkt oder schliesst einfach die obere Oeffnung des Cylinders A. Durch den in A aufsteigenden Leuchtgasstrom wird so viel Luft eingesaugt, dass diese eine deutlich sichtbare Flamme in A bildet. Soll die Flamme wieder hinausgedrückt werden, so ist jedenfalls der Gashahn fast vollständig zu öffnen, damit das Hinüberschlüpfen der Flamme rasch genug geschieht; anderenfalls könnte sie in der U-Röhre erlöschen.

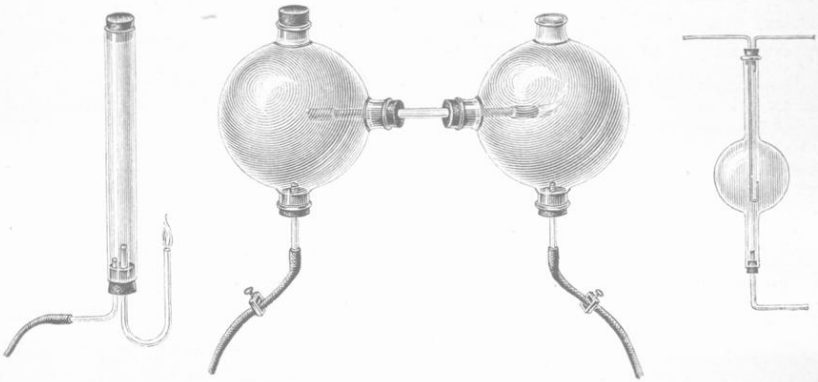
Will man der Symmetrie halber auch die Leuchtgasflamme, welche aus *b'* brennt, mit einem Cylinder umgeben, so darf derselbe unten entweder gar nicht verkorkt werden oder nur mit einem von grossen radialen Ausschnitten durchbrochenen Stopfen, damit die Luft gehörigen Zutritt hat.

c) Bei Wasserstoff und Luft verfährt man ebenso. Da es sich mitunter ereignet, dass sich der aus *A* oben ausströmende Wasserstoff entzündet, so fand ich es zweckmässig, statt des Lampencylinders eine etwas längere Röhre (ungefähr 35 cm lang und 3 cm weit) zu verwenden, Fig. 94.

Die Ausführung des Versuches geschieht dann ganz wie für Luft und Leuchtgas soeben angegeben wurde.

d) Vielleicht sagt Manchem das etwas geänderte Arrangement Fig. 95 mehr zu, wobei das Herüberwandern und Umstülpen der Flamme im horizontalen Verbindungsrohre deutlicher sichtbar ist. Mit Leuchtgas und Sauerstoff arbeitet dieser Apparat sehr gut. Man wähle die Kugeln nicht zu klein und die oberen Tubulaturen etwas weit und lasse die

Fig. 94. Fig. 95. Fig. 96.



Flammen nicht zu gross und zu lange brennen, damit die dicken Glaswände der Kugeln nicht springen.

Bei Luft und Leuchtgas kann die zweite Kugel weggelassen werden, da der aus der einen Kugel oben austretende Leuchtgasstrom genügend Luft durch die horizontale Röhre einsaugt. Letztere sollte wenigstens 1 cm weit und nicht unnöthig lang sein, damit die passirende Flamme nicht zu stark abgekühlt wird und in Folge dessen erlischt.

Der in Fig. 96 dargestellte, von A. W. Hofmann [1]) angegebene einfache Apparat arbeitet ebenfalls völlig gefahrlos, die sogenannte umgekehrte Flamme darf aber nur klein sein.

Durch die oben offene, etwa $^1/_2$ Liter fassende Glaskugel wird von unten ein starker Wasserstoffgasstrom eingeführt und das oben austretende Gas entzündet. Durch diese Flamme hindurch führt man nun

[1]) Berl. Ber. 15, 2661.

eine unten etwas aufgebogene Glasröhre, aus welcher Sauerstoff in der zuvor ausprobirten Stromstärke ausströmt. Sein Druck muss etwas stärker sein als der des Wasserstoffes. Die Röhre trägt oben einen Stopfen, dessen zweite Bohrung das nicht zu enge Gasableitungsrohr umfasst. Man kann auch letzteres sammt dem Stopfen weglassen, wenn aus dem Apparate keine übel riechenden Gase, wie bei seiner Anwendung zum Verbrennen von Chlor in Wasserstoff, ausströmen, muss aber dann den oberen Theil der Sauerstoffröhre mit Asbestpapier umwickeln, damit er, von der Wasserstoffflamme getroffen, nicht springt.

e) Zieht man es vor, die Entzündung eines Gases in einer anderen Atmosphäre als der Luft durch den elektrischen Funken zu bewerkstelligen, so ist folgender von Kekulé angegebene Apparat zu benutzen.

Fig. 97.

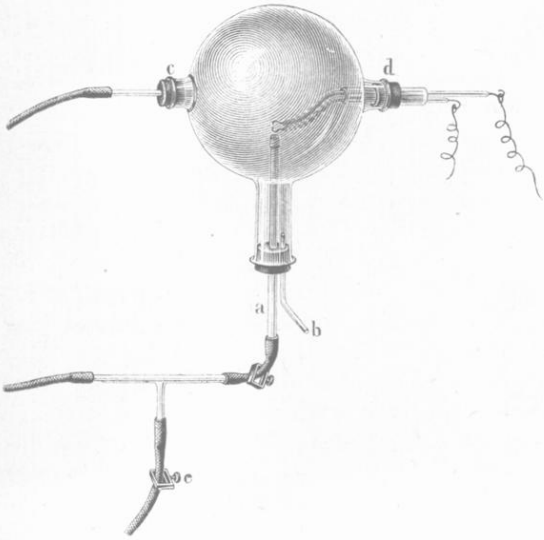
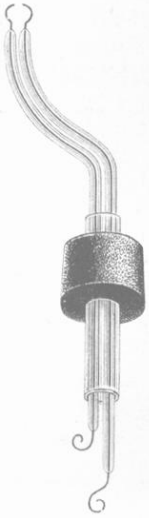


Fig. 98.



Der Hals eines wenigstens 1 Liter fassenden Ballons, Fig. 97, ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen kürzere Röhre das als Atmosphäre zu benutzende Gas eingeführt wird, im Falle es schwerer als Luft ist (Chlor z. B.); ist es leichter als Luft, so lässt man es durch *c* einströmen. Das Gas, welches in geringerer Menge eintreten und die Flamme bilden soll, wird durch die längere gerade Röhre *a*, auf deren oberes Ende ein Specksteinbrenner aufgekittet ist, unter die Mitte des Ballons geführt. Das Verbrennungsproduct, sowie das überschüssige, die Atmosphäre bildende Gas wird durch die Röhre *c* resp. *b* in die Luft oder in den Abzug geleitet.

Die im Stopfen *d* drehbar befestigte Zündvorrichtung, Fig. 98, besteht aus zwei fast ihrer ganzen Länge nach in dünne Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten, welche einerseits mit den Poldrähten eines Induc-

tionsapparates verbunden werden und mit ihren freien Enden sich auf Funkenschlagweite gegenüber stehen. Die beiden Röhren sind theilweise in eine etwas weitere Glasröhre eingekittet [1]), welche sich in dem Kautschukstopfen nach Bestreichung mit Fett oder Vaselin mit Leichtigkeit drehen oder vor- und zurückschieben lässt. Die dünnen Glasröhren mit den Platindrähten sind, so weit sie in den Ballon zu stehen kommen, viertelkreisförmig gebogen. Damit der Inductionsfunke ausserhalb des Ballons nicht zwischen den Drahthaken überspringen kann, müssen die dünnen Glasröhren, welche die Drähte umschliessen, entweder weiter auseinander gebogen werden, oder man macht die eine Röhre nebst Draht kürzer wie die andere (siehe Fig. 98).

Bei der Ausführung der Versuche ist von Wichtigkeit, dass das zu verbrennende Gas bei Beginn des Versuches gerade in der richtigen Menge und in reinem Zustande in den Brenner gelangt. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man zwischen den Gasbehälter oder den Entwickelungsapparat und die Brennerröhre ein T-Rohr einschaltet und den Gasstrom anfangs bei geschlossenem Hahn *a* durch die Röhre *c* entweichen lässt, bis er rein und gehörig regulirt ist.

Soll der Versuch angestellt und z. B. Sauerstoff in Leuchtgas verbrannt werden, so wird zunächst das Leuchtgas durch *c* eingeleitet und wenn die Luft ausgetrieben ist, der Funkenzünder gerade über der Brenneröffnung in Thätigkeit gesetzt. Erst dann lässt man das Sauerstoffgas in langsamem Strome durch die Röhre *a* eintreten, an deren Brenner es sich entzündet. Sobald die Flamme stetig brennt, wird der Zünder gedreht, so dass hierdurch die Platindrähte, welche sonst Schaden leiden, aus der Flamme entfernt werden.

Man beachte, dass gefährliche Explosionen eintreten können, wenn sich Sauerstoff mit Leuchtgas oder Wasserstoffgas etc. in dem Ballon gemischt hat, ohne dass Entzündung eingetreten war; aus diesem Grunde dürften Versuche mit dem Apparat nur von kundigen Händen anzustellen sein. Die Vorrichtung kann zu mancherlei Verbrennungsversuchen benutzt werden, so um Wasserstoff in Sauerstoff oder in Chlor, ferner um Chlorgas in Wasserstoff und Leuchtgas oder um Leuchtgas oder Ammoniak in Sauerstoff zu verbrennen.

Als Brenner sind für die meisten Versuche einfach Lochbrenner aus Speckstein zu verwenden, Ammoniak brennt in Sauerstoff am besten aus einem Flachbrenner.

Mit Luft ist in Leuchtgas mit vorstehendem Apparate keine Flamme zu erzielen.

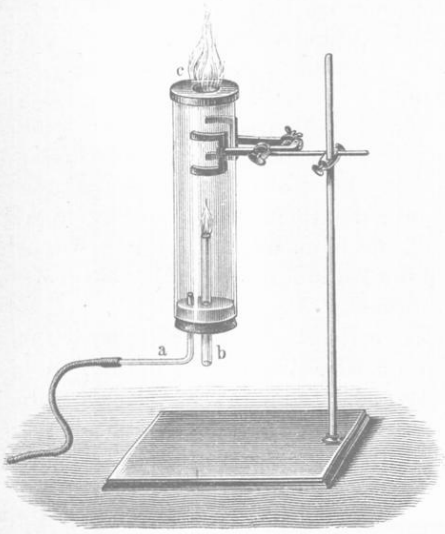
f) Einfache Vorrichtung, um Luft in Leuchtgas zu verbrennen. (Auch zur Erläuterung der Bunsen'schen Kochlampen zu benutzen.)

Ein vertical befestigter Argandlampencylinder, oben mit einer in der Mitte 2 bis 3 cm weit durchbohrten Messingkappe bedeckt, wird an

[1]) Dies kann mit Siegellack geschehen.

seinem unteren Ende mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der eine engere kurze Glasröhre *a* trägt, durch welche Leuchtgas in den Cylinder bei fast völlig geöffnetem Hahn einströmt (Fig. 99). Die andere oben und unten offene Röhre *b*, etwa von den Dimensionen eines Reagenzröhrchens, dient dazu, die Luft eintreten zu lassen. Das Leuchtgas, welches bei *c* entzündet wird, saugt in Folge seiner aufsteigenden Bewegung im Inneren des Cylinders einen Luftstrom durch die Röhre *b* herauf[1]), welcher durch einen von unten durch *b* eingeführten brennenden Fidibus entzündet werden kann. Als Fidibus verwende man ein sogenanntes Lampenhölzchen, wie solche in Zündholzfabriken mit Maschinen hergestellt werden, oder schneide sich sehr dünne, lange Holzspänchen, denn zusammengelegte Papierstreifen verbrauchen wegen ihrer raschen Verbrennung zu viel Sauerstoff, und veranlassen, da man sie nicht rasch genug nach der Entzündung des Luftstromes aus der Röhre herausziehen kann, dass die Sauerstoffflamme wieder erlischt. Auch ein kleines Gasflämmchen, welches aus einer engen, durch Kautschukschlauch mit der Gasleitung verbundenen Glasröhre brennt, kann bequem zum Entzünden der umgekehrten Flamme verwendet werden; es hat den Vorzug, dass es in der engen Röhre nicht so leicht erlischt wie ein Holzspan.

Fig. 99.



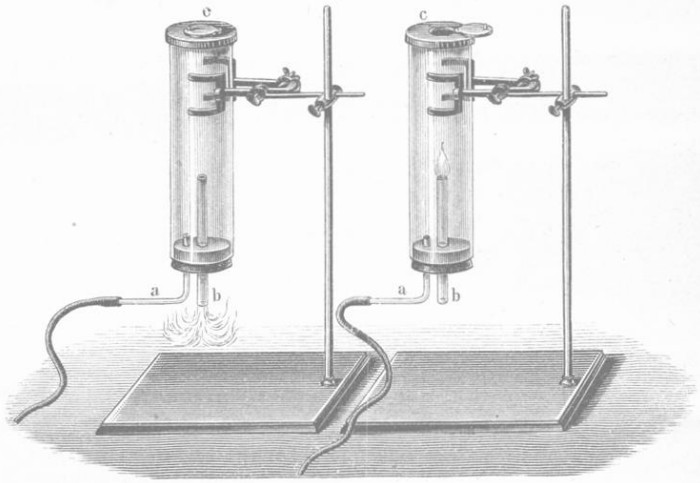
Ist der Leuchtgasstrom zu stark oder die Röhre *b* zu weit, so wird die Luftflamme im Innern des Cylinders gross und unruhig, ist die Röhre etwas eng, so erlischt der eingeführte brennende Holzspan leicht; deshalb ist es empfehlenswerth, eine etwa 1,5 cm weite Brennerröhre zu verwenden und den allzu starken Luftzutritt dadurch zu reguliren, dass man das untere Ende der Röhre sogleich nach der Entzündung mit einem Stück Kautschukschlauch versieht, dessen Oeffnung durch einen Schraubenquetschhahn nach Bedürfniss verengert ist. Auch ein rasch eingesetzter Kork, mit der geeignet weiten Durchbohrung versehen, kann denselben Zweck erfüllen.

[1]) Dass dies in der That der Fall ist, kann man leicht dadurch zeigen, dass eine Kerzenflamme in der Nähe der unteren Oeffnung von *b* in die Röhre hineingesaugt wird.

Immerhin erfordert die Entzündung des Luftstromes und die Handhabung des vorstehenden Apparates einige Geschicklichkeit. Um den Versuch aber in absolut sicherer Weise auch für ungeübte Hände ausführbar zu machen, empfehle ich, die Messingkappe *c* mit einem verschiebbaren Messingplättchen [1]) zu versehen, mit welchem die 2 bis 3 cm weite Oeffnung verschlossen werden kann (Fig. 100). Die Luftröhre *b* ist etwa 1 cm weit zu wählen.

Zunächst lässt man das Gas bei weit geöffnetem Hahn eintreten und durch *c* entweichen; ist alle Luft aus dem Cylinder hierdurch ausgetrieben, so schliesst man die Oeffnung *c* und entzündet das bei *b* nach unten ausströmende Gas. Dasselbe brennt mit grosser Flamme; alsbald schiebt man den Deckel über der Oeffnung *c* zur Seite, worauf sofort die Gasflamme in der Röhre aufsteigt und als Luftflamme im Inneren des Cylinders weiter brennt. Das bei *c* austretende überschüssige Leuchtgas ist

Fig. 100.



daselbst zu entzünden; es brennt schwach leuchtend, weil ihm die Verbrennungsproducte der inneren Flamme beigemengt sind (siehe bei Kohlenstoff: Theorie leuchtender Flammen).

Der Apparat zeigt somit im Inneren des Cylinders die Flamme des in der Leuchtgasatmosphäre brennenden Sauerstoffs, darüber aber bei *c* brennt das Leuchtgas im Sauerstoff der Luft.

Die Entzündung des Luftstromes lässt sich auch mit absoluter Sicherheit dadurch bewirken, dass man, wie Craig vorschlug, die Luft-

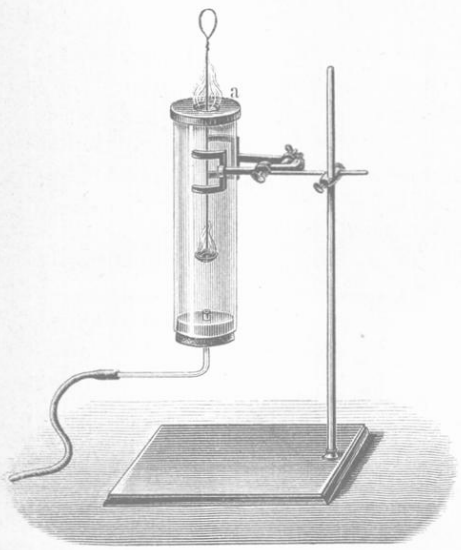
[1]) Statt des Schiebers könnte selbstverständlich auch ein Stopfen zum Verschliessen der Oeffnung benutzt werden. Ist letztere etwas eng, so darf der Leuchtgashahn nicht ganz geöffnet werden, weil sonst die Luftflamme zu klein ausfällt.

röhre, welche mit etwas Vaseline bestrichen ist, erst so weit nach oben schiebt, bis sie die obere Gasflamme berührt und dann langsam wieder herunter zieht. Natürlich muss bei dieser Entzündungsart die Luftröhre genügend lang sein.

h) An der umgekehrten Flamme lässt sich kein Papier etc. entzünden. Verschliesst man die Oeffnung *c* des vorigen Apparates einen Augenblick durch ein Brettchen oder den Schieber, so erlischt die obere Flamme und man kann nun Holzspäne, Papierfidibus etc. in den Cylinder einführen und der umgekehrten Flamme nähern; es gelingt nicht, diese leicht brennbaren Gegenstände an derselben anzuzünden, da der zu ihrer Verbrennung unentbehrliche Sauerstoff fehlt. Nur so weit brennt ein Fidibus ab, als die Flamme den nöthigen Sauerstoff liefert, d. h. so weit als das Holz in die Flamme selbst eintaucht. Aus einem in dieselbe gehaltenen Cartonstreifen wird genau ein Stück von der Grösse und Form der Sauerstoffflamme herausgebrannt.

i) Verbrennung Sauerstoff liefernder Verbindungen in Wasserstoff oder Leuchtgas. Nicht nur Gase und Dämpfe, sondern auch solche feste und flüssige Körper, welche bei höherer Temperatur Gase oder Dämpfe entwickeln, die im Stande sind, sich mit Sauerstoff unter Glüherscheinung zu verbinden, liefern bekanntlich eine Flamme, wenn sie in reinem Sauerstoff oder in der Luft entzündet werden. Ebenso können auch solche feste oder flüssige Stoffe, welche bei ihrer Verbrennungstemperatur Gase oder Dämpfe erzeugen, die sich mit Wasserstoff unter Feuererscheinung vereinigen können, eine umgekehrte Flamme hervorbringen, wenn man die genannten Stoffe genügend erhitzt in eine Wasserstoffatmosphäre bringt.

Fig. 101.



Zu den hierauf bezüglichen Versuchen ist es ebenfalls bequemer, sich des Leuchtgases statt des reinen Wasserstoffes zu bedienen.

Den Apparat Fig. 101, welcher auch zu den vorigen Versuchen benutzt wurde, versieht man jetzt mit einem Kork, durch welchen nur die Gasleitungsröhre führt. Man lässt das Gas voll unten einströmen und entzündet es bei *a*. In einem kleinen metallenen Löffelchen, dessen Stiel

ein nach oben gerichteter starker Draht bildet, schmilzt man chlorsaures Kalium bis zum starken Schäumen und taucht das Löffelchen dann durch die bei *a* brennende Flamme in den mit Leuchtgas gefüllten Cylinder. Der aus jenem Salz entwickelte Sauerstoff entzündet sich oben an der Flamme und brennt dann mit durch das Kalium violett gefärbter glänzender Flamme weiter. Verwendet man chlorsaures Baryum, so entsteht eine brillante grüne Flamme. Chlorsaures Strontium liefert eine prachtvoll rothe und chlorsaures Natrium eine intensiv gelbe Flamme. Auch erwärmte rauchende Salpetersäure entzündet sich, wenn sie in dem Löffelchen durch die Gasflamme in die Leuchtgasatmosphäre gebracht wird, ebenso Jodsäure.

Statt der chlorsauren Salze kann man auch ein Gemenge von etwa 4 Thln. chlorsaurem Kalium und 1 Thl. salpetersaurem Strontium oder Natrium verwenden. Die Flamme des brennenden Sauerstoffs wird zwar ebenso hell, aber doch nicht so schön rein gefärbt; die grüne Baryumflamme lässt sich auf diese Weise nicht erzeugen, da das Roth der Kaliumflamme jene Farbe verdeckt.

Die Lichtentwickelung ist bei diesen umgekehrten Verbrennungen ebenso intensiv, wie bei den gewöhnlichen Verbrennungsversuchen mit Phosphor, Schwefel, Eisen etc. im reinen Sauerstoffgas.

4. Im Inneren der Flamme sind unverbrannte Gase. Zur Erläuterung der Flammen jeder Art bedarf es noch des Beweises, dass in ihrem Inneren unverbrannte Gase oder Dämpfe enthalten sind.

Dass der innere Kern der umgekehrten oder Sauerstoffflamme noch mit diesem Gase erfüllt ist, ergiebt sich daraus, dass der hineingehaltene Papierstreifen [Versuch h), S. 142], in diesem Sauerstoff verbrennen konnte.

Bei den gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen in der atmosphärischen Luft sind es Gase oder auch Dämpfe, welche in Folge der Hitze aus dem festen oder flüssigen Brennstoffe entwickelt werden, die den inneren dunklen Theil der Flamme bilden. Dieser ist somit die Vorrathskammer der Gase, welche später weiter nach aussen mit dem Sauerstoff zusammentreffen und in Folge der Verbrennungstemperatur glühend werden.

a) Dass der Kern der aus festen oder flüssigen Brennmaterialien erzeugten Flamme wirklich dampfförmige Producte enthält, welche die Flamme hervorrufen, wird in der Art bewiesen, dass man vorsichtig eine brennende Talgkerze mit langer Schnuppe ausbläst. In Folge der Abkühlung kann die Verbrennung nicht weiter gehen, die brennbaren Dämpfe steigen als dichter Rauch in die Höhe und lassen sich von oben her (etwa 2 cm hoch) durch eine genäherte Flamme entzünden. Die Entzündung pflanzt sich dann sofort zurück zu dem Ursprung der Rauchsäule, dem Docht, und die Kerze wird wieder in Brand gesetzt.

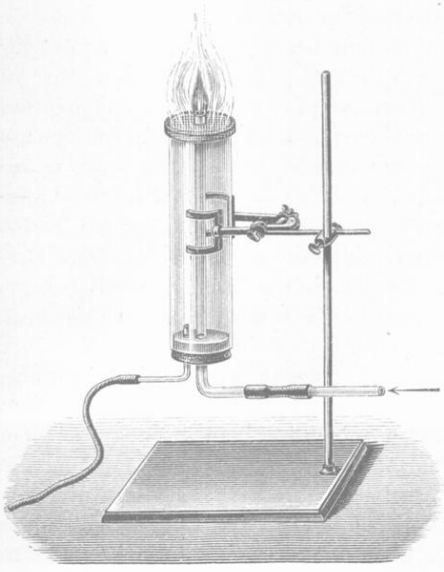
b) Die verbrennliche Natur der Gase im Inneren einer Flamme lässt sich statt mit complicirten Saugapparaten, wie solche zu analytischen Versuchen verwendet werden, auch auf folgende Art constatiren.

Man halte eine Glasröhre schief mit ihrem unteren Ende in den dunklen Kern einer leuchtenden Gas-, Petroleum- oder Weingeistflamme, welche nur von aussen her Luft zugeführt erhalten. Das in der Flamme aufgespeicherte Gas wird zum Theil in der Röhre aufsteigen und sich an deren oberem Ende entzünden lassen.

c) Umgekehrte Flamme im Inneren einer gewöhnlichen. Durch das Einbringen einer Röhre wird die Flamme in der That stark abgekühlt und der Zuhörer könnte geneigt sein, das Auftreten unverbrannter Gase diesem Umstande zuzuschreiben. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man den Versuch von folgender Ueberlegung ausgehend arrangirt. Wenn das Innere einer Flamme unverbrannte Dämpfe oder Gase enthält, so muss ein Sauerstoff- oder Luftstrom, in diesen dunklen Theil der Flamme eingeführt, gerade so verbrennen, wie dies durch die Versuche über umgekehrte Verbrennung des Sauerstoffes in einer Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre früher anschaulich gemacht worden ist.

Der auf Anwendung von Leuchtgas berechnete Apparat besteht aus einem etwa 30 cm langen, 6 cm weiten, vertical befestigten Glascylinder, dessen untere Oeffnung ein zweimal durchbohrter Kork verschliesst (Fig. 102). Durch die Mitte desselben ist eine verticale, 40 cm lange und 1,2 cm weite Glasröhre (die Luftröhre) eingeschoben, welche durch ein die obere Mündung des Cylinders überdeckendes Drahtnetz so weit hindurchgeführt ist, dass sie aus letzterem nur ganz wenig hervorragt. Das untere Ende dieser Luftröhre steht mit dem Windrohr eines Gebläses oder mit der Ausströmungsröhre eines mit Luft gefüllten Gasometers in Verbindung. Die andere, mehr seitliche Bohrung des den Cylinder unten verschliessenden Korkes enthält eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre, welche mit der Gasleitung direct verbunden wird. Lässt man das Gas nun in den Cylinder einströmen und entzündet dasselbe, nachdem die Luft ausgetrieben ist, über dem Drahtnetz, so erhält man eine fast fusslange, hell leuchtende Flamme mit dunklem Kern. Führt man hierauf durch die Luftröhre einen nicht zu starken Luftstrom ein, so entzündet sich derselbe an der Spitze der Flamme, die Entzün-

Fig. 102.



dung schlägt zurück bis an die obere Mündung der Luftröhre, und man erhält so eine umgekehrte (Sauerstoff-) Flamme in dem aus unverbrannten Gasen bestehenden inneren Kern der gewöhnlichen Leuchtflamme. Um dem ganzen Auditorium den Querschnitt dieser doppelten Flamme zu zeigen, drückt man sie durch ein schräg gehaltenes Drahtnetz nieder und erblickt alsdann die umgekehrte (Sauerstoff-) Flamme tulpenartig von einem scharf begrenzten Lichtmantel umgeben.

Sehr schön lassen sich beide Flammen auf weite Entfernung hin unterscheiden, wenn man in den Luftstrom ausserhalb der Luftröhre ein Stückchen weiten Kautschukschlauch einschaltet, in welchem sich etwas gefälltes und getrocknetes Strontiumcarbonat befindet. Es genügt, den Schlauch ein wenig mit dem Finger zu beklopfen, um so viel Staub in den Luftstrom zu bringen, dass die innere Flamme purpurroth gefärbt wird.

Die Zufuhr der Luft kann ganz gut aus einem Gasometer geschehen, bequemer ist aber, den Windstrom eines doppelt wirkenden Blasebalges oder sonstigen Gebläses zu benutzen, weil man die Stärke dieses Stromes stets gleichmässig erhalten und auch beliebig steigern kann. Ein Quetschhahn dient zur Regulirung der Luftzufuhr, und seine Stellung muss für das zu benutzende Gebläse vor der Vorlesung fixirt werden, weil das Entstehen und Fortbrennen der inneren umgekehrten Flamme allein hiervon abhängt, und die richtige Stärke des Luftstromes mitunter nicht so leicht zu finden ist.

Daher kommt es denn auch, dass man sich vergeblich bemühen kann, den Luftstrom zur Entzündung zu bringen, welchen man durch ein Löthrohr in das Innere einer leuchtenden Flamme bläst, weil man es nicht in der Gewalt hat, durch eine so feine Oeffnung einen gleichmässig schwachen Luftstrom zu treiben, während bei Anwendung weiter Glasröhren ohne grosse Schwierigkeit im Inneren jeder leuchtenden Flamme die Erscheinung der sogenannten umgekehrten Verbrennung hervorgerufen werden kann, so z. B. im gewöhnlichen Gasgebläse bei schwachem Luftstrome.

d) Zum Nachweise, dass im Inneren der Leuchtflammen unverbranntes Gas enthalten ist, kann man auch die bekannte Thatsache verwenden, dass ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von etwa 4 Thln. chlorsaurem Kalium und 1 Thl. salpetersaurem Strontium in Leuchtgas, Wasserstoff oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen mit äusserst intensiver Flamme verbrennt, wenn die Entzündung des aus jenem Gemisch entwickelten Sauerstoffs durch Uebertragung einer Flamme bewirkt worden ist. Um diesen leicht ausführbaren Versuch für den oben angegebenen Zweck zu benutzen, hat man nur nöthig, das in einem kleinen Löffelchen enthaltene Gemisch in der Spitze irgend einer Leuchtflamme zum Schmelzen zu bringen und es hierauf in den dunklen Kern der Flamme zu halten, wo der entwickelte Sauerstoff die glänzendste Lichterscheinung verursacht, während er im leuchtenden Theile der Flamme oder gar ausserhalb derselben sofort erlischt.

§. 7.

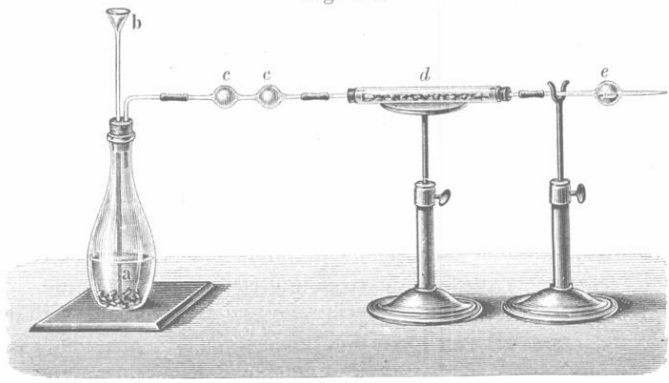
Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoff.

Wasserstoff entzieht vielen glühenden Metalloxyden den Sauerstoff und bildet als Dampf entweichendes Wasser, während das Metall zurückbleibt.

1. Reduction des Eisenoxyds siehe bei Eisen.

2. Um die Reduction des Kupferoxyds auszuführen, leitet man einen durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Chlorcalcium getrockneten, langsamen Wasserstoffstrom über trockenes, schwarzes Kupferoxyd, welches sich in einer Kugelröhre *c* aus schwer schmelzbarem Glas befindet (Fig. 103). Erst wenn die atmosphärische Luft aus dem Ent-

Fig. 103.



wickelungsapparate und den damit verbundenen Röhren ausgetrieben ist, erhitzt man das Kupferoxyd durch eine Gas- oder Weingeistlampe. Unter plötzlichem Erglühen findet die Reduction des Oxyds zu Metall statt, und das entstandene Wasser tritt als dichter Dampf mit dem überschüssigen Wasserstoffgas aus. Ist weiter stromabwärts in der Röhre noch eine zweite Kugel angeblasen, so beschlägt sich diese innen mit Wassertröpfchen. Hört das lebhafte Erglühen des Oxyds auf, so ist die Operation beendigt, und das braunrothe lockere Kupferpulver erhält, wenn es erst nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome aus der Kugelröhre entfernt wurde, beim Reiben in einem Achatmörser den charakteristischen, rothen Metallglanz des Kupfers.

Die Synthese des Wassers, welche bei diesem Versuche stattfindet, lässt sich leicht quantitativ verfolgen, wenn man die Röhre mit Kupferoxyd vor und nach dem Versuche genau wiegt und den bei *d* sammt dem übermässigen Wasserstoff entweichenden Wasserdampf in

einer vor- und nachher zu wiegenden Chlorcalciumröhre auffängt. Selbstverständlich muss in diesem Falle das Wasserstoffgas, ehe es zum Kupferoxyd gelangt, durch Schwefelsäure vollständig getrocknet sein. Sehr geeignet zur Ausführung vor einem grösseren Zuhörerkreise sind derartige Bestimmungen nicht, da das Wägen und Rechnen Zeit kostet und dem dabei ganz unthätigen Auditorium weit weniger Eindruck macht, als die Jedem sichtbaren volumetrischen Versuche.

Ladenburg[1]) empfahl bei obigem Versuche, mit Hülfe gewogener Gasometer das Gewicht des verbrauchten Wasserstoffes zu bestimmen. Näheres siehe die citirte Quelle.

3. Reductionsversuch in anderer Weise. Der Drahtstiel eines Eisenlöffelchens, wie solche bei Verbrennungsversuchen des Phosphors, Schwefels etc. vielfache Anwendung finden, wird nach abwärts gebogen, etwas schwarzes **Kupferoxyd** hierauf in dem Löffelchen ziemlich stark erhitzt und dasselbe dann von unten in einen mit Wasserstoffgas gefüllten Cylinder gebracht. Sofort erglüht das Kupferoxyd heftig und fährt damit fort, bis es vollständig zu braunrothem Pulver von metallischem Kupfer reducirt ist. Durch Reiben in einem Achatmörser erhält das Pulver Metallglanz.

4. Bei Weitem deutlicher und von fern sichtbarer zeigt sich die alternirende Reduction und Oxydation, wenn man eine blank geputzte **Kupferglocke** — etwa einen kupfernen Tiegel — welche mit der Mündung auf einem Ringe ruht, von unten her durch einen kräftigen Dreibrenner erhitzt. Die Kupferoberfläche oxydirt sich und wird schliesslich grauschwarz. Hierauf lässt man Wasserstoffgas durch die Röhre eines nach unten gehaltenen Glastrichters ausströmen und hält den Trichter über die fast glühende Kupferglocke. Es erfolgt oft eine schwache Verpuffung und die Glocke nimmt fast augenblicklich ihre Kupferfarbe wieder an. Entfernt man den Trichter wiederum, so oxydirt sich das noch heisse Metall abermals an der Luft, nimmt Regenbogenfarben an und wird schliesslich wieder grau. Wenn nun nochmals der Wasserstoffstrom auf die Glocke geleitet wird, so findet abermalige Reduction statt u. s. f. (Siehe auch Versuch 4, S. 74.)

Wasser.

Blaue Farbe des Wassers. Die blaue Farbe des Wassers lässt sich, wenn auch schwach erkennen, wenn man — wie Bunsen nachwies — eine weisse Porcellanplatte durch ein etwa $1^1/_2$ m langes, mit Wasser gefülltes Glasrohr betrachtet.

Weit deutlicher wird der Versuch in folgender, von Vict. Meyer[2]) angegebenen Anordnung.

[1]) Berl. Ber. **16**, 1482. — [2]) Ibid. **15**, 297.

Fünf dünnwandige Glasröhren von 40 mm Weite und etwa $1^1/_2$ m Länge werden mittelst Schlauchstücken an einander gereiht und so zu einer etwa $7^1/_2$ m langen Röhre verwandelt. Die beiden Enden derselben sind durch ebene Glasplatten verschlossen, die mittelst angekitteter Messinghülsen festgehalten werden. Die Hülsen tragen seitlich kurze Zuleitungsröhren, welche zum Einfüllen des Wassers dienen. Die Röhre wird genau horizontal aufgestellt und mit einem schwarzen Tuche umwickelt. Blickt man durch die leere Röhre, so erscheint das Gesichtsfeld farblos, da eine etwaige Wirkung der Farbe des Glases durch die schwarze Umhüllung und die über die Endquerschnitte des Rohres greifenden undurchsichtigen Metallhülsen vollkommen ausgeschlossen ist. Wird die Röhre aber mit destillirtem Wasser gefüllt, so erblickt man beim Hindurchsehen durch die Röhre ein intensiv grünblaues Feld. — Der Versuch muss bei Tage angestellt werden; bei Gaslicht erscheint das Gesichtsfeld grün.

Ueber Krystallwasser und Krystallbildung siehe bei: Salpetersaure Salze.

Ueber Decrepitationswasser siehe bei: Kochsalz.

Ueber Hydroxyde und Säuren, über Salze und deren Lösungsmittel siehe bei: Salpetersaure Salze.

§. 8.

Wasserstoffhyperoxyd, H_2O_2.

1. Darstellung. Das im Handel vorkommende Baryumhyperoxydhydrat liefert beim allmäligen Eintragen in stark abgekühlte, verdünnte Chlorwasserstoffsäure, bis diese grösstentheils neutralisirt ist, eine durch Filtration zu klärende Flüssigkeit, welche neben Chlorbaryum und etwas freier Salzsäure eine ziemlich reichliche Menge Wasserstoffhyperoxyd enthält. Zu den hauptsächlichsten Reactionen dieser Verbindung kann die so erhaltene Flüssigkeit in Vorlesungen sehr gut Verwendung finden, da die Verunreinigungen kaum störend sind.

Um indess eine reinere concentrirte Wasserstoffhyperoxydlösung [1]) zu erhalten, ist eine grössere Menge der in Eis gekühlten, möglichst wenig sauren Flüssigkeit mit concentrirtem Barytwasser (Baryumhydroxydlösung) bis zur alkalischen Reaction zu versetzen und der entstandene weisse Niederschlag von Baryumhyperoxydhydrat abzufiltriren und auszuwaschen. Dieses so erhaltene Product wird, so lange es nicht eingetrocknet war, durch verdünnte Schwefelsäure sehr leicht und vollständig zersetzt, was bei dem käuflichen trockenen Hyperoxydhydrat durchaus nicht der Fall ist; soll das Hyperoxyd nicht sofort verbraucht

[1]) Zu billigem Preise jetzt im Handel vorräthig.

werden, so bewahre man es in feuchtem Zustande in wohl zu verschliessendem Glase auf.

Um reine Wasserstoffhyperoxydlösung zu bereiten, wird das Baryumhyperoxydhydrat unter Umrühren in durch Eis abgekühlte verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 5 Thle. Wasser) eingetragen, bis diese fast neutralisirt ist. Die Flüssigkeit filtrirt man nach dem Absetzen und fällt die noch vorhandene geringe Menge überschüssiger Schwefelsäure vorsichtig mit Barytwasser aus, im Falle man reines Wasserstoffhyperoxyd wünscht; da jedoch der geringe Schwefelsäuregehalt zur Ausführung der Reactionen etc. nicht hinderlich ist, so dürfte meistens diese letztere Ausfällung mit Barytwasser unterlassen werden, um so mehr, als leicht auch etwas Wasserstoffhyperoxyd dabei verloren geht, indem Baryumhyperoxyd niederfällt. Man spart gleichzeitig die mit Verlust verbundene abermalige Filtration; auch ist die schwach saure Lösung weit haltbarer, als die neutrale.

Die erhaltene reine Wasserstoffhyperoxydlösung wird über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt.

Die einigermaassen concentrirte Lösung darf nicht mehr filtrirt werden und ist überhaupt möglichst kalt zu halten, resp. in Eis aufzubewahren; trotzdem zersetzt sie sich bald unter Sauerstoffentwickelung.

2. Reactionen des Wasserstoffhyperoxyds.

a) Beim Erwärmen auf 50° entwickeln die Lösungen der Verbindung in stürmischer Weise Sauerstoffgas, und zwar um so energischer, je concentrirter sie sind. Das Erhitzen kann im Reagenzröhrchen oder Kölbchen vorgenommen werden, worauf die Gegenwart des Sauerstoffes durch Einführen eines glimmenden Holzspanes zu constatiren ist.

b) Sauerstoffentwickelung bei Gegenwart gewisser unverändert bleibender Substanzen. Die Contactwirkung ist um so lebhafter, je concentrirtere Wasserstoffhyperoxydlösung benutzt wird.

Dieselbe bringe man in ein Reagenzröhrchen und füge etwas Platinmohr oder fein gepulverten Braunstein zu.

Dass das sich lebhaft entwickelnde Gas Sauerstoff ist, wird durch ein glimmendes Hölzchen erkannt. Im Falle die verwendete Hyperoxydlösung schwefelsäurehaltig war, rührt das bei Anwendung von Braunstein entweichende Sauerstoffgas auch theilweise von diesem her (s. unten).

c) Sauerstoffentwickelung aus Wasserstoffhyperoxyd und einer zugefügten sauerstoffreichen Verbindung. (Siehe auch Sauerstoffgewinnung mittelst Wasserstoffsuperoxyd auf S. 69.)

α) Mit verdünnter Salzsäure versetztes Wasserstoffhyperoxyd schäumt beim Einstreuen von Braunsteinpulver stark auf. Der entweichende Sauerstoff rührt zur Hälfte vom Wasserstoffhyperoxyd, zur Hälfte von sich zu Oxydulsalz auflösendem Manganhyperoxyd her.

β) Eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte, nicht zu schwache Lösung von übermangansaurem Kalium wird auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd sofort entfärbt, wobei stürmische Sauerstoffentwickelung eintritt. Das Mangan bleibt als Oxydulsulfat in Lösung.

d) Oxydirende Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds.

α) Zu der Lösung von Baryumhydroxyd gebracht, bewirkt eine neutrale Wasserstoffhyperoxydlösung einen weissen Niederschlag von wasserhaltigem Baryumhyperoxyd ($Ba O_2 + 8 H_2 O$).

β) Angesäuerte Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung wird auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Oxydsalzlösung oxydirt. Statt der wenig haltbaren Eisenvitriollösung kann die Lösung von Eisenoxydulammoniumsulfat benutzt werden. Mit etwas Wasserstoffhyperoxyd versetzt, färbt sich die vorher fast farblose Flüssigkeit braungelb und Ammoniak bewirkt nun einen braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd.

γ) Schwefelsäurefreie, wässerige schweflige Säure (siehe bei: Schwefelsäurebildung, Versuch e) wird durch Wasserstoffhyperoxyd in Schwefelsäure verwandelt.

e) Eine charakteristische Reaction des Wasserstoffhyperoxyds bietet sein Verhalten gegen verdünnte, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von dichromsaurem Kalium resp. gegen verdünnte Chromsäurelösung. Die vorher röthlichgelbe Flüssigkeit wird sofort tief indigoblau, eine Färbung, welche jedoch nach kurzer Zeit verschwindet. Schüttelt man die blaue Lösung mit Aether, so löst sich die blaue, Ueberchromsäure genannte Substanz in diesem auf, und die untere wässerige Flüssigkeit wird farblos. Die ätherische Lösung ist etwas haltbarer, aber auch sie entfärbt sich nach kurzer Zeit.

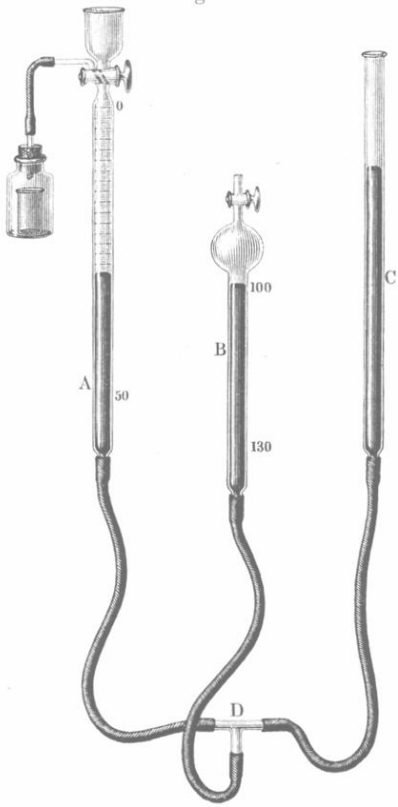
Gehaltsbestimmung des verdünnten Wasserstoffsuperoxyds.

Die Gehaltsbestimmung des verdünnten Wasserstoffsuperoxyds kann durch Auffangen und Messen des Sauerstoffs geschehen, welches sich beim Zusammentreffen jener Flüssigkeit mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oder mit Chlorkalklösung entwickelt. Umgekehrt kann der Gehalt des Braunsteins an $Mn O_2$ oder der Handelswerth des Chlorkalks mit Hülfe von Wasserstoffsuperoxyd in gleicher Weise bestimmt werden. Besonders bequem zur Ausführung dieser Bestimmungen in einer Vorlesung ist das Lunge'sche sogenannte Nitrometer in Verbindung mit dem Lunge'schen Volumeter, welches die Umrechnung des gefundenen Gasvolums auf Normaldruck und -temperatur überflüssig macht.

Der von Lunge[1]) construirte Apparat ist in Fig. 104 abgebildet.

Princip. Das Gas wird in einem Zersetzungsfläschchen entwickelt und in einem Messrohre *A*, zum Theil mit Luft gemischt, aufgefangen. Um das Gas auf das von ihm bei 0° und 760 mm Barometerstand einzunehmende Volumen zu bringen, wird es unter den gleichen Quecksilberdruck gesetzt, welcher die im Volumrohr *B* enthaltene abgemessene Luft auf 100 ccm zusammenpresst. Das Volumrohr ist ein- für allemal mit so viel Luft gefüllt, dass dieselbe bei 0° und 760 m Druck genau 100 ccm einnimmt.

Fig. 104.



Vorrichtung. Der in passenden Klammern befestigte Apparat wird mit so viel Quecksilber gefüllt, dass dasselbe hinreicht, das Rohr *A* ganz und das Rohr *B* bis zum Theilstrich 100 zu füllen. Hierauf schliesst man den Hahn *o* und saugt durch Senken des Niveaurohres *c* so viel Cubikcentimeter Luft in das Volumrohr *B* ein, als 100 ccm, bei den Normalumständen (0° und 760 mm) gemessen, unter der gerade herrschenden Zimmertemperatur und dem beobachteten Barometerstande einnehmen würden. Dies ist zuvor zu berechnen; es seien z. B. 112 ccm. Bei der Abmessung muss natürlich die Quecksilberkuppe in *C* in genau gleicher Höhe mit derjenigen in *B* sein. Hierauf wird der Hahn am oberen Ende der Volumröhre *B* geschlossen. (Ueber den gut eingefetteten Hahn giesst man etwas Quecksilber in die Röhre, damit der Schluss sicherer ist.)

In den äusseren Raum des Entwickelungsfläschchens bringt man circa $^1/_2$ g höchst fein gepulverten und gebeutelten Braunsteins und überdeckt denselben mit etwas verdünnter Schwefelsäure. Das innere Gefäss wird mittelst eines Trichters mit käuflichem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt. Beim Aufsetzen des Stopfens oder Aufschieben des Schlauches

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, Heft 5.

wird die Luft im Entwickelungsfläschchen ein klein wenig comprimirt; um sie wieder auf Atmosphärendruck zu bringen, stellt man *c* so hoch, dass seine Quecksilberkuppe sich in gleichem Niveau mit der Hahnbohrung bei *o* befindet, zieht einen Augenblick den Glashahn heraus, und setzt ihn wieder so ein, dass das Entwickelungsfläschchen mit der Messröhre *A* communicirt.

Ausführung. Man neigt das fest verstopfte Entwickelungsfläschchen, so dass etwas Wasserstoffsuperoxyd zum Braunstein in den äusseren Raum fliesst. Alsbald beginnt unter lebhaftem Aufschäumen die Sauerstoffentwickelung.

Um das Heraustreiben des Stopfens durch den starken Druck des Quecksilbers im Niveaurohr *c* zu vermeiden, senkt man letzteres sofort, so dass das Quecksilberniveau in *A* und *C* annähernd gleich hoch bleibt. Sobald bei wiederholtem Ausfliessenlassen von Wasserstoffsuperoxyd kein Aufschäumen mehr erfolgt und statt des schwarzen Braunsteins nur die pulverige Gangart zu sehen ist, wird das in *A* erhaltene Gasvolumen auf das von ihm bei 0° und 760 mm Druck einzunehmende Volumen gebracht. Dies geschieht, indem man das Niveaurohr *c* so hoch hebt, dass das Quecksilber im Volumenrohre *B* auf 100 steht; hierauf schiebt man gleichzeitig *B* und *c* so weit herunter, dass das auf 100 stehende Quecksilberniveau sich mit der Quecksilberkuppe im Messrohre *A* auf gleicher Höhe befindet. Nun liest man das Gasvolumen im Messrohre *A* ab.

Der ganze Versuch, Gasentwickelung und Einstellung erfordert nur wenige Minuten Zeit. Die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs stammt aus dem Braunstein:

$$Mn O_2 + H_2 O_2 = Mn O + H_2 O + 2 O.$$

Noch rascher, in einer halben Minute, ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chlorkalklösung vollendet. Man bringt dieselbe mit einer Pipette in den äusseren Raum des Entwickelungsfläschchens und lässt das im inneren Behälter befindliche (bei genaueren Bestimmungen schwach alkalisch gemachte) Wasserstoffsuperoxyd zufliessen. Die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs stammt aus dem Wasserstoffsuperoxyd:

$$Ca O Cl_2 + H_2 O_2 = Ca Cl_2 + H_2 O + 2 O.$$

Stickstoff.

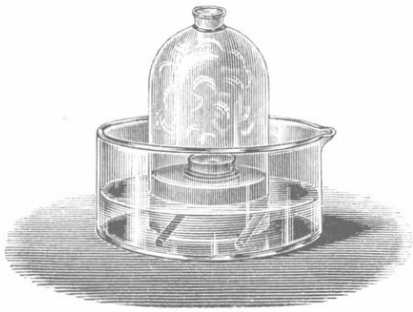
§. 1.

Gewinnung des Stickstoffes.

1. Aus Luft durch Wegnahme des Sauerstoffes mit Hülfe brennenden Phosphors. Mitten in einer mit Wasser gefüllten Wanne, Fig. 105, lasse man eine etwas grosse Korkscheibe, die von einem dicken Spundkork abgeschnitten wurde, schwimmen, lege ein kleines Porcellanschälchen oder Tiegelchen, in dem sich ein bohnengrosses, mit Fliesspapier abgetrocknetes Phosphorstückchen befindet, darauf und zünde letzteres an.

Eine oben tubulirte, noch unverstopfte und nicht zu grosse Glasglocke ist nun über den brennenden Phosphor zu stürzen, aber nicht fest auf den Boden der Wanne, sondern auf einige in derselben liegende dicke Glasstäbe zu setzen, damit das Wasser ungehindert in die Glocke treten kann. Sofort ist die obere Tubulatur mit einem luftdicht passenden Stopfen zu verschliessen, worauf die Volumverminderung der eingeschlossenen Luft beginnt. (Wird die Glocke bereits verkorkt über den brennenden Phosphor gestürzt, so dehnt sich die Luft rasch aus, quillt unten in Blasen aus der Glocke und zwar manchmal mit solcher Heftigkeit, dass das schwimmende Schälchen umschlägt und der Versuch verdorben ist.) Wenn der Phosphor erloschen, muss das äussere Niveau in der Wanne durch Zugiessen von Wasser bis zur Höhe des Niveaus innerhalb der Glocke aufgefüllt werden, bevor man den Kork öffnet und zeigt, dass eine an einem Draht in die Glocke herabgeführte Wachskerze

Fig. 105.



erlöscht. Versäumt man das Auffüllen des äusseren Wasserstandes, so sinkt das Wasser in der Glocke beim Oeffnen des Korkes bis zur Höhe des äusseren Niveaus und die gleichzeitig von oben hereingesaugte sauerstoffhaltige Luft verursacht leicht ein Fortbrennen der eingetauchten Kerze, welche doch augenblicklich erlöschen soll.

Statt Phosphor kann auch absoluter Alkohol in dem Schälchen verbrannt werden, wodurch der Stickstoff noch durch Kohlensäure verunreinigt wird. Ganz rein ist der mit brennendem Phosphor erhaltene Stickstoff aber auch nicht. Auch kann der Sauerstoff mittelst einer am Draht eingeführten Stearinkerze verbraucht werden.

2. Aus Luft durch Wegnahme des Sauerstoffes mittelst glühenden Kupfers. Die zu verwendenden Kupferdrehspäne glühe man in einer Verbrennungsröhre aus, während ein langsamer Strom getrockneten Wasserstoffgases die Röhre durchfliesst. Natürlich ist zunächst das Gas einzuleiten und erst mit dem Erhitzen der Röhre zu beginnen, wenn alle Luft aus derselben und aus dem Wasserstoffentwickelungsapparat ausgetrieben ist; anderenfalls kann das entstehende Knallgas die Röhre zertrümmern. Das Ausglühen der Kupferspäne hat den Zweck, die denselben fast stets anhängenden Fett- und Schmutztheile zu entfernen, deren Dämpfe und Zersetzungsproducte sonst dem zu gewinnenden Stickstoff beigemengt bleiben und ihn als einen weissen Dampf erscheinen lassen.

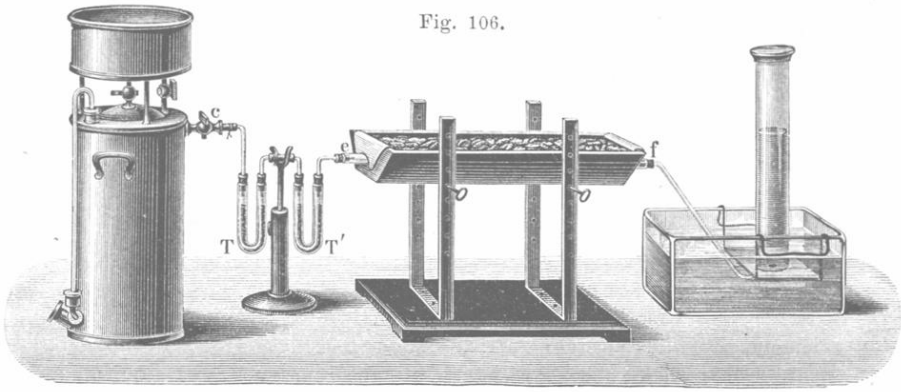
Die so vorbereiteten und mit metallischer Oberfläche versehenen Kupferspäne werden nun zur Ausführung des Versuches selbst entweder in der nämlichen, sicherer aber in einer neuen Verbrennungsröhre, in welcher sie eine 30 bis 40 cm lange Strecke ausfüllen, im Lampenofen [1]) allmälig zum Glühen erhitzt; dann leitet man einen recht langsamen getrockneten Luftstrom darüber. Dies geschieht mit Hülfe eines mit Luft gefüllten Gasometers, Fig. 106, dessen Ausströmungsröhre c kein Wasser enthalten darf, wie dies gewöhnlich der Fall ist. Man überzeuge sich hiervon durch Ausströmenlassen der Luft aus dieser Röhre, ehe man sie durch einen Kautschukschlauch mit der U-Röhre T verbindet, welche mit Stückchen von Aetzkali gefüllt ist. Die nach dem Passiren dieser Röhre von Kohlensäure befreite Luft tritt in die Röhre T', welche mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium oder von mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein beschickt ist. Die bei e in die Verbrennungsröhre gelangende, nun von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Luft wird von dem glühenden Kupfer ihres Sauerstoffes beraubt, und wenn der Luftstrom nicht zu rasch und der mit Kupfer gefüllte Theil der Röhre nicht zu kurz ist, so besteht das bei f austretende und nach gewöhnlicher Weise über Wasser aufzusammelnde Gas aus sehr reinem Stickstoff.

In Vorlesungen kommt es auf die Reinheit des Gases nicht an, man kann deshalb beide U-Röhren weglassen, füge aber eine mit Baumwolle

[1]) Oder in Ermangelung eines solchen im Verbrennungsofen.

gefüllte Röhre oder eine leere Waschflasche ein, damit ja kein Wasser aus dem Gasometer in die glühende Röhre spritzen kann. Doch empfiehlt

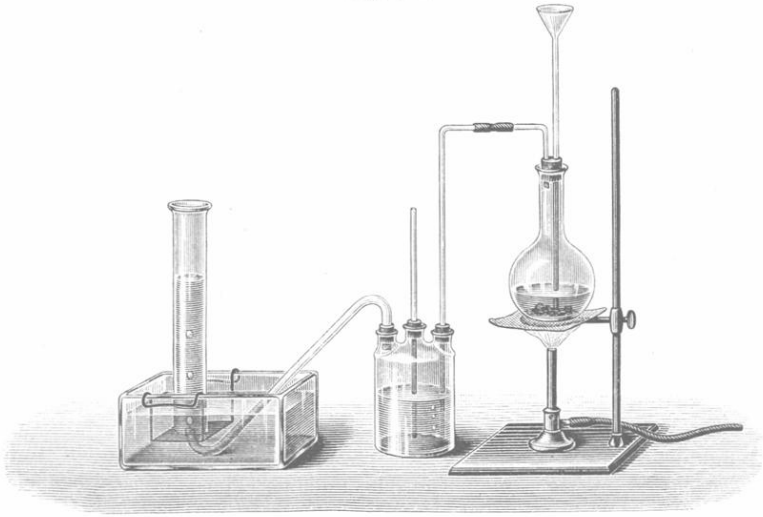
Fig. 106.



es sich, die U-Röhren zu benutzen, damit der Versuch zugleich ein genaues Bild der wirklichen Reindarstellung des Gases bietet.

3. Gewinnung des Stickstoffes aus Ammoniak. Aus Braunstein und concentrirter Salzsäure wird Chlorgas [1]) in einem Kolben ent-

Fig. 107.



wickelt und dasselbe in concentrirte Ammoniakflüssigkeit geleitet, welche sich in einer dreihalsigen Flasche befindet (Fig. 107). Da die in Masse

[1]) Siehe Dieses.

auftretenden Nebel sich verdichten und die Gasleitungsröhre verstopfen können, so lässt man durch eine etwas weite Glasröhre den frei gewordenen Stickstoff in die pneumatische Wanne treten. Wenn der Versuch so lange fortgesetzt wird, dass kein freies Ammoniak mehr in Lösung ist, so bildet sich sofort der höchst gefährliche Chlorstickstoff und aus diesem Grunde ist streng darauf zu sehen, dass ein genügender Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit angewendet wird, etwa $^1/_2$ Liter, und dass man nur so lange Chlor einleitet, als nöthig ist, um einige Cylinder von $^1/_2$ bis 1 Liter Inhalt mit dem entwickelten Stickstoff zu füllen.

Eine Sicherheitsröhre am Chlorapparat ist unbedingt erforderlich und darf, wenn sie die gebogene Form wie bei Fig. 154 (S. 221) besitzt, nicht mit Quecksilber, sondern nur mit Wasser oder Salzsäure gefüllt sein. Eine gerade, bis in die den Kolben füllende Säure herabreichende Trichterröhre (Fig. 107) versieht denselben Zweck in einfacher Weise. Ohne Sicherheitsröhre ist die Gefahr sehr gross, dass bei einem Nachlassen des Chlorstromes, durch Flackern der Flamme z. B., die Ammoniakflüssigkeit in die heisse Salzsäure des Kolbens zurücksteigt und äusserst heftige Explosion veranlasst.

Das Eintreten der Blasen des Chlorgases in die Ammoniakflüssigkeit ist mit Feuererscheinung begleitet, die auch bei Tageslicht meist deutlich zu beobachten ist. Anfangs findet die Entwickelung des Stickgases nur langsam statt, steigert sich aber allmälig so, dass der Inhalt der dreihalsigen Flasche zum heftigen Aufschäumen gelangt und selbst nach Entfernung des Chlorapparates noch eine Zeit hindurch Stickstoff entwickelt [1]). Die anfänglich in die pneumatische Wanne austretenden Gasblasen enthalten die Luft des Apparates und werden noch nicht aufgefangen; erst später ist das entwickelte Stickgas als rein zu betrachten.

4. Gewinnung des Stickstoffes durch Kochen einer Lösung von salpetrigsaurem Ammonium resp. von salpetrigsaurem Natrium mit Chlorammonium siehe bei Ammoniumnitrit.

§. 2.

Die Haupteigenschaft des Stickstoffgases ist seine geringe Reactionsfähigkeit; die Verschiedenheit desselben vom Sauerstoff und Wasserstoff lässt sich einfach durch eine brennende Kerze veranschaulichen, welche in einen mit Stickgas gefüllten Cylinder eingetaucht, sofort erlöscht. In einem Eisenlöffelchen brennender Phosphor erlöscht beim Einführen in die Stickstoffatmosphäre gleichfalls, entzündet sich aber beim Herausheben in die atmosphärische Luft wiederum von selbst, wenn er noch hinlänglich hohe Temperatur besitzt.

[1]) Sollte nicht zunächst unterchlorigsaures Ammonium gebildet werden, welches sich dann unter Stickstoffentwickelung weiter zersetzt?

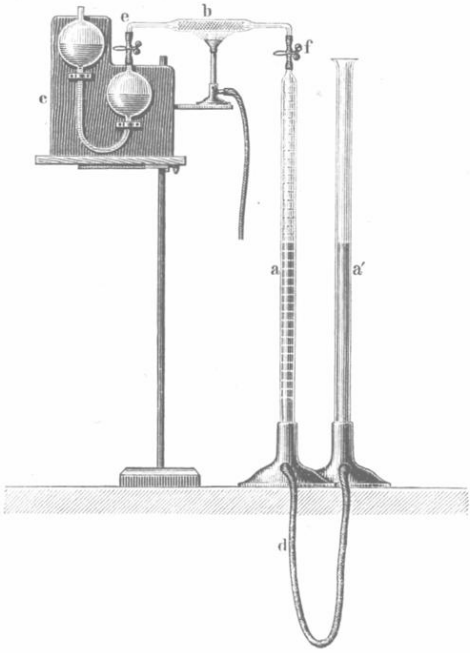
§. 3.

Atmosphärische Luft.

1. Die quantitative Analyse der Luft

lässt sich mit für Vorlesungszwecke durchaus hinreichender Genauigkeit rasch und in einfacher Weise durch Absorption des Sauerstoffes mit glühendem Kupfer ausführen. Ich empfehle hierzu folgenden Apparat. *a a'* (Fig. 108) ist eine Hempel'sche Bürette für Gasanalyse mit 100 ccm fassendem Messrohr; *b* ist eine mit capillaren Ansatzröhren versehene, schwer schmelzbare Glasröhre (Fig. 109) von etwa 10 cm Länge und 0,7 cm Weite, in welcher sich ein fest zusammengerolltes Kupferdrahtnetz befindet. Die Länge dieses Netzes beträgt 9 cm, die Breite etwa 3 cm. *c* ist eine mit Wasser gefüllte Hempel'sche Kugelpipette, deren untere Kugel nebst Capillarrohr bis fast zum Schlauch mit Wasser gefüllt ist.

Fig. 108.



Die schwer schmelzbare Röhre ist aussen mit Drahtnetz umhüllt, damit das Erhitzen ohne besondere Vorsicht ausgeführt werden kann. Als Wärmequelle dient ein guter Bunsenbrenner mit genügend grossem Schnittbrenneraufsatz. Zwei gewöhnliche Gasbrenner oder besser ein kleiner Reihenbrenner (s. S. 27, Fig. 18) werden dieselben Dienste leisten.

Fig. 109.

Vorrichtung. Durch einen Vorversuch muss ein- für allemal das Volumen der Luft bestimmt worden sein, welches sich in der schwer schmelzbaren Röhre nach Einfüllung der Netzspirale befindet. Es wird etwa 3 ccm betragen. Die Bestimmung dieses Volumens geschieht einfach durch Füllen der Röhre mit Wasser und Heraussaugen oder Herausblasen des Wassers in ein kleines Messcylinderchen. Auch durch Wiegen der trockenen und der mit Wasser gefüllten Röhre lässt sich das Volumen ermitteln, wobei man bei der zweiten Wägung statt der Gewichte Wasser aus einer Bürette oder graduirten Pipette zusetzt.

Die Kupferspirale ist vor der Vorlesung mit reiner Metalloberfläche zu versehen, was in wenigen Minuten durch Ueberleiten von Wasserstoff und Erhitzen der Röhre geschehen ist. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten und bläst den Wasserstoff heraus.

Der Zeitersparniss halber ist es zweckmässig, schon vor der Vorlesung die zu analysirende Luftmenge in der Bürette abzusperren. Man verwende im Ganzen 50 ccm; beträgt die in der Glührohre enthaltene Luft z. B. 3 ccm, so sind also in die Bürette 47 ccm Luft einzufüllen. Der Inhalt der engen und kurzen Schlauchstücke ist zu vernachlässigen. Um die Luftmenge abzumessen, nimmt man die Glührohre ab und füllt in *a* so viel Wasser, welches Zimmertemperatur besitzen muss, ein, dass bei gleich hohem Stande des Wassers in beiden Röhren die gewünschte Anzahl Cubikcentimeter Luft sich im Messrohre befindet. Dann schliesst man den Quetschhahn *f*.

Ausführung. Die schwer schmelzbare Röhre wird zum Glühen erhitzt. Hierauf öffnet man beide Quetschhähne, indem man sie auf ein Röhrenende schiebt und treibt nun die abgemessene Luft durch vorsichtiges Heben des Niveaurohres *a'* langsam durch die Glührohre in die Kugelpipette hinüber. Hierbei ist natürlich die Vorsicht zu gebrauchen, dass man kein Wasser in die glühende Röhre eintreten lässt; man hört daher mit dem Hinübertreiben der Luft auf, noch ehe das Wasser den Kautschukschlauch über der Bürette erreicht hat, da es, einmal in der Capillare, bei der geringsten weiteren Hebung der Niveauröhre rasch in das Glührohr eintritt. Es giebt keinen merklichen Fehler, wenn noch 1 oder 2 ccm Luft im Messrohr bleiben. Nachdem die Luft hinüber getrieben ist, senkt man das Niveaurohr langsam und lässt dadurch die Luft wieder in das Messrohr zurückkehren, wobei sie abermals das glühende Kupfernetz passirt.

Noch einmal wiederholt man das Hinüber- und Herübertreiben der Luft, eine Manipulation, welche keine drei Minuten dauert. Hierauf wird der Quetschhahn bei *e* geschlossen und die Lampe entfernt. Die Ablesung des zurückgebliebenen Stickstoffes kann erst nach erfolgter Abkühlung der Röhre geschehen, wozu etwa eine Viertelstunde nöthig ist. Um die Ablesung auszuführen, hebt man die Niveauröhre so hoch, dass das Wasser in beiden Röhren gleich hoch steht, und liest dann das

Volumen ab. Die eingetretene Volumenverminderung entspricht dem Sauerstoff in 50 ccm Luft. Versuche, welche R. von Bucher im hiesigen Laboratorium ausführte, ergaben bei Anwendung einer Netzspirale von angegebener Grösse in 50 ccm Luft einen Gehalt von 9,8 und 9,9 ccm Sauerstoff; bei etwas grösseren Netzen (10 cm lang und 5 cm breit oder 12 cm lang und 5 cm breit) wurden 10,2 bis 10,3 ccm Sauerstoff gefunden.

Natürlich könnte man statt glühenden Kupfers auch alkalische Pyrogallussäurelösung zur Absorption des Sauerstoffes anwenden, indem man diese Lösung in die Kugelpipette füllt und die in dieselbe übergetriebene Luft damit schüttelt. Die Resultate sind noch genauer, als bei Anwendung von Kupfer, und die Operation ist rascher ausgeführt. Ein Nachtheil besteht aber darin, dass den Zuhörern das Pyrogallol ein unbekannter Stoff ist, während die Wirkung des Kupfers ihnen von der Gewinnung des Stickstoffes aus Luft her in Erinnerung sein muss.

2. Eudiometrische Analyse der Luft.

Das von A. W. Hofmann angegebene, sehr bequeme Vorlesungseudiometer, Fig. 110 (a. f. S.), besteht aus einer etwa 60 cm langen und 1,5 cm weiten, U-förmig gebogenen Röhre, welche nahe am Bug ein mit Hahn verschliessbares Ansatzröhrchen trägt. Der eine in $^1/_5$ ccm eingetheilte Schenkel, in welchen Platindrähte eingeschmolzen sind, ist gleichfalls mit Glashahn (in Fig. 111 besonders dargestellt) versehen, dessen Zapfen jedoch auch der Länge nach durchbohrt ist; der hierdurch gebildete Canal tritt seitlich aus und erlaubt somit (je nach der Hahnstellung), das durch denselben eintretende Gas in die U-Röhre oder nach oben in die Luft austreten zu lassen.

Zunächst füllt man die U-Röhre mit Hülfe einer langen Trichterröhre so weit mit Quecksilber, dass die im graduirten Schenkel enthaltene Luft (bei gleichem Quecksilberniveau [1]) 20 ccm beträgt, wobei etwa zu viel eingegossenes Quecksilber durch die untere Ansatzröhre vorsichtig abgelassen wird. Dann ist der obere Glashahn so zu stellen, dass das abgemessene Luftvolumen abgeschlossen ist und der Längscanal nach oben mündet (wie die Durchschnittszeichnung darstellt).

Aus einem constanten Wasserstoffentwickelungsapparat [2]) austretendes Gas wird nun durch einen über den Zapfen des Glashahnes geschobenen Kautschukschlauch in den Längscanal eingeführt. Man lässt das Wasserstoffgas so lange nach oben in die Luft austreten, bis man vollständig sicher sein kann, dass sämmtliche Luft aus der Röhrenleitung ausgetrieben ist. Ergiebt später das Versuchsresultat zu wenig Sauerstoff, so ist die erwähnte Maassregel nicht genügend beachtet

[1]) Ein am Stativ verschiebbarer, horizontaler Metallstab erleichtert die Beobachtung. — [2]) Nicht aus einem Gasometer, da das hieraus entnommene Gas stets mehr oder weniger lufthaltig ist.

worden. Nun wird bei fortwährendem Ausströmen des Wasserstoffes der Glashahn so gedreht, dass der Längscanal nach unten mündet und daher mit dem Inneren der U-Röhre communicirt. Sofort sinkt das Quecksilber im graduirten Schenkel um so viel, als dem Druck im constanten Gasentwickelungsapparat entspricht. Doch tritt Wasserstoffgas erst dann in grösserer Menge ein, wenn man durch Oeffnen des unteren

Fig. 110.

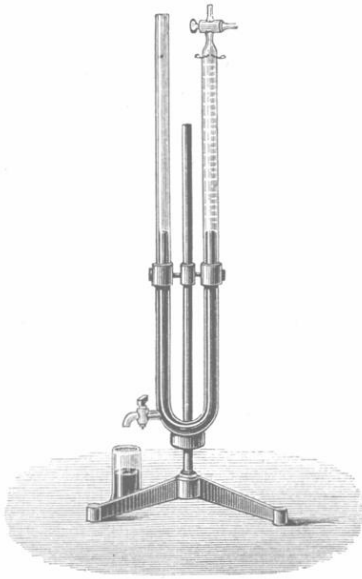
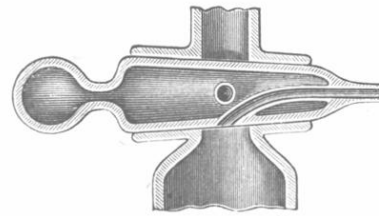


Fig. 111.



Ansatzrohres Quecksilber abfliessen lässt; dies hat bald zu geschehen, damit keine abgemessene Luft herausdiffundirt. Man lasse so viel Quecksilber ab, dass das im graduirten Schenkel enthaltene Gasvolumen etwa 40 ccm beträgt, verschliesse dann die obere Spitze des graduirten Schenkels fest mit dem Zeigefinger der linken Hand [1]) und drehe den Glashahn so herum, dass das Wasserstoffgas nun wieder nach oben austritt. Dann wird der Gasentwickelungsapparat entfernt, das Quecksilberniveau in beiden Röhrenschenkeln gleich hoch gestellt und das eingeschlossene Gasvolumen genau abgelesen; es betrage z. B. 35,8 ccm.

Um den Stoss bei der Explosion zu mässigen, verschliesse man den offenen Röhrenschenkel durch einen weichen Kork (Ablassen des Quecksilbers ist bei diesem Versuch nicht nöthig, da die rückständigen Gase, Stickstoff und Wasserstoff, dem Stosse entgegenwirken); dann lässt man den Inductionsfunken zwischen den eingeschmolzenen Eudiometerdrähten überspringen. Nach Wegnahme des aufgesetzten Korkes ist so viel Quecksilber einzugiessen, dass das Niveau in beiden Schenkeln gleich hoch steht, erst dann kann das wieder erkaltete, rückständige Gasvolumen abgelesen werden; es betrage 23,6 ccm. Der dritte Theil der eingetretenen Volumenverminderung giebt die Menge des vorhanden gewesenen Sauer-

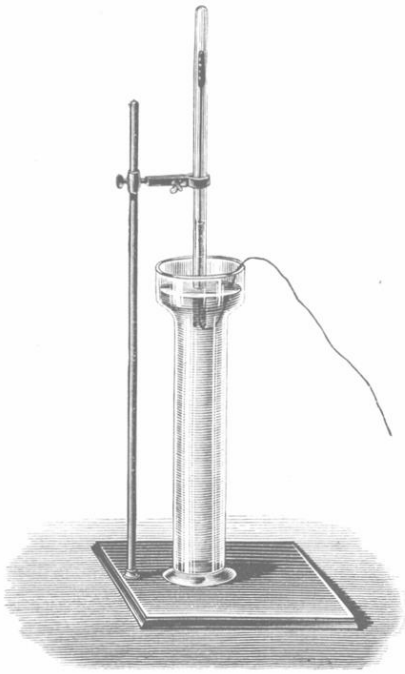
[1]) Unterlässt man dies, so wird leicht während der Drehung des Hahnes etwas des abgemessenen Gasvolumens herausgetrieben, weil im offenen Schenkel das Quecksilber höher steht und die gerade Hahnbohrung während der Drehung einen Moment die Communication nach aussen herstellt.

stoffes an, da 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, also 3 Vol. Gas zu Wasser vereinigt und condensirt werden. In obigem Beispiel (wirkliches Versuchsresultat) beträgt die Volumenverminderung 35,8 — 23,6 = 12,2 ccm; der dritte Theil hiervon, 4,06, ist der Sauerstoff, welcher in 20 ccm Luft enthalten war. Aus der Proportion $20 : 4{,}06 = 100 : x$ berechnet sich $x = 20{,}3$ Proc. Sauerstoff in der atmosphärischen Luft. Genaue Analysen haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Luft folgende ist: 78,492 Vol.-Proc. Stickstoff, 20,627 Sauerstoff, 0,840 Wassergas und 0,041 Kohlensäure.

3. Luftanalyse auf einfachere Weise.

Eine etwa 2 cm weite und 80 cm lange Glasröhre, welche einerseits zugeschmolzen und etwa 10 cm hoch mit Wasser gefüllt ist, wird mit ihrem offenen Ende in einen mit gefärbtem Wasser gefüllten, weiten Kropfcylinder getaucht (Fig. 112). Um das eingeschlossene Gasvolumen zu markiren, schiebt man die Röhre so tief herab, dass das Wasser aussen und innen gleich hoch steht, und bezeichnet dieses Volumen durch einen über die Röhre gestreiften Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt). Eine Phosphorstange, welche bequem in die Röhre geschoben werden kann, wird mit einem dünnen, sehr biegsamen Draht umwunden und unter Wasser bereit gehalten. So weit ist der Versuch vor der Vorlesung zu präpariren.

Fig. 112.



Zur Ausführung der Analyse wird die am langen Draht befestigte Phosphorstange in das Wasser des Kropfcylinders eingetaucht und nun in den oberen Theil der Röhre eingeschoben, jedoch ohne deren Oeffnung über den Wasserspiegel zu erheben. Diese Manipulation ist mit Vorsicht auszuführen, damit die eingeschlossene Luftmenge nicht geändert wird.

So vorgerichtet, bleibt der Apparat bis zum anderen Tage sich selbst überlassen, damit die Absorption des Sauerstoffes durch den Phosphor (um welchen sich sehr bald dichte Nebel bilden) vollständig geschehen kann.

In der folgenden Vorlesung zieht man vorsichtig den Phosphor mittelst des Drahtes wieder aus der Röhre, ohne deren Oeffnung über den Wasserspiegel zu bringen und senkt die Röhre so tief herab, dass das Niveau aussen und innen gleich hoch steht. Das so abgeschlossene Luftvolumen wird durch einen zweiten Kautschukring bezeichnet, worauf man mittelst des Maassstabes die Länge des ursprünglichen Luft- und des zuletzt beobachteten Stickstoffvolumens ausmisst. Die Volumenverminderung wird etwa $^1/_5$ betragen, die Versuche stimmen auf 0,5 bis 1 cm Länge.

Wünscht man etwas genauere Resultate, so muss Temperatur und Barometerstand mit in Rechnung gezogen werden, mindestens für den Fall, dass sie an den beiden Beobachtungszeiten wesentlich differiren sollten.

§. 4.

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5.

1. Die Darstellung dieses interessanten Körpers ist auch nach der von Berthelot[1]) modificirten Weber'schen Methode für einen Vorlesungsversuch zu schwierig und zeitraubend. Um jedoch das Präparat vorzeigen zu können, bereite man dasselbe einige Stunden vor der Vorlesung. Die von Berthelot angegebene Verfahrungsweise ist folgende: Reines Salpetersäurehydrat wird in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht pulverförmigen Phosphorsäureanhydrids gemengt, jedoch die Vorsicht gebraucht, dass die Temperatur nirgends über 0° steigt. Die geléeartige Masse wird nun rasch in eine grosse, mit Glasstopfen versehene Retorte gebracht und behutsam und sehr langsam in die mit Eis umgebene Vorlage destillirt. Sollte der Inhalt der Retorte überzusteigen drohen, so kühle man sie durch aufgegossenes Wasser vorsichtig ab. In der Vorlage condensirt sich das Salpetersäureanhydrid in prächtigen Krystallen. Berthelot erhielt aus 150 g Salpetersäurehydrat auf diese Weise 80 g krystallisirtes Anhydrid. Das Salpetersäureanhydrid lässt sich seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht lange aufbewahren. In Glasröhren eingeschmolzen, zertrümmert es dieselben nach einiger Zeit in Folge seiner Zersetzung.

2. Eigenschaften. Werden Salpetersäureanhydridkrystalle in einem Reagenzrohr erwärmt, so schmelzen sie und schon bei 50° beginnt die Flüssigkeit unter Entwickelung rother Dämpfe zu sieden.

Mit Wasser zusammengebracht, löst sich das Anhydrid ohne Gasentwickelung, aber unter starker Temperaturerhöhung zu Salpetersäurehydrat.

[1]) Bull. soc. chim. 21, 53.

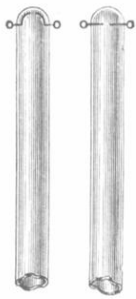
§. 5.

Salpetersäurehydrat, NO_3H.

1. Bildung von Salpetersäure resp. salpetrigen Dämpfen durch directe Vereinigung der Elemente.

a) Elektrische Funken, welche durch trockene Luft hindurchschlagen, bewirken die Bildung braungelber Dämpfe, die in Berührung mit Wasser letzterem einen Gehalt an Salpetersäure ertheilen. Eine trockene, einerseits zugeschmolzene Röhre von 1,5 bis 2 cm Weite und ungefähr 30 cm Länge (etwa ein gewöhnliches Eudiometer), ist mit zwei sich gegenüberstehenden, eingeschmolzenen Platindrähten versehen, Fig. 113. Die Oesen derselben verbindet man mit den Poldrähten eines Inductionsapparates und lässt fortwährend Funken überspringen. Ein Streifen weisses Papier wird hinter der Röhre befestigt, damit die entstehenden braungelben Dämpfe deutlich zu beobachten sind. Nach zwei Minuten besitzt die Farbe schon ziemliche Intensität.

Fig. 113.



Hierauf unterbricht man den Strom und spritzt etwas Wasser in die Röhre, deren Wände damit zu bespülen sind. Das Wasser reagirt nun stark sauer, wie leicht mit Hülfe blauen Lackmuspapieres zu beweisen ist.

War die Röhre bereits innen mit Wasser benetzt, als die Funken übersprangen, so sind die gelben Dämpfe nicht zu beobachten, dagegen zeigt eingespritztes Wasser schon nach wenigen Secunden saure Reaction.

b) Bei Verbrennungsprocessen in der Luft bildet sich vielfach Salpetersäure, Salpetrigsäure-Anhydrid, sowie salpetersaures und salpetrigsaures Ammonium.

Das Auftreten salpetriger Verbindungen wird durch hohe Verbrennungstemperatur unterstützt. Das Wasser, welches im Apparat (Fig. 75, S. 111) durch halbstündiges Brennen der Wasserstoffflamme erhalten wurde, reagirt sauer, kürzer aber lässt sich der Versuch in folgender Weise anstellen.

Wasserstoffgas wird in eine vertical abwärts führende, unten aber aufgebogene Glasröhre geleitet, auf die zum Schutze des Glases an der unteren Mündung ein kleines, aus Platinblech zusammengerolltes Röhrchen gesteckt ist. Das hier austretende Gas wird entzündet und die Vorrichtung in einen völlig mit Sauerstoff gefüllten, 2 Liter fassenden Kolben eingesenkt. Sehr bald dringt von oben her Luft durch den Kolbenhals ein und es zeigt sich meist eine gelbliche Färbung, welche durch Salpetrigsäure-Anhydrid verursacht ist. Nach dem Erlöschen der Wasserstoffflamme in Folge mangelnden Sauerstoffes entfernt man die

Zuleitungsröhre und giesst die im Kolben gebildeten Wassertropfen, nachdem sich der stark erhitzte obere Theil des Gefässes etwas abgekühlt hat, auf blaues Lackmuspapier, welches hierdurch lebhaft geröthet wird (nebenbei gesagt, schmeckt das so gebildete Wasser auch deutlich sauer).

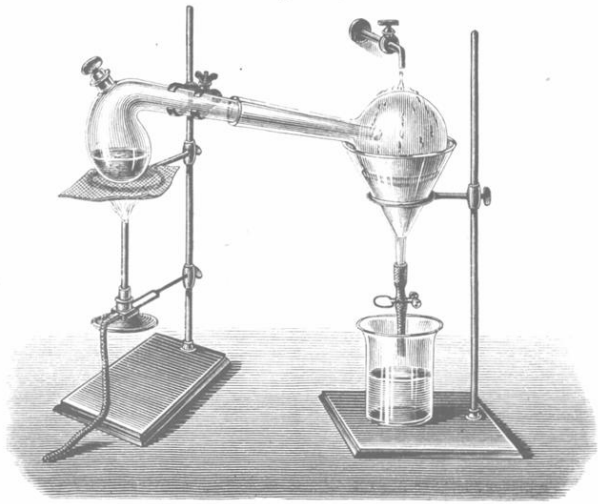
Spült man hierauf den Kolben mit wenig Wasser aus, so kann man einige Tropfen dieses Spülwassers zu sehr verdünntem Stärkekleister giessen, welchem vorher einige Tropfen Jodkaliumlösung, sowie nicht zu wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde. Die Stärkelösung wird sofort tief blau gefärbt.

Taucht man ein 30 bis 40 cm langes, brennendes Magnesiumband in einen mit Luft gefüllten, etwa 2 Liter fassenden Kolben, so zeigt sich nach dem Abbrennen des Magnesiums und Absetzen der Magnesia, dass ein gelbliches Gas, wohl Salpetrigsäureanhydrid, gebildet wurde. Auch der Geruch dieses Körpers ist leicht wahrzunehmen. Durch Eingiessen von etwas mit Essigsäure versetzter Jodkaliumlösung und Zusatz von Stärkekleisterlösung wird tief blaue Jodstärke gebildet [1]).

2. Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure.

In eine $^1/_2$ Liter fassende, tubulirte und mit Glasstopfen verschliessbare Retorte, Fig. 114, bringe man etwa 30 g gepulverten und getrock-

Fig. 114.



neten Salpeter. Hierzu wird so viel englische Schwefelsäure mit Hülfe eines Glastrichters (in der Vorlesung) in die bereits mit Salpeter beschickte Retorte gegossen, dass dieselbe zu $^1/_3$ gefüllt ist und ihr Inhalt ganz dünnflüssig erscheint. Die Masse wird dann mit einem Glasstabe vor-

[1]) Kämmerer, Berl. Ber. **10**, 1684.

sichtig durchgerührt, worauf man nach aufgesetztem Glasstopfen die auf einem Drahtnetz ruhende Retorte langsam durch eine Gasflamme erhitzt. Die übergehenden Dämpfe verdichten sich in der durch Wasser gekühlten Vorlage. Schon nach kurzer Zeit hat sich eine genügende Menge des Destillates gebildet, welches nach Verdünnung mit etwas Wasser durch die Reactionen (siehe diese) als Salpetersäure zu charakterisiren ist. Um von den unangenehmen Säuredämpfen nicht belästigt zu werden, halte man eine zweite Vorlage bereit, die bei Wegnahme der ersteren sogleich an deren Stelle vorgeschoben wird.

Als zweckmässige Kühlvorrichtung kann ich das aus der Abbildung leicht verständliche Arrangement empfehlen.

3. Eigenschaften und Zersetzung der Salpetersäure.

a) Saure Reaction. Ein grosses Becherglas wird mit Wasser gefüllt und mit wenigen Tropfen starker Salpetersäure versetzt. Ein in die umgerührte Flüssigkeit getauchter Streifen blauen Lackmuspapieres wird intensiv roth gefärbt.

b) Zerlegung durch Hitze. Dampfförmige Salpetersäure zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure) und Sauerstoff.

a) Die Zersetzung der Salpetersäure (und Schwefelsäure) in der Glühhitze kann nach Vict. Meyer in folgender Weise vorgenommen werden. (Privatmittheilung.)

Der Apparat Fig. 115 (a. f. S.) besteht aus einem Platinkolben *a*, auf welchem ein trichterartiger Aufsatz aus Platin mit weit in den Kolben herabreichender Platinröhre aufgelöthet ist. Gleich einem Fractionskölbchen trägt das Platingefäss ein seitliches Ableitungsrohr für Dämpfe und Gase. Letzteres ist mit einer Glasröhre verbunden, welche diese Gase in eine pneumatische Wanne weiter leitet. Auf dem Halse des Platinkolbens wird ein ebenfalls trichterartiger Glasaufsatz mit Hülfe eines Korkes befestigt. Dieser Glasaufsatz ist mit einem seitlich angeblasenen, doppelt gebogenen Sicherheitsrohr versehen und trägt oben, vom Kork gehalten, einen gläsernen Scheidetrichter. — Zur Ausführung des Versuches giesst man etwas concentrirte Schwefelsäure in die Sicherheitsröhre und reine, chlorfreie, concentrirte Salpetersäure in den Scheidetrichter, erhitzt dann den Platinkolben mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner zum Glühen und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes die Salpetersäure tropfenweise ausfliessen. Jeder in den Platinkolben gelangende Tropfen erzeugt lebhafte Gasentwickelung. Das Sauerstoffgas fängt man in einem Cylinder auf.

A. W. Hofmann beschrieb folgenden Apparat (Fig. 116). Derselbe besteht aus einem mit Platinrohr versehenen Platinkölbchen *a*, welches zum Theil mit Bimssteinstücken gefüllt ist und in dessen Hals eine Hahntrichterröhre *b* so tief mit Gyps eingekittet ist, dass das untere Ende der Trichterröhre bis in den Bauch des Kölbchens reicht. An die

Fig. 115.

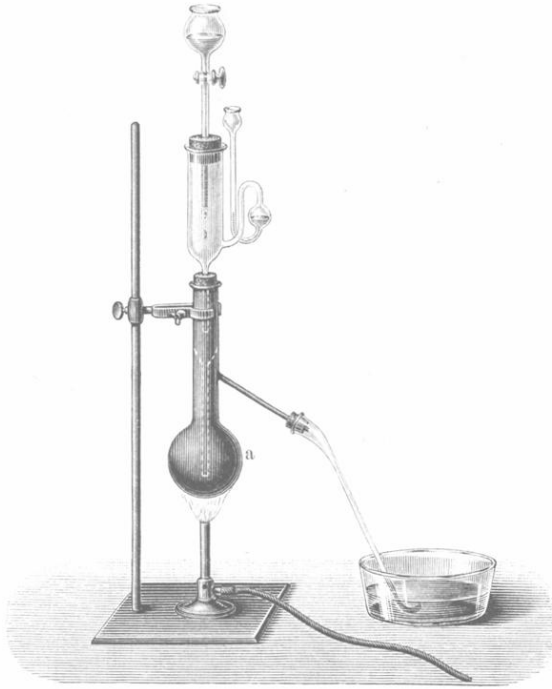
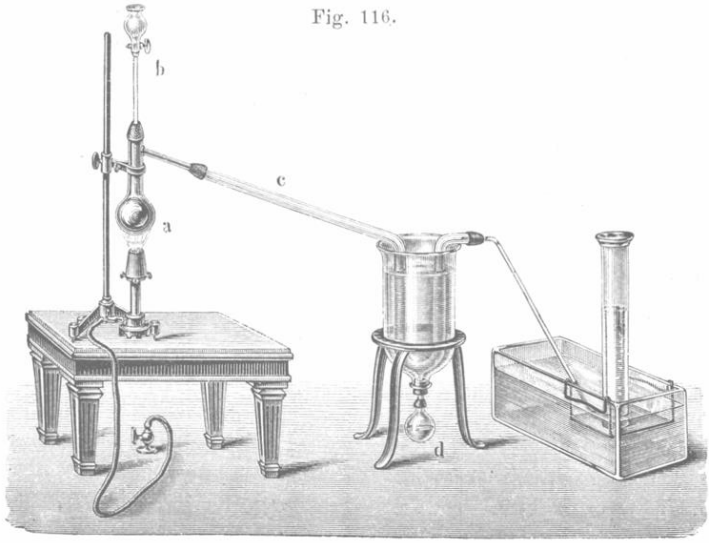


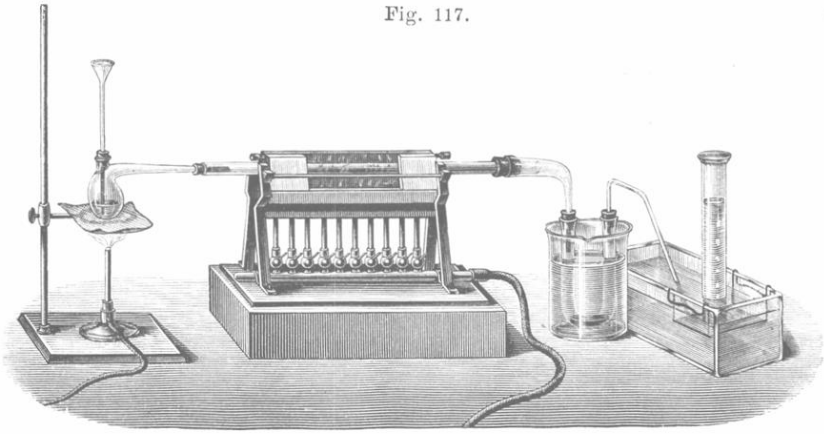
Fig. 116.



Gasleitungsröhre ist die U-Röhre *c* gleichfalls mit Gyps luftdicht gekittet und wird durch kaltes Wasser abgekühlt. Die hier condensirten Dämpfe sammeln sich in der Vorlage *d* an, während das nicht verdichtete Sauerstoffgas in der pneumatischen Wanne aufgefangen wird.

Zur Ausführung des Versuches wird der Platinkolben durch einen kräftigen Dreibrenner zum Glühen erhitzt und dann durch den Hahntrichter tropfenweise concentrirte, reine, besonders chlorfreie[1]) Salpetersäure eingelassen. Die sofort auftretenden rothen Dämpfe verdichten sich theilweise im U-Rohr und sammeln sich im Kölbchen *d* als rothbraune Flüssigkeit an, welche aus Stickstoffdioxyd und unzersetzter

Fig. 117.



Salpetersäure besteht. Mitgerissene rothbraune Dämpfe werden vom Wasser der pneumatischen Wanne absorbirt, so dass nur farbloses Sauerstoffgas in den Cylinder gelangt und nachher durch einen glimmenden Holzspan als solches charakterisirt werden kann.

β) In Ermangelung eines Platinkolbens empfehle ich, den Versuch in folgender Weise anzustellen.

Eine kleine, etwas starke Salpetersäure enthaltende Retorte, in deren Tubulus ein Sicherheitsrohr mittelst Kautschukstopfen luftdicht eingefügt ist, reicht mit ihrem engen Halse tief in ein etwa 30 cm langes und 1,5 cm weites Porcellanrohr mit dünner Wandung[2]). Das Porcellanrohr liegt ohne Rinne im Lampenofen und ist jenseits durch einen guten Kork tief in einen Vorstoss eingeführt, welcher die Dämpfe durch eine von aussen mit Wasser abgekühlte U-Röhre führt. Durch die Gasleitungsröhre gelangt das Sauerstoffgas in die pneumatische Wanne.

---

[1]) Chlorhaltige Salpetersäure würde das Platin sehr stark angreifen, event. durchlöchern. — [2]) Die Befestigung ist entweder mit Hülfe eines guten Korkstopfens zu bewirken, oder, da die Röhrenöffnung etwas eng ist, durch einen übergezogenen starken Kautschukschlauch.

Zur Ausführung des Versuches ist zunächst das Porcellanrohr zum Glühen zu bringen und dann die Salpetersäure in der Retorte zum schwachen Sieden zu erhitzen.

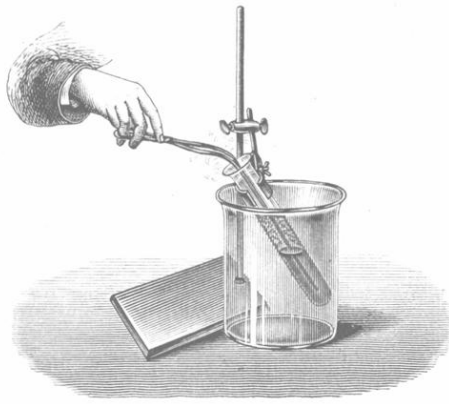
Die Kork- und Kautschukverbindungen leiden bei öfterem Gebrauch allerdings Noth und sind deshalb von Zeit zu Zeit durch neue zu ersetzen; aber immer halten sie mehrere Operationen aus.

In einfacherer Weise lässt sich nach J. Volhard die Zersetzung der Salpetersäure durch Hitze dadurch zeigen, dass man in ein enges Reagenzrohr ein Paar Tropfen farblose concentrirte Säure bringt, das Rohr über der Säure mit der Gasflamme überhitzt und dann die Säure selbst zum Kochen bringt. Sobald dunkelbraunes Gas das Reagenzrohr erfüllt, taucht man einen glimmenden Span ein.

c) Oxydirende Wirkungen.

α) Glühende Kohle verbrennt in rauchender Salpetersäure. Ein recht weites Reagenzröhrchen wird zu $^1/_3$ mit rother, rauchender Salpetersäure gefüllt und durch ein Stativ etwas schräg in ein grosses Becherglas gehalten, Fig. 118. Ein langes Stäbchen Holzkohle, am besten sogenannte Sprengkohle, welches am einen Ende lebhaft glüht, taucht man nun mit Hülfe einer Zange vorsichtig in die im Reagenzrohr befindliche Säure. Unter Zischen und bedeutender Dampfentwickelung glüht die Kohle mit hellem Lichte fort, selbst unter der Flüssigkeit, wenn sich diese allmälig zum Sieden erhitzt hat. War die Säure zu schwach, so ist sie zuvor etwas zu erwärmen.

Fig. 118.



Man hüte sich, mit der glühenden Kohle die Glaswand des Röhrchens zu berühren. Sollte dasselbe springen, so nimmt das untergestellte Gefäss die ausfliessende Säure auf.

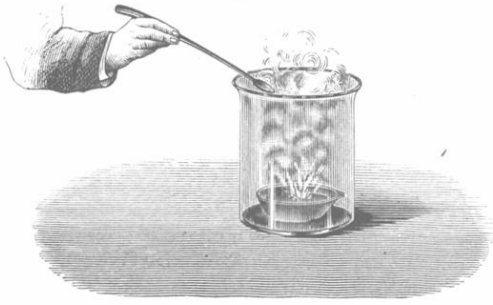
Oxydirung des Schwefels, Antimons, Schwefelwasserstoffes, Jodwasserstoffes etc. siehe bei den betreffenden Elementen resp. Verbindungen.

β) Rosshaare entzünden sich im Dampf der rauchenden Salpetersäure. In einem Reagenzröhrchen wird etwas rothe, rauchende

Salpetersäure zum Sieden erhitzt, worauf man pfropfähnlich zusammengeballte Rosshaare vermittelst eines langen Glasstabes in der Röhre abwärts schiebt. Sollte die Entzündung nicht sofort von selbst eintreten, so bespüle man den Theil der Reagenzröhre, in welchem der Haarpfropf liegt, einige Augenblicke mit der Gasflamme. Da das Röhrchen mitunter während der Glüherscheinung springt, so richte man seine Vorsichtsmaassregeln zum Schutz des Tisches und der Kleider danach ein.

γ) Verpuffung von Terpentinöl. In einem kleinen Porcellanschälchen wird rothe, rauchende Salpetersäure mit etwa dem gleichen Volumen englischer Schwefelsäure unter Umrühren gemischt und das Schälchen dann auf den Boden eines grossen Becherglases [1]) (Fig. 119) gestellt, damit ein Wegspritzen der Säure während des Versuches keine unangenehmen Folgen haben kann. Einige Tropfen rectificirtes Terpentinöl werden nun aus einem langstieligen Löffel in das Säuregemisch des Porcellanschälchens eingegossen, wobei jeder Tropfen des Terpentinöles unter Explosion und Feuererscheinung oxydirt wird. Die sich entwickelnden lästigen Dämpfe nöthigen, den erwähnten Versuch unter dem Dunstabzug, event. am Ende der Vorlesung auszuführen.

Fig. 119.



d) Nitrirung von Kohlenwasserstoffen. Zu rother, rauchender Salpetersäure, welche sich in einem kleinen Kölbchen befindet, füge man unter Umschwenken tropfenweise Benzol hinzu. Starkes Aufwallen der Flüssigkeit ist durch langsameren Zusatz des Kohlenwasserstoffes, sowie durch Abkühlen des Kölbchens in kaltem Wasser zu vermindern. Das Reactionsproduct ist in viel Wasser zu giessen, welches sich in einem Becherglase befindet, wobei man darauf aufmerksam zu machen hat, dass eine ölartige Flüssigkeit von höherem specifischen Gewicht als das Wasser entstanden ist, während Benzol auf dem Wasser schwimmt.

---

[1]) Oder besser in den Cylinder, welcher die Dampfabzugsöffnung im Experimentirtisch überdeckt.

§. 6.

Salpetersaure Salze (Nitrate).

1. Bildung aus Säure und Metall.

a) **Kalium**, welches vom anhängenden Steinöl durch Abtrocknen mit Fliesspapier befreit ist, wird auf concentrirte Salpetersäure geworfen, die sich in einem kleinen Porcellanschälchen befindet. Zum Schutz gegen wegspritzende Säure etc. wird letzteres in ein grosses Becherglas gestellt. Dasselbe bedeckt man sofort nach Eintragen des Kaliums mit einer Glasplatte. Das Metall entzündet sich und brennt mit sehr schön purpurrother Flamme.

b) **Natrium** entzündet sich gleichfalls und die glühende Kugel zerspringt schliesslich mit Knall.

c) **Kupfer** und Salpetersäure siehe bei Stickoxyd.

Der Versuch kann auch einfach in einem offenen Reagenzröhrchen ausgeführt werden, wenn man nur die entstehende blaue Lösung des Kupfernitrats zu zeigen beabsichtigt. Soll dagegen der Versuch ein genaues Bild der Zersetzungsgleichung $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ darbieten, so muss das Gefäss verkorkt sein und das entweichende Gas in der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Nur so erhält man farbloses Stickoxyd, während sich dasselbe in offenem Entwickelungsgefäss sofort zu braungelben Dämpfen oxydiren würde. Siehe übrigens: Stickoxydentwickelung in einer Kohlensäureatmosphäre, bei Stickoxyd.

2. Bildung aus Säure und Metalloxyd.

a) Schwarzes **Kupferoxyd**, in einem Kölbchen mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen, löst sich ohne Gasentwickelung (Unterschied von der vorstehenden Bildungsweise der Nitrate) zu der blauen Lösung des salpetersauren Kupfers auf.

b) **Bleioxyd, Zinkoxyd** lösen sich gleichfalls leicht in Salpetersäure.

§. 7.

Reactionen der Salpetersäure und ihrer Salze.

Concentrirte Salpetersäure färbt viele organische Stoffe gelb. Eine weisse Feder zeigt diese Erscheinung sehr leicht; wenn die Säure rothe, rauchende ist, so wird die Feder fast völlig aufgelöst.

Indigolösung wird durch Salpetersäure oder deren mit Schwefelsäure zersetzten Salze beim Erwärmen sofort entfärbt. Es entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit.

Salpetersaure Salze, z. B. Salpeter, salpetersaures Blei etc., in trockenem Zustande auf glühende Holzkohle gestreut, verursachen lebhafte Verpuffung.

Reduction salpetersaurer Salze zu salpetrigsauren und Nachweis der letzteren durch Jodkalium und Stärkekleister siehe bei Salpetriger Säure: Bildung salpetrigsaurer Salze.

Erkennung salpetersaurer Salze durch Eisenvitriol siehe bei Stickoxyd.

§. 8.

Versuche über Oxysalze und deren Bildung im Allgemeinen.

1. Sauerstoffsäuren. Salpetersäureanhydrid mit Wasser zusammengebracht bildet die eigentliche Salpetersäure.

Phosphorsäureanhydrid, durch Verbrennen von abgetrocknetem Phosphor unter einer Glasglocke auf einem Porcellanteller dargestellt (siehe bei Phosphorsäureanhydrid), vereinigt sich beim Daraufspritzen von Wasser unter Zischen und Wärmeentwickelung zu einer Lackmus- oder Kohlpapier röthenden Flüssigkeit: der Phosphorsäure.

2. Oxyde.

a) Eisendraht verbrennt im reinen Sauerstoff unter Funkensprühen zu Eisenoxyd (siehe bei Sauerstoff), Eisenfeilspäne schon beim Einstreuen in eine Lichtflamme.

b) Magnesiumdraht oder -band lässt sich entzünden und verbrennt in dem Sauerstoff der Luft zu weissem Magnesiumoxyd.

Feine Zinkdrehspäne verbrennen in der Gasflamme mit grünlichweisser Flamme zu Zinkoxyd.

3. Hydroxyde.

a) Kalium auf Wasser geworfen entwickelt Wasserstoff, welcher sich entzündet und schliesslich auch das Kalium selbst zur Entflammung bringt. (Bezüglich der anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln siehe bei Kalium.) Das Wasser bläut hierauf ein durch Säure schwach geröthetes Lackmuspapier.

b) Natrium deplacirt unter ähnlichen Umständen gleichfalls einen Theil des Wasserstoffes im Wasser und die Flüssigkeit, welche alsdann Natriumhydroxyd enthält, bläut ebenfalls geröthetes Lackmuspapier. (Vorsichtsmaassregeln siehe bei Natrium.)

Gelbes Curcumapapier wird durch die Lösungen des Kalium- und Natriumhydroxyds gebräunt; durch Kohl- oder Rothrübensaft violett gefärbte Papierstreifen nehmen dagegen in Berührung mit jenen Hydroxydlösungen grüne Farbe an.

c) Calciumoxyd (gebrannter Kalk) erhitzt sich beim Bespritzen mit wenig Wasser so bedeutend, dass auf denselben gelegter Phosphor oder gestreutes Schiesspulver hierdurch entzündet werden kann. (Siehe bei Kalk.) Der Aetzkalk nimmt eine grosse Menge Wasser in sich auf und zerfällt zu einem staubigen Pulver, zu Calciumhydroxyd, dem gelöschten Kalk.

Durch Aufgiessen von mehr Wasser entsteht ein Brei oder eine milchige Flüssigkeit, welche des in ihr gelösten Calciumhydroxyds halber auf geröthetes Lackmus-, gelbes Curcuma- und violettes Kohlpapier stark alkalische Reaction zeigt.

4. Neutralisation.

a) Stark verdünnte **Kalilauge**, welche sich in einem Becherglase befindet, versetzt man unter Umrühren mit stark verdünnter **Salpetersäure** und taucht von Zeit zu Zeit schmale Streifchen gerötheten Lackmuspapieres in die Flüssigkeit oder berührt jenes Papier mit dem benetzten Glasstabe, bis keine Bläuung mehr eintritt, und prüft dann mit blauem Lackmuspapier, ob dasselbe geröthet wird. Ist dies wirklich der Fall, so muss der Säureüberschuss durch vorsichtiges Zutröpfeln der Kalilauge wieder so weit ausgeglichen werden, dass die Flüssigkeit weder rothes noch blaues Lackmuspapier verändert. Die so erhaltene neutrale Lösung kann abgedampft und bis zur nächsten Vorlesung zum Krystallisiren gebracht werden.

Quantitativer Versuch. Man füllt eine Bürette mit Normalnatronlauge und eine eben so grosse mit Normalsalpetersäure (oder einer anderen Normalsäure). Den Inhalt der ersten Bürette lässt man in ein Becherglas fliessen und fügt alsdann unter Umrühren von der Normalsäure zu, bis der Neutralisationspunkt erreicht ist. Statt mit Lackmuspapier kann man auch Lackmustinctur oder Methylorangelösung als Indicator anwenden und von diesen Farbflüssigkeiten einige Tropfen zur Natronlauge ins Becherglas giessen. Sobald der Farbenumschlag eintritt, also die Neutralisation beendet ist, wird die Bürette mit der Normalsäure ebenfalls leer sein, d. h. 1 Mol. $NaHO$ erfordert 1 Mol. HNO_3 zur Neutralisation.

b) Concentrirte, durch Absetzen geklärte **Kalilauge** wird in einem Reagenzröhrchen mit einigen Tropfen concentrirter **Salpetersäure** übergossen, wobei zu beobachten ist, dass etwa herausgeschleuderte Flüssigkeit keinen Schaden anrichten kann. Unter heftiger Erhitzung und lautem Geprassel findet die Reaction statt und das gebildete salpeter-

saure Kalium erstarrt von selbst oder beim Abkühlen des Röhrchens durch Eintauchen in kaltes Wasser sofort zu einem dicken Krystallbrei.

c) **Kalkmilch** löst sich auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer völlig klaren Flüssigkeit, indem leicht lösliches Calciumnitrat entsteht.

5. Saure Salze.

Wenn in mehrbasischen Säuren der Wasserstoff nur zum Theil durch Metall vertreten wird, so entstehen saure Salze, gewissermaassen Säuren von geringerer Basicität.

Normales schwefelsaures Kalium reagirt neutral, saures schwefelsaures Kalium röthet dagegen blaues Lackmuspapier, wie leicht ersichtlich, wenn etwas des festen Salzes in Wasser gelöst und die Lösung mit blauem Lackmuspapier geprüft wird.

6. Basische Salze.

Eine möglichst wenig angesäuerte, klare Lösung von salpetersaurem Wismuth wird mit viel Wasser verdünnt. Es scheidet sich basisches Salz als krystallinischer, weisser Niederschlag aus, während die Flüssigkeit freie Salpetersäure enthält.

7. Oxydoppelsalze.

Eine kalte, concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kalium vermischt man in einem Glaskolben mit einer kalt concentrirten Lösung von schwefelsaurem Aluminium. Sofort oder beim Umschütteln scheidet sich Alaun als weisses Krystallpulver aus.

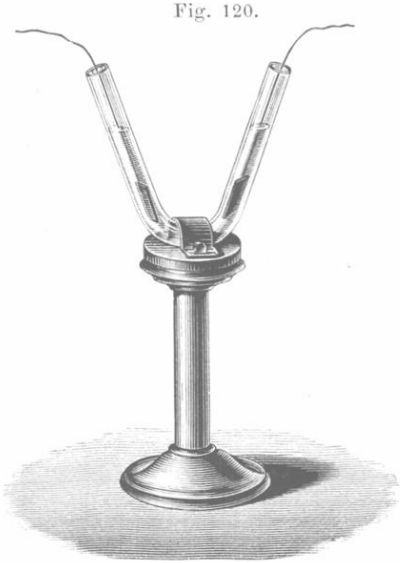
8. Elektrolyse löslicher Oxysalze.

a) In eine U-förmig gebogene, 1 bis 2 cm weite Glasröhre bringe man eine kalte concentrirte Salpeterlösung, welche durch etwas Rothrüben-, Georginen- oder Kohlsaft violett gefärbt ist. An Platindrähten befestigte Blechstreifen desselben Metalles werden in die beiden Röhrenschenkel eingeführt (wie es die Fig. 120 a. f. S. zeigt) und die oberen Drahtenden mit den Polen einer nicht zu schwachen, galvanischen Batterie (vier Bunsen'sche Elemente) in Verbindung gesetzt. Sofort beginnt Gasentwickelung und bald färbt sich der Inhalt des einen Schenkels, dessen Platinblech mit dem Zinkpol der Batterie in Berührung ist, schön grün, während die Flüssigkeit des anderen Röhrenschenkels roth wird. Durch Vertauschung der Poldrähte findet bald vorübergehend Wiederherstellung der violetten Farbe statt, worauf nunmehr der vorher grün gefärbte Theil der Flüssigkeit jetzt roth erscheint und der früher rothe nun grüne Färbung zeigt. Die Farbenänderung lässt sich für sehr entfernt Sitzende deutlicher sichtbar machen, wenn man ein Blatt weisses Papier hinter die U-Röhre heftet.

Die Gasentwickelung in beiden Röhrenschenkeln darf der Aufmerksamkeit der Zuhörer nicht entgehen.

b) Hierauf bringe man in eine ähnliche U-Röhre eine verdünnte, mit Schwefelsäure etwas angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Kupfer und leite den galvanischen Strom wiederum durch die Flüssigkeit, jedoch ohne vorherigen Zusatz von Pflanzenfarbe. Sehr bald zeigt sich das mit dem Zinkpol der Batterie verbundene Platinblech, von welchem keine Gasblasen aufsteigen, mit rothem, metallischem Kupfer überzogen. (Das Blech muss aus der blauen Flüssigkeit herausgehoben werden, damit die rothe Farbe sichtbar wird.)

Fig. 120.



Nach einiger Zeit wird die Kupferlösung immer heller und schliesslich farblos, wenn alles Metall aus ihr niedergeschlagen ist. Ein Streifchen geröthetes Lackmuspapier wird von der Flüssigkeit des Röhrenschenkels, dessen Platinblech mit dem Zinkpol in Berührung war, nicht gebläut, wie bei dem vorigen Versuch, blaues Lackmuspapier wird aber von der Flüssigkeit im anderen Schenkel kräftig geröthet.

Haloidwasserstoffsäuren und Haloidsalze siehe bei Chlor.

Sulfosalze siehe bei Schwefel.

9. Versuche über Auflösung, Präcipitation und Krystallisation.

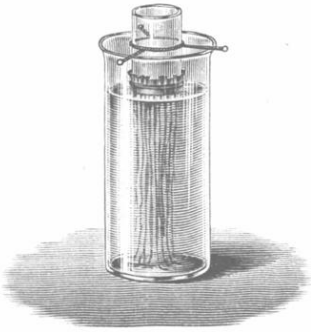
a) Mechanische Auflösung.

Die Salzlösungen besitzen grösseres specifisches Gewicht wie reines Wasser. Um dies zu demonstriren, überbinde man die untere Oeffnung eines beiderseits offenen, 5 bis 8 cm weiten Glascylinders [1]) mit weissem Flor (Tüll), lege auf den so hergestellten Siebboden in das Innere des Cylinders Krystalle von übermangansaurem Kalium und hänge die ganze Vorrichtung in ein weites, hohes, mit unbewegtem Wasser gefülltes Glasgefäss, so dass die Krystalle gerade von der Oberfläche des

[1]) Ein Becherglas, dessen Boden abgesprengt ist, eignet sich vorzüglich zu diesem Versuch.

Wassers berührt werden. Sie lösen sich auf und die specifisch schwere Lösung sinkt in roth gefärbten und darum weithin sichtbaren Bändern auf den Boden des äusseren Gefässes herab. Erst nach einiger Zeit färbt sich allmälig auch das übrige Wasser in Folge der Diffusion der verschieden schweren Flüssigkeiten.

Fig. 121.



b) Plötzliche und allmälige Aenderung des Lösungsmittels. (Mechanische Präcipitation und Krystallisation.) Schwefelsaures Calcium löst sich ein wenig in Wasser, aber kaum in verdünntem Weingeist, folglich scheidet sich jene Verbindung aus der wässerigen Lösung aus, wenn letztere mit Alkohol vermischt wird. Ebenso verhält sich eine concentrirte Lösung von dichromsaurem Kalium. Die Niederschläge entstehen plötzlich und sind darum feinkörnig, sandig oder krystallinisch.

Findet die Aenderung des Lösungsmittels langsam statt, so haben die Theilchen der anfangs gelöst gewesenen Verbindung Zeit zu krystallisiren, d. h. sich zu regelmässig geformten, mit bestimmten Flächen, Kanten und Winkeln ausgestatteten Körpern, sogenannten Krystallen, an einander zu lagern. Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammonium, erhalten durch Versetzen einer concentrirten Kupfersulfatlösung mit so viel concentrirtem Salmiakgeist, dass der anfänglich entstandene bläuliche Niederschlag sich eben zu einer tief lasurblauen Flüssigkeit klar gelöst hat, wird in einem weiten Glascylinder vorsichtig mit etwa dem gleichen Volumen starken Alkohols überschichtet, so dass keine Vermischung der Flüssigkeiten eintritt. Dies lässt sich leicht dadurch erreichen, dass man den Alkohol durch eine unten nur eine feine Oeffnung besitzende Trichterröhre auf die Oberfläche der blauen Kupferlösung fliessen lässt. Nach einiger Zeit, längstens bis zum anderen Tag, werden sich eine Menge blauer Krystallnadeln in dem Cylinder abgeschieden haben, weil bei der langsamen Diffusion der beiden Flüssigkeitsschichten Zeit und Gelegenheit zur Krystallbildung gegeben war.

c) Löslichkeitsmaximum und Krystallisation. Pulverisirtes dichromsaures Kalium wird in einem Kolben mit kaltem Wasser geschüttelt, bis der Bodensatz sich nicht mehr zu vermindern scheint. Die somit kalt gesättigste Lösung erwärmt man sammt dem Bodensatz über dem Drahtnetz unter öfterem Umschwenken, wobei sich das übrige Salz auflösen wird. Wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, fügt man wiederum fein gepulvertes Kaliumbichromat zu und erhitzt schliesslich bis zum Kochen und bis die Lösung selbst in der Siedehitze kein Salz mehr aufzunehmen vermag. Ein eingetauchtes Thermometer zeigt, dass

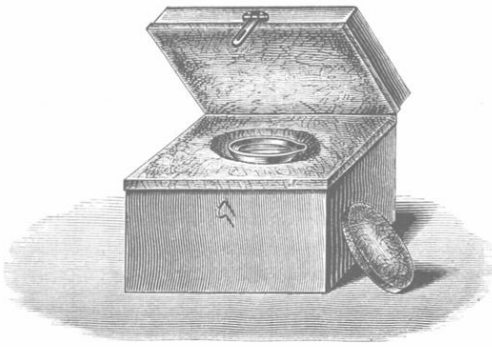
der Siedepunkt der Salzlösung einige Grade höher liegt, als der des Wassers.

Die kochend gesättigte Flüssigkeit, welche man vom Bodensatz ab in eine Porcellanschale oder (unter Umschwenken und allmäligem Eingiessen) in ein Becherglas gegossen hatte, scheidet beim langsamen Erkalten glänzende Krystalle aus. Durch Abkühlen des Gefässes mit kaltem Wasser lässt sich die Krystallisation beschleunigen, aber auf Kosten der Krystallgrösse.

Grosse Krystalle. Um sehr schön ausgebildete, grosse Krystalle aus verhältnissmässig kleinen Flüssigkeitsmengen zu erhalten, kann ich folgendes, von Stölzel angewandtes Verfahren ganz besonders empfehlen. Die mit der siedenden, concentrirten Salzlösung gefüllte Porcellanschale wird in einen dick mit langhaarigem Filz auswattirten Holzkasten, Fig. 122, eine sogenannte norwegische Küche (öfter zum Weichkochen von Fleisch etc. empfohlen), gestellt und mit einem Filzdeckel zugedeckt.

Der innen gleichfalls wattirte Kastendeckel wird dann fest verschlossen und die Vorrichtung einige Tage der Ruhe überlassen. Da die schlechten Wärmeleiter, welche die Salzlösung umgeben, deren rasche Abkühlung verhindern, so haben die Salzmoleküle Zeit, sich in schönster Weise zu Krystallen zu ordnen. Unter die Krystallisirschale kann ein mit heissem Wasser gefülltes Gefäss gestellt werden, wodurch die Abkühlung noch langsamer erfolgt.

Fig. 122.



Concentration verdünnter Lösungen durch Eindampfen bis zur Bildung eines Salzhäutchens. Man verdampfe eine kalt gesättigte Lösung von Salpeter oder dichromsaurem Kalium etc. kochend in einem mehr weiten als hohen Becherglase oder in einer Glasschale, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Salzkruste gebildet hat und lässt dann erkalten, wobei so viel des Salzes auskrystallisirt, als in der kochenden Lösung mehr enthalten war, wie die kalte zu lösen vermag.

Krystallisation durch Einkochen. Gesättigte Kochsalzlösung wird in einer Glasschale kochend eingedampft, wobei man von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines kleinen, siebartig durchbohrten Löffelchens die ausgeschiedenen Krystalle herausschöpft.

Krystallisation durch Verdunstung. Ein wenig einer concentrirten Lösung von Schwefel oder Jod in Schwefelkohlenstoff oder von

Jod in Aether verdunstet auf einem grossen flachen Uhrglase sehr rasch, geschwinder noch beim Daraufblasen.

d) Uebersättigte Lösungen. Krystallisirtes schwefelsaures Natrium oder unterschwefligsaures Natrium wird in einem Kölbchen unter Umschwenken vollständig zum Schmelzen erhitzt, worauf man das Gefäss verkorkt und ruhig erkalten lässt. In der Vorlesung öffnet man den Kork und schüttelt heftig, bis die Krystallisation plötzlich eintritt. Dieselbe lässt sich auch durch Einwerfen eines Krystalles des betreffenden Salzes in die Flüssigkeit, oder durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe hervorrufen. Die entstehende Temperaturerhöhung ist durch das Lufthermometer (Fig. 30, S. 44) oder dadurch zu constatiren, dass man etwas Aether in das Kölbchen auf das erstarrte Salz giesst und den stürmisch entweichenden Aetherdampf an der Gefässmündung entzündet.

Die Verdrängung eines Salzes durch ein anderes aus seiner Lösung lässt sich nach Rüdorff[1]) zeigen, indem man in zwei gleiche, mit Glasstopfen zu verschliessende Cylinder eine gesättigte Lösung von Ammonium-Kupfersulfat eingiesst, hierauf in den einen Cylinder zwei Messerspitzen voll fein gepulvertes Ammoniumsulfat streut und zwei Minuten tüchtig schüttelt. Nach dem Absitzen ist die Lösung nahezu farblos oder wenigstens viel heller geworden, als die daneben stehende ursprüngliche Flüssigkeit.

e) Krystallwasser. Austritt des Krystallwassers durch Erhitzen. Fein gepulverter Kupfervitriol wird in einem Porcellanschälchen unter stetem Umrühren hoch über directer Gasflamme erhitzt, bis er fast völlig weiss geworden ist. Da dieser Versuch kaum einige Minuten in Anspruch nimmt, so lässt er sich leicht während der Vorlesung ausführen, wobei man das Entweichen der Wasserdämpfe durch Ueberhalten einer trockenen Glasplatte, welche sich sofort mit Tröpfchen beschlägt, deutlich machen kann.

Aufnahme des Krystallwassers durch entwässertes Salz unter Wärmeentwickelung.

Das erhaltene entwässerte Kupfersulfat übergiesse man in einem kleinen Bechergläschen unter raschem Umrühren mit wenig Wasser, worauf sofort die blaue Farbe des Vitriols erscheint und bedeutende Temperaturerhöhung eintritt. Diese lässt sich mittelst des eingesenkten Vorlesungsthermometers nachweisen (Fig. 30, S. 44).

Man kann auch (vor der Vorlesung) einen Porcellantiegel mit etwa 60 bis 90 g gepulverten Kupfervitriols abwiegen, letzteren durch Erhitzen über der Gaslampe unter Umrühren entwässern und Tiegel sammt Inhalt nochmals wiegen. Das erhaltene weisse Kupfersulfat ist nun in gut verschlossenem Glase aufzubewahren und bei der Ausführung des Versuches in einem kleinen Bechergläschen mit so viel abgewogenem oder gemesse-

[1]) Berl. Ber. 18, 1162.

nem Wasser auf einmal zu vermischen, als der Gewichtsverlust des Kupfervitriols betragen hatte. Die Temperatur des Gemisches steigt bis fast zum Siedepunkt des Wassers und man sieht die Masse unter Annahme einer schön hellblauen Farbe in lebhaftes Aufwallen gerathen.

f) Chemische Auflösung. Kreidepulver wird in einem Becherglase mit wenig Wasser übergossen, wobei keine Auflösung stattfindet; diese tritt sofort auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure unter Kohlensäureentwickelung ein. Ist völlige Lösung erfolgt, so verdampfe man einen kleinen Theil derselben in einem Glasschälchen über der Gasflamme, was in einigen Minuten geschehen ist, und zeige das Product, salpetersaures Calcium, vor.

g) Präcipitation durch chemische Zersetzung. Die oben erhaltene Lösung von salpetersaurem Calcium wird in einem Glasgefässe mit Sodalösung gefällt, wobei sich kohlensaures Calcium als weisses Pulver ausscheidet. Oder man fällt die Lösung von dichromsaurem Kalium durch salpetersaures Blei etc.

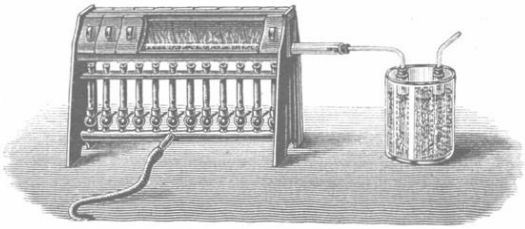
§. 9.

Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure), NO_2 resp. N_2O_4.

1. Darstellung.

Salpetersaures Blei ist zunächst durch starkes Erhitzen in einer Porcellanschale unter öfterem Umrühren völlig von Wasser zu befreien, wobei man die Temperatur so hoch hält, dass die Entwickelung brauner

Fig. 123.



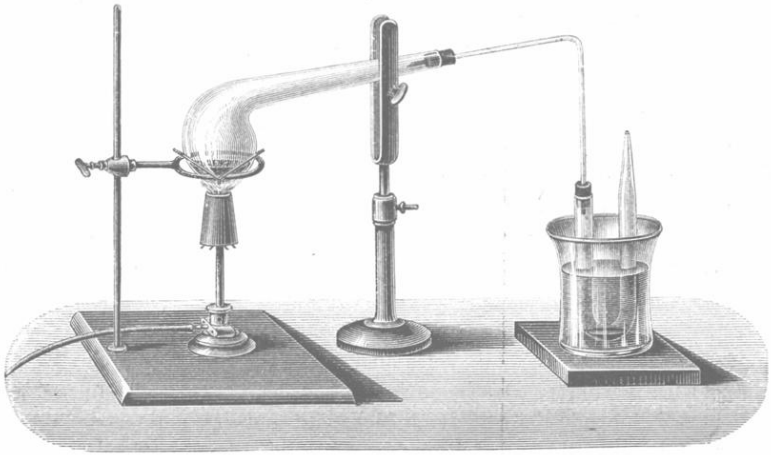
Dämpfe gerade beginnt. Das so getrocknete Salz wird mit etwa dem gleichen Volumen in der Hitze getrockneten Quarzsandes gemischt und in eine 30 bis 40 cm lange und 2 cm weite, einerseits zugeschmolzene Verbrennungsröhre gebracht, welche durch Kork und Glasröhre mit einer als Vorlage dienenden U-Röhre in Verbindung gesetzt wird (Fig. 123). Im Inneren der Verbrennungsröhre ist nun durch Aufklopfen derselben ihrer ganzen Länge nach ein recht weiter Canal für die entweichenden Gase herzustellen und die Röhre horizontal in den Lampenofen zu legen.

In der Vorlesung, oder besser schon etwas früher, beginnt man die Röhre langsam von vorn her zu erhitzen und lässt die sich entwickelnden Dämpfe in die durch Schnee und Kochsalz (besser durch krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee oder gestossenes Eis) auf — 20° abgekühlte Vorlage treten. In derselben verdichtet sich anfangs eine grüne Flüssigkeit, während aus der freien Oeffnung der U-Röhre ein langsamer Strom Sauerstoff entweicht, in welchem sich ein glimmendes Hölzchen entflammt. Wenn man nach einiger Zeit die Vorlage wechselt, so erhält man dann Stickstoffdioxyd als eine farblose Flüssigkeit, die, wenn die Temperatur niedrig genug ist, zu Krystallen erstarrt.

Unterlässt man das Wechseln der Vorlage oder liefert die Kältemischung keine gehörige Temperaturerniedrigung, so ist nicht auf die Bildung der Krystalle zu rechnen.

Statt in einer Verbrennungsröhre kann man das scharf getrocknete (s. oben) salpetersaure Blei auch in einer Retorte oder einem conischen Kölbchen erhitzen, Fig. 124, doch muss besonders beim Anwärmen sehr

Fig. 124.



langsam verfahren werden, um das Springen des Gefässes zu vermeiden. Man kann dann den Sandzusatz weglassen, darf aber die Retorte etc. nur etwa zu $^1/_3$ mit Bleinitrat anfüllen, weil dasselbe zu einer sich aufblähenden Masse schmilzt.

2. Versuche mit Stickstoffdioxyd.

a) Flüssiges Stickstoffdioxyd und Wasser. Siehe auch den analogen Versuch mit rother, rauchender Salpetersäure (einer Lösung von NO_2 in concentrirter Salpetersäure).

Flüssiges Stickstoffdioxyd wird in einem Reagenzröhrchen mit wenig eiskaltem Wasser (aus der Spritzflasche) versetzt, wobei sich eine erst blaue (nur bei guter Abkühlung), dann grüne und schliesslich gelbe

Flüssigkeit bildet, während sich Stickoxyd von selbst oder beim Erwärmen entwickelt. Hat die erste, ohne Erwärmen hervorgerufene Gasentbindung nachgelassen, so tritt sie stürmisch von Neuem ein, wenn ein Stückchen Holzkohle oder ein Metalldraht in die Flüssigkeit getaucht wird. Letztere enthält Salpetersäure, welche sich durch die Reaction mit Indigo etc. charakterisiren lässt.

b) Stickstoffdioxyd und Kalium. Gasförmiges Stickstoffdioxyd — am besten in der Art aus dem flüssigen Stickstoffdioxyd (resp. Tetroxyd N_2O_4), welches sich in einer mit Hähnen versehenen Condensationsröhre befindet, zu erhalten, wie dies bei Schwefligsäure-Anhydrid empfohlen ist (das aus Bleinitrat direct entwickelte Gas enthält Sauerstoff) — wird durch eine Glasröhre bis auf den Boden eines engen Cylinders geleitet. Die Farbe des Gases lässt leicht beobachten, wie es von unten herauf das Gefäss allmälig erfüllt.

In den mit Stickstoffdioxyd gefüllten Cylinder wird ein langstieliges Eisenlöffelchen getaucht (s. bei Fig. 44, S. 70), in welchem ein erbsengrosses, wohl abgetrocknetes Kaliumstückchen über der Gasflamme erwärmt worden war. Das Kalium entzündet sich im Stickstoffdioxydgas und verbrennt mit Lebhaftigkeit.

c) Stickstoffdioxydgas und Wasser. Stickstoffdioxydgas wird in einen engen und kleinen Cylinder geleitet, welcher mit Wasser gefüllt und in einer kleinen Glasschale als pneumatischer Wanne umgekehrt worden ist. Ein grosser Theil des eintretenden Gases wird verschluckt und es sammelt sich eine farblose Luftart, Stickoxyd, daran kenntlich, dass sich in dem nur halb gefüllten Cylinder beim Herausheben aus dem Wasser braunrothe Dämpfe bilden. Das Wasser der Schale enthält Salpetersäure und röthet daher blaues Lackmuspapier.

Weil das Gas mit grosser Energie vom Wasser absorbirt wird, so muss man, besonders wenn jenes aus erhitztem, salpetersaurem Blei bereitet wird, verhüten, dass beim Nachlassen der Gasentwickelung Wasser bis in die glühende Retorte etc. zurücksteigt und daher die in das Wasser tauchende Röhre, sobald sich ein Zurücksteigen bemerklich macht, vom Apparat wegnehmen. Anderenfalls kann eine gefährliche Explosion der Retorte oder Verbrennungsröhre eintreten. Am sichersten ist es, eine kleine leere Flasche einzuschalten, in welcher sich etwa zurücksteigendes Wasser ansammeln kann. Die Röhre, durch welche das Gas in eine solche Sicherheitsflasche eintritt, darf selbstverständlich in letztere nicht tief hineinragen.

d) Stickstoffdioxyd zerlegt durch glühende Kohle. Ein am Ende glühend gemachtes Stäbchen aus Holzkohle oder sogenannter Sprengkohle wird in flüssiges Stickstoffdioxyd getaucht, welches sich in einem Reagenzröhrchen befindet. Die Kohle brennt mit lebhaftem Glanze in den entwickelten rothen Dämpfen weiter. (Siehe Versuch c., α., S. 168 und Fig. 118.)

Bildung von Stickstoffdioxyd aus Salpetersäure und Schwefligsäureanhydrid. Siehe unter Schwefelsäurebildung.

§. 10.

Salpetrigsäureanhydrid [1], N_2O_3.

1. Die Darstellung dieser Verbindung im flüssigen Zustande erfordert etwas mehr Zeit, als in der Vorlesung darauf zu verwenden sein wird; man kann indess die Operation vorher beginnen und wird in $^1/_4$ Stunde schon eine ziemliche Menge der tiefblauen Flüssigkeit erhalten haben.

Man erwärmt gepulverte arsenige Säure in einer geräumigen Retorte mit Salpetersäure von 1,3 specif. Gew. und leitet die entstehenden Dämpfe durch zwei U-förmige Röhren, von welchen die erste durch Wasser von $+ 8^0$, die zweite aber mit einer Kältemischung aus Schnee oder gestossenem Eis und Kochsalz umgeben ist.

In der letzten U-Röhre condensirt sich eine blaue Flüssigkeit. Ist das Product noch etwas grünlich gefärbt, so enthält es Stickstoffdioxyd (?), welches durch Zufügen einiger Tropfen Eiswasser zu der abgekühlten blaugrünen Flüssigkeit, bis diese rein blau erscheint, zersetzt wird.

Um das blaue Anhydrid aufzubewahren, wird es in eine starke, unten zugeschmolzene und oben trichterartig ausgezogene Glasröhre gebracht, worauf man den Trichter abschmilzt. (Ueber die betreffenden Manipulationen siehe bei Schwefligsäureanhydrid.)

2. Bildung salpetriger Dämpfe beim Durchschlagen elektrischer Funken durch trockene Luft siehe S. 163, 1. a).

Bildung salpetriger Säure bei Verbrennungsprocessen in der Luft siehe S. 163, 1. b).

§. 11.

Salpetrigsaure Salze, Nitrite.

1. Bildung derselben durch Reduction der Nitrate mittelst nascentem Wasserstoff.

a) Eine Lösung von salpetersaurem Kalium wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und dann mit einem Cadmiumstäbchen umgerührt, oder etwas Zinkstaub eingestreut. Sofort entsteht salpetrigsaures Salz, dessen Anwesenheit durch die für Nitrite charakteristische Blaufärbung einer Jodkalium enthaltenden Stärkelösung bewiesen wird. Auch kann

[1] Nach Untersuchungen von Günsberg (Wien. Akad. Ber. 1874, Bd. **68**, II, S. 498) soll die blaue, Salpetrigsäureanhydrid genannte Flüssigkeit eine Verbindung von Stickoxyd mit Stickstoffdioxyd sein.

man die Salpeterlösung zuerst mit etwas verdünnter Schwefelsäure und jodkaliumhaltiger Kleisterlösung versetzen und zeigen, dass beim Eintauchen des Cadmiumstabes um denselben herum sofort blaue Jodstärke entsteht.

b) Die Reduction der Salpeterlösung kann ebenso gut durch ein Natriumstückchen bewirkt werden, welches man auf die in einem (mit Glasplatte zu bedeckenden) Becherglase befindliche concentrirte Flüssigkeit wirft. Man versetzt dann mit verdünnter Schwefelsäure und fügt etwas jodkaliumhaltige Stärkekleisterlösung zu, welche sofort gebläut wird.

c) Bildung von Nitriten durch Glühen salpetersaurer Alkalimetalle. Salpeter entlässt, über seine Schmelztemperatur erhitzt, Sauerstoffgas und es bleibt salpetrigsaures Kalium im Rückstande.

Reiner, chlorfreier Salpeter wird auf einem Platinblech oder in einem Schälchen oder Tiegel aus diesem Metall einige Augenblicke über der Bunsen'schen Gas- resp. Gebläselampe zum starken Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in Wasser aufgelöst. Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und jodkaliumhaltiger Stärkekleisterlösung verursacht sofort die Bildung blauer Jodstärke.

2. Reactionen der salpetrigsauren Salze[1]).

a) Die festen Salze entwickeln beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure braunrothe Dämpfe.

b) Mit Schwefelsäure versetzte Lösungen der Nitrite entfärben Indigotinctur bei gelindem Erwärmen.

c) Stärkekleister, mit viel Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt, wird auf Zusatz einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der salpetrigsauren Salze intensiv gebläut. (Unterschied von salpetersauren Salzen.)

d) Uebermangansaures Kalium wird durch Nitrite reducirt.

Die verdünnte Lösung des Kaliumpermanganats versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und fügt die Lösung von salpetrigsaurem Kalium zu bis zur Entfärbung. Salpetersaures Kalium zeigt diese Reaction nicht.

§. 12.

Stickoxyd, NO.

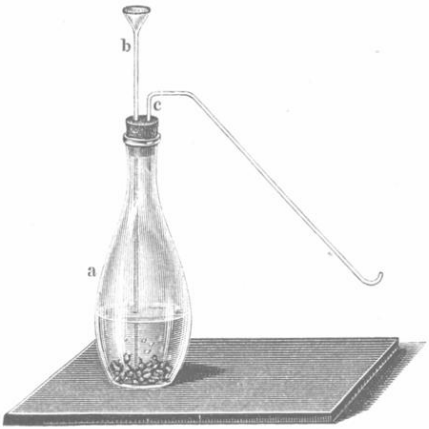
1. Darstellung.

a) Aus Kupfer und Salpetersäure. Kupferdrehspäne oder Blechabfälle, wie solche aus Kupferschmieden stets zu erhalten sind, wer-

[1]) Mit salpetrigsaurem Kalium oder Natrium auszuführen.

den in einem nicht zu kleinen (1 bis 1,5 Liter haltenden) Gasentwickelungskolben (Fig. 125) mit etwas Wasser und hierauf langsam mit so viel concentrirter roher Salpetersäure versetzt, dass eine lebhafte Gasentwickelung eintritt. Wird dieselbe zu stürmisch und droht die Flüssigkeit überzusteigen, so giesse man etwas kaltes Wasser durch die Trichterröhre ein. Das aus der Röhre *c* austretende Gas fängt man in weiten Glascylindern und weithalsigen Kochflaschen in der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne auf, wenn die atmosphärische Luft aus dem Entwickelungsgefäss ausgetrieben ist. Bis dahin ist das entweichende Gas in den Abzug zu leiten, da es sehr belästigt. Lässt die Gasentbindung nach, so ist von Neuem concentrirte Salpetersäure einzugiessen. Nach beendigten Versuchen giesse man die Flüssigkeit noch warm vom übrigen Kupfer ab; anderenfalls kann später Explosion eintreten, wenn sich eine feste Krystalldecke gebildet hat, unter welcher die Gasentwickelung noch fortdauert. (Privatmittheilung vom Schuldirector Wilke.)

Fig. 125.



Zwei Glascylinder fülle man nur zur Hälfte mit Stickoxydgas und lasse sie umgekehrt in der Wanne stehen. Sie dienen zur Ausführung des Versuches S. 185, 2. a).

b) Aus Eisenvitriol und Salpetersäure. Da die vorstehend angegebene Darstellungsmethode des Stickoxyds die ausgiebigste ist, so würden die übrigen hier anzuführenden Gewinnungsweisen jenes Gases nicht zur Aufsammlung grösserer Mengen desselben zu benutzen sein, sondern nur zur Constatirung interessanter Zersetzungsprocesse dienen. Daher genügt es, kleinere Entwickelungsgefässe zu verwenden.

In einem mit Trichter- und Gasleitungsrohr versehenen Entwickelungskölbchen übergiesse man grob zerstossenen Eisenvitriol mit concentrirter Salpetersäure. Schon in der Kälte beginnt eine lebhafte Gasentwickelung, welche durch gelindes Erwärmen der schwarzbraunen Flüssigkeit noch befördert werden kann. Das entweichende Stickoxydgas fängt man in Glascylindern in der pneumatischen Wanne auf und identificirt es durch Verbrennung einer stark glühenden Kohle, oder einer an Draht befestigten brennenden Wachskerze in dem Gase und durch das Auftreten rothbrauner Dämpfe beim Zusammentreffen desselben mit der Luft.

c) Aus Salpeter und Eisenchlorür. Diese Darstellungsmethode eignet sich der billigen Materialien halber zur Gewinnung des Stickoxydgases in grösserem Maassstabe (etwa zur Erzeugung des Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlichtes für photographische Zwecke) und es scheint aus diesem Grunde vielleicht nicht überflüssig, das betreffende Verfahren zu erwähnen.

Eisenchlorürlösung, wie solche als Nebenproduct aus den Schwefelwasserstoffapparaten resultirt, aber durch Kochen vom Gehalt an Schwefelwasserstoff befreit sein muss, wird mit roher, concentrirter Salzsäure versetzt, in einem Gasentwickelungskolben mit gepulvertem Salpeter gemischt und über dem Drahtnetz erhitzt (s. Fig. 40, S. 65). Bei einer bestimmten, der Siedehitze nahen Temperatur färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und entwickelt dann einen gleichmässigen Strom von Stickoxydgas. Sobald die Flüssigkeit aufzuschäumen beginnt, entfernt man die Gaslampe, um Uebersteigen zu vermeiden. Die Reaction vollendet sich nun von selbst.

Auf genaues Einhalten bestimmter Mengenverhältnisse der Materialien kommt es bei einem Vorlesungsversuche nicht an, für $^1/_2$ Liter concentrirter Eisenchlorürlösung genügt ein Esslöffel voll Salpeter und etwa 150 ccm Salzsäure. Die theoretischen, im Grossen einzuhaltenden Verhältnisse verlangen, dass 17,5 g Eisen (Nägel oder Feilspäne) in 71 g roher Salzsäure gelöst werden [1]), worauf man nochmals die gleiche Menge Salzsäure und dann 10,5 g Kalisalpeter zusetzt und erwärmt.

Constanter Stickoxydentwickelungsapparat nach Kämmerer [2]). Eine zweihalsige Woulff'sche Flasche (Fig. 126) von 2 Liter Inhalt wird mit Streifen dünnen Kupferblechs locker gefüllt; hierauf fügt man so viel in der Kälte gesättigte Natriumnitratlösung zu, dass die Flasche zu $^1/_3$ erfüllt ist. Der eine Tubus trägt einen etwa 500 ccm fassenden Tropftrichter (Scheidetrichter) mit langer Röhre; der andere Tubus trägt die Gasableitungsröhre.

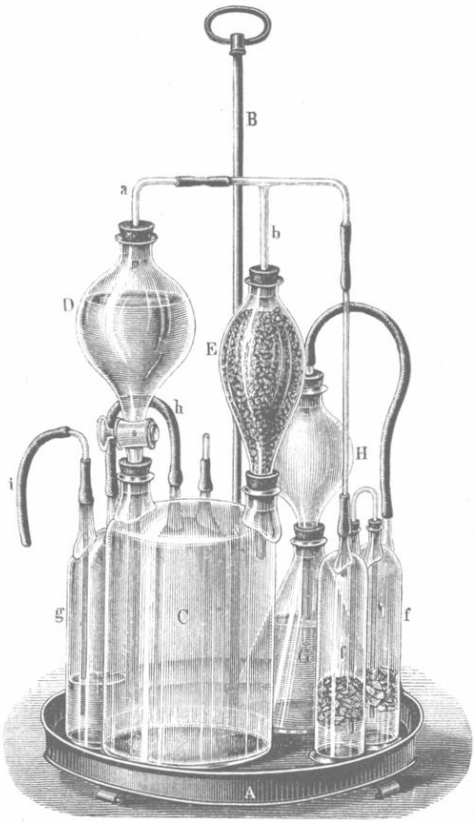
Der Tropftrichter wird mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt; die Flasche stellt man auf eine Holzunterlage, nicht auf Stein oder Metall, des Springens wegen. Soll das Gas entwickelt werden, so lässt man Schwefelsäure eintropfen. Die Entwickelung beginnt alsbald; anfangs ist das Gas rothbraun, bis die Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Je nach der gewünschten Stromstärke lässt man die Schwefelsäure rascher oder langsamer eintropfen. Ein Apparat von der angegebenen Grösse liefert in fünf Minuten etwa 1 Liter Stickoxyd.

Das entweichende Gas hat keinen hohen Druck; um den Gegendruck von Wassersäulen etc. zu überwinden, ist es daher nöthig, denselben auch auf die Schwefelsäure im Tropftrichter wirken zu lassen, damit die Schwefelsäure herabfliessen kann. Zu diesem Zwecke setzt man mittelst Stopfens in die obere Oeffnung des Tropftrichters eine recht-

[1]) Resp. eine Lösung von diesem Eisengehalt verwendet wird. — [2]) Berl. Ber. **18**, 3064.

winkelig gebogene Röhre und auf den zum Trocknen oder Waschen des Gases bestimmten Bimssteinthurm eine ⊤-Röhre von gleicher Höhe und verbindet beide Röhren durch einen Schlauch. Der andere Schenkel der ⊤-Röhre dient zum Fortleiten des Gases.

Fig. 126.



Der Apparat arbeitet nach frischer Füllung einige Stunden sehr gut, später setzt sich weisser Schlamm ab und verlangsamt die Gasentwickelung. Beim Schliessen des Hahnes hört die Gasentwickelung nicht sobald auf [1]).

2. Versuche mit Stickoxyd.

a) Oxydation des Stickoxyds an der Luft. Einen nur zur Hälfte mit Stickoxyd gefüllten Glascylinder hebe man aus der pneumatischen Wanne senkrecht empor, wobei an die Stelle des ausfliessenden Wassers Luft tritt, durch deren Sauerstoff sofort die Bildung rothbrauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd und Salpetrigsäure-Anhydrid erfolgt.

Auch kann man einen völlig mit Stickoxyd gefüllten Cylinder mit einer Glasplatte unter Wasser verschliessen, umdrehen und nun einen zweiten mit Luft gefüllten Glascylinder darüber stülpen, worauf durch Wegziehen der Glasplatte die Communication hergestellt wird. An der Berührungsstelle von Luft und Stickoxyd entstehen zunächst die rothgelben Dämpfe, welche sich bald in beide Cylinder vertheilt haben. Dieser Versuch giebt gleichzeitig ein deutliches, colorirtes Bild der Diffusion der Gase.

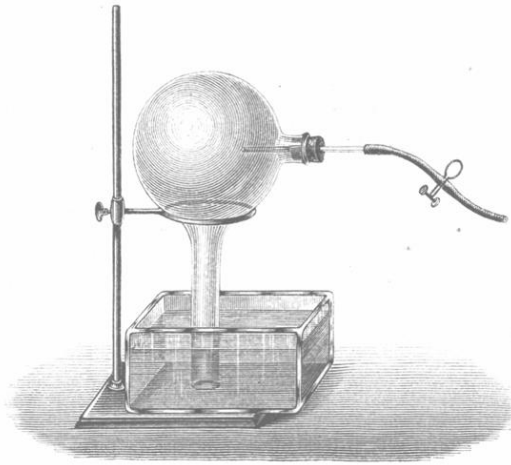
Ganz einfach lässt sich darthun, dass Stickoxyd ein an sich farbloses Gas ist, welches erst durch Oxydation an der Luft braunroth wird,

[1]) Siehe auch Ann. Chem. 253, 246.

indem man concentrirte Salpetersäure in ein grosses Reagenzrohr bringt, einige Körnchen Soda hineinwirft, durch deren Kohlensäureentwickelung die Luft verdrängt wird und nun einige Kupferdrehspäne dazufügt. Sofort schliesst man das Röhrchen mit einem Kork, dessen Bohrung ein zweimal gebogenes Glasrohr trägt, welches andererseits in ein leeres Reagenzrohr reicht. Letzteres erfüllt sich alsbald mit rothbraunen Dämpfen, während das als Entwickelungsgefäss dienende Reagenzrohr nur farbloses Gas enthält.

b) Oxydation des Stickoxyds durch reines Sauerstoffgas. Diesen Versuch empfehle ich in folgender Weise auszuführen: Die seitliche Tubulatur eines 2 Liter fassenden Glasballons (Fig. 127) wird durch einen Kork geschlossen, welcher eine in den Ballon reichende

Fig. 127.



und ausserhalb mittelst Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossene Glasröhre trägt. Der Ballon wird hierauf über Wasser völlig mit Stickoxyd gefüllt. Die untere Oeffnung des Ballons bleibt tief unter Wasser abgesperrt. In der Vorlesung verbindet man den Kautschukschlauch mit der Ausströmungsröhre eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers und lässt dieses Gas durch Oeffnen des Quetschhahnes einen Augenblick lang in kräftigem Strome eintreten. Sofort füllt sich der Ballon mit dunkelbraunrothen Dämpfen, welche um so intensiver sind, als nicht wie bei Verwendung von Luft eine grosse Menge überflüssigen Stickstoffs verdünnend wirkt.

Während im ersten Moment durch das Einströmen des Sauerstoffs Gasblasen aus dem Halse des Ballons austraten, steigt eine Secunde später das Wasser der Wanne sprudelnd in dem Ballon herauf, weil die rothen Dämpfe vom Wasser zersetzt und theilweise absorbirt werden; gleichzeitig wird wiederum Stickoxyd abgeschieden, denn Stickstoffdioxyd

bildet mit Wasser salpetrige Säure und diese zerfällt in Salpetersäure und Stickoxyd, und so bleibt farbloses Gas zurück (durch gelindes Schütteln des Ballons, so dass seine Wände bespült werden, verschwinden sofort die gelben Dämpfe vollständig), welches beim nochmaligen Einströmen des Sauerstoffes wiederum braunrothen Dampf liefert, der unter erneutem Aufsteigen des Wassers sich entfärbt u. s. f., bis der Ballon schliesslich ganz mit Wasser erfüllt ist oder nur überschüssiges Sauerstoffgas enthält. Hatte man das Wasser der Wanne durch etwas Lackmustinctur blau gefärbt, so wird es beim Aufsteigen in den Ballon in Folge der gebildeten Salpetersäure lebhaft geröthet.

c) Neutrale Reaction des Stickoxydgases. In einen mit Quecksilber gefüllten und in der Quecksilberwanne umgestürzten Glascylinder leitet man (in dem Dunstabzug!) farbloses Stickoxyd, indem man die jenes Gas zuführende Röhre erst so lange unter das Quecksilber der Wanne eingetaucht hält, bis der Gasentwickelungskolben nur noch schwach gefärbtes Gas enthält. Dann führt man die Leitungsröhre unter den Auffangcylinder, ohne sie aus dem Quecksilber herauszuheben, damit keine Luft mit eindringt.

Nur zur Hälfte wird der Cylinder mit Gas gefüllt, worauf die Zuleitungsröhre rasch hinwegzuziehen ist. Diese Vorbereitung kann vor der Vorlesung geschehen.

Zur Ausführung des Versuches lässt man etwas verdünnte blaue Lackmuslösung, mit der man eine Hakenpipette vollgesaugt hat, in den noch über Quecksilber abgesperrten Cylinder treten, indem man das hakenförmig gebogene Röhrenende der Pipette unter die Mündung des Cylinders bringt und, wenn nöthig, mit dem Munde einen Theil der Lackmuslösung, aber ohne Luft mit aufsteigen zu lassen, hineinbläst. Die blaue Farbe wird nicht geändert, dagegen sofort in Roth überführt, sobald man einige Blasen Sauerstoffgas in den Cylinder eintreten lässt. Auch mit Luft gelingt der Versuch, charakteristischer tritt aber die Reaction bei reinem Sauerstoff ein. Es entstehen rothgelbe Dämpfe, welche vom Wasser der Lackmuslösung zersetzt und theilweise absorbirt werden, wie die bedeutende Verminderung des Gasvolums zeigt.

d) Stark glühende Holzkohle verbrennt in Stickoxyd mit intensivem Glanz. Der Versuch wird gerade wie bei Sauerstoff ausgeführt (siehe S. 70).

e) Brennender Schwefel erlischt im Stickoxyd.

f) Lebhaft brennender Phosphor fährt fort sich unter blendender Lichterscheinung zu oxydiren.

g) Eine brennende Kerze erlischt in dem Gase.

h) Aus einer aufwärts gebogenen Glasröhre (siehe bei Chlorwasserstoffbildung) ausströmender und entzündeter Wasserstoff erlischt in

einer Atmosphäre von Stickoxyd. Im oberen Theile des Cylinders, wo Luft eingetreten ist, brennt das Wasserstoffgas mit gelber Flamme fort.

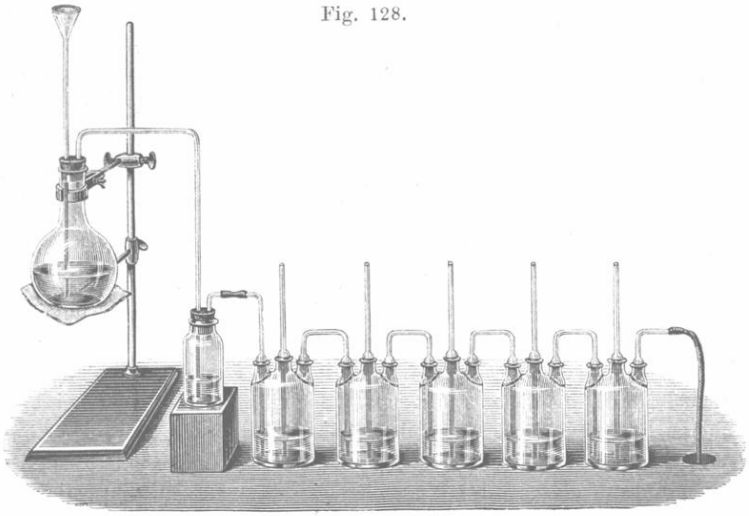
Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd siehe bei Schwefelkohlenstoff.

i) Stickoxyd und Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure absorbirt Stickoxyd unter Bildung von Stickstoffdioxyd und salpetriger Säure, welche sich in der Salpetersäure auflösen und diese in die sogenannte rothe, rauchende Säure verwandeln.

Je nach der Stärke der Salpetersäure besitzt die entstehende Flüssigkeit verschiedene Zusammensetzung und Farbe.

Man leite Stickoxydgas in einen Woulff'schen Flaschenapparat, dessen Röhren sämmtlich eingeschliffen sind, weil Kork und Kautschuk

Fig. 128.



stark angegriffen wird. In die erste Flasche bringt man Salpetersäure von 1,50 specif. Gew., in die zweite Säure von 1,45 specif. Gew., in die dritte von 1,35, in die vierte Säure von 1,25 specif. Gew. und endlich in die fünfte verdünnte Salpetersäure von 1,10 specif. Gew. Die Flaschen brauchen nur zu $^1/_3$ gefüllt zu sein, da ihr Inhalt sonst zu viel Gas absorbiren würde. Die Operation beginne man unter einer guten Abzugsvorrichtung bei Zeiten vor der Vorlesung, eventuell mit zwei Stickoxydentwickelungskolben gleichzeitig, und bringe dann den ganzen, auf einem Tragbrette aufgestellten Apparat in das Auditorium. Im Falle die eingeschliffenen Röhren und Glasstopfen nicht völlig gut schliessen sollten, so bestreiche man sie mit Oelkitt (Plastilina).

Der Inhalt der ersten Flasche färbt sich braun, die verdünntere Säure der zweiten Flasche gelb, die der dritten grün, die der vierten

blau [1]), während die sehr verdünnte Salpetersäure der letzten Flasche ungefärbt bleibt.

k) Rauchende Salpetersäure und Wasser. Um die analoge Farbenänderung zu zeigen, welche fertige, rothe, rauchende Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser in Folge der Bildung von mehr oder weniger salpetriger Säure hervorruft, verdünnt man die in einem Becherglase enthaltene rauchende Salpetersäure durch vorsichtiges Zuspritzen von Wasser aus der Spritzflasche unter öfterem Umrühren. Die anfangs braungelbe, Stickstoffdioxyd enthaltende Säure wird heller gelb und dann grün. Kühlt man nun durch Eis oder eine Kältemischung ab, so lässt sich durch Zutröpfeln von Eiswasser eine vorwiegend salpetrige Säure enthaltende kupfervitriolblaue Flüssigkeit gewinnen. Ohne Abkühlung findet beim Verdünnen der rauchenden Salpetersäure der Uebergang von Grün zu farblos in der Regel ohne deutliches Auftreten einer blauen Zwischenfärbung statt.

Fügt man allmälig die rauchende Salpetersäure zu kaltem Wasser, so tritt der Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge ein.

l) Stickoxyd und Eisenvitriollösung. Man stülpe einen mit kalter concentrirter Eisenvitriollösung gefüllten Kolben in der pneumatischen Wanne um, und leite sofort Stickoxyd in raschem Strome in den Kolben, bis dieser zur Hälfte gefüllt ist, verschliesse dann die Mündung des Kolbens mit dem Ballen der Hand und bewirke die Absorption des Gases durch tüchtiges Schütteln. Die noch im Kolben enthaltene Eisenvitriollösung färbt sich schwarzbraun und in Folge des im Gefässe entstandenen gasleeren Raumes haftet dasselbe fest an der verschliessenden Hand.

Um das absorbirte Gas wieder auszutreiben, verkorkt man den Kolben nun mit einem Stopfen, der eine Gasauffangröhre trägt, und erwärmt die schwarze Flüssigkeit auf Drahtnetz über der Gasflamme. Das sich entwickelnde Gas kann über Wasser wieder aufgefangen werden. Zweckmässig ist es, wenn man eine im Voraus durch Einleiten von Stickoxyd in gut abgekühlte, gesättigte Eisenvitriollösung dargestellte, concentrirte und frisch bereitete Lösung jenes Gases in den Kolben füllt und das absorbirte Stickoxyd durch Erwärmen austreibt und auffängt. Man erhält so eine grössere Menge des Gases und zeigt hierbei gleichzeitig das Verfahren, ein von Stickoxydul freies Stickoxydgas darzustellen.

m) Reaction auf Salpetersäure. Auf das Verhalten des Stickoxyds zu Eisenvitriollösung gründet sich eine sehr scharfe Erkennungsmethode für Salpetersäure. Letztere oxydirt das schwefelsaure Eisenoxydul und geht dabei selbst in Stickoxyd über, welches von noch unveränderter Eisenvitriollösung unter Schwarzbraunfärbung derselben absorbirt wird.

---

[1]) Die blaue Farbe tritt meist erst dann rein auf, wenn die Säure durch Eis abgekühlt wird.

Die Reaction wird in der Art ausgeführt, dass man in einem Reagenzröhrchen Eisenvitriollösung mit gleich viel concentrirter Schwefelsäure mischt und durch auffliessendes Wasser das Reagenzrohr abkühlt. Fügt man jetzt einige Tropfen Salpeterlösung zu, so nimmt die Flüssigkeit eine schwarzbraune Farbe an.

§. 13.

Stickoxydul, N_2O.

1. Darstellung.

Durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium. Dieses Salz ist sehr hygroskopisch und daher vor dem Gebrauche in einer Porcellanschale unter Umrühren bis zum Schmelzen zu erhitzen, worauf man die Flüssigkeit auf eine kalte Stein- oder Porcellanplatte (Scherbe einer Porcellanschale) ausgiesst. Die erstarrte Masse wird alsbald in Stückchen zerschlagen und in wohl verschlossenem Glase aufbewahrt.

In einer mit Gasleitungsröhre versehenen kleinen Glasretorte, die nach vorn zu stark abwärts geneigt befestigt ist, erhitzt man über einem Drahtnetze das Salz, welches schmilzt und stark schäumt. Pneumatische Wanne sammt den Glaskolben etc., in welchen das Gas aufgesammelt werden soll, sind mit warmem Wasser (30 bis 40°) zu füllen. Das salpetersaure Ammonium zerfällt in Stickoxydul und Wasser, welches als Dampf entweicht und zur Flüssigkeit verdichtet, im geneigten Retortenhalse abfliessen soll. Ist die Retorte zu gross oder steht sie nicht schief genug, so fliesst das condensirte Wasser wieder auf den stark erhitzten Retortenboden zurück und kann leicht ein Zerspringen des Gefässes verursachen.

Beginnt das Aufschäumen und die Gasentwickelung stürmisch zu werden, so ist die Hitze zu mässigen, resp. die Gaslampe momentan ganz zu entfernen, da sich sonst Stickstoff dem Stickoxydulgas beimischt und massenhaft weisse Dämpfe in die Gasleitungsröhre entweichen. Unter Umständen soll auch durch plötzliche Zersetzung des Ammoniumnitrats in Folge zu hoher Temperatur Explosion eintreten können. Jedenfalls wird es gut sein, nicht zu grosse Mengen des Salzes auf einmal anzuwenden.

Ist die Operation beendet, resp. der grösste Theil des Salzes zersetzt, so ziehe man sofort die Gasleitungsröhre aus dem Wasser, damit dasselbe nicht in die heisse Retorte zurücksteigt.

2. Versuche mit Stickoxydulgas.

a) Verbrennungsversuche in Stickoxydulgas. Dieselben werden ebenso wie bei Sauerstoffgas ausgeführt und es mag daher bezüglich der anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln etc. auf jene Versuche

verwiesen sein. Ein glimmendes Holzspänchen (Lampenhölzchen) entflammt sich und brennt mit hellem Glanz beim Eintauchen in eines der mit Stickoxydul gefüllten Glaskölbchen.

Eine brennende Wachskerze, welche an umgebogenem Draht befestigt in eine Stickoxydulatmosphäre gebracht wird, erlischt nicht, wie in Stickoxyd, sondern brennt lebhaft weiter.

Stark brennender Schwefel, als Schwefelspan oder im Löffelchen entzündet, brennt in Stickoxydul mit röthlicher Flamme.

Phosphor, im Löffelchen vor dem Einbringen in Stickoxydul entzündet, verbrennt mit intensivem Licht, fast wie in reinem Sauerstoffgas.

Eine dünne Uhrfeder, welche zum starken Glühen erhitzt ist oder ein glimmendes Zunderstückcken trägt, verbrennt in Stickoxydul mit Funkensprühen.

b) Stickoxydul und Wasserstoff. Wasserstoffgas, welches aus einer aufwärts gebogenen Röhre ausströmt und entzündet wird, brennt in einer Stickoxydulatmosphäre weiter. (Apparat siehe bei Bildung von Chlorwasserstoff.)

Stickoxydulknallgas. Ein kleines starkwandiges Pulverglas mit weitem Halse wird zur Hälfte über warmem Wasser mit Stickoxydul und zur Hälfte mit Wasserstoffgas gefüllt und sorgfältig in ein starkes Handtuch eingewickelt, so dass nur der verschliessende Kork oben frei ist. Man nimmt ihn weg und entzündet das Gasgemisch durch eine an Draht befestigte Wachskerze. Es erfolgt lebhafte Verpuffung.

c) Unterscheidung des Stickoxyduls von Sauerstoff. Da die Verbrennungserscheinungen im Stickoxydul fast ebenso lebhaft stattfinden, wie in reinem Sauerstoffgas, so könnte man unter Umständen im Zweifel sein, welches von beiden Gasen vorläge, da quantitative Prüfungen nicht so einfach anzustellen sind.

Stickoxydgas dient als Reagenz auf freien Sauerstoff, mit welchem es sofort rothgelbe Dämpfe bildet, während es mit Stickoxydul diese Erscheinung nicht zeigt.

Man fülle daher ein Kölbchen über Wasser halb mit Sauerstoffgas oder Luft und ein ebensolches halb mit Stickoxydul und lasse nun in beide Gefässe farbloses Stickoxyd eintreten. In dem Sauerstoff enthaltenden Kölbchen entstehen sofort rothgelbe Dämpfe, bei dem mit Stickoxydul gefüllten tritt dies nicht ein.

§. 14.

Ammoniak, NH_3.

1. Synthese und Bildungsweisen des Ammoniaks.

a) In einem grossen und weiten Reagenzrohre erhitze man ein inniges Gemenge von etwa 20 Thln. Eisenfeile mit 1 Thl. gepulvertem

Salpeter. Es entwickelt sich Stickstoff, dadurch kenntlich, dass ein in das Röhrchen gehaltener brennender Holzspan sofort erlischt.

In ein ebensolches Reagenzröhrchen wird ein Gemenge von etwa 20 Thln. Eisenfeile mit 1 Thl. gepulvertem Aetzkali (Kaliumhydroxyd) gebracht und die Mündung des Röhrchens mit einem Kork geschlossen, dessen Bohrung eine unten schief abgeschnittene und oben zur offenen Spitze ausgezogene Kugelröhre trägt. Die Kugel wird mit etwas Baumwollwatte gefüllt, die das condensirte Wasser zurückhalten soll. Beim Erhitzen des Reagenzröhrchens entwickelt sich ein Gas, welches sich (wenn die Luft ausgetrieben ist!) entzünden lässt; es ist Wasserstoffgas.

Fig. 129.

Nun mischt man etwa gleiche Volumina der beiden Gemenge in einem Mörser und erhitzt die Masse, welche jetzt Eisen, Salpeter und Kaliumhydroxyd gleichzeitig enthält, in einem offenen Reagenzrohre. Es entwickelt sich weder reiner Stickstoff noch Wasserstoff, sondern Ammoniakgas, welches durch rothes Lackmuspapier oder einen mit Salzsäure benetzten Glasstab charakterisirt wird. Das Lackmuspapier wird gebläut, und um den Glasstab herum bilden sich dichte Salmiaknebel.

Die Entstehung des Ammoniaks kann man als durch das Zusammentreffen von nascentem Stickstoff mit ebensolchem Wasserstoff verursacht ansehen.

b) Ammoniakbildung durch Erhitzen mancher stickstoffhaltiger organischer Stoffe. Hornspäne, Lederabfälle oder Rosshaare werden in einem offenen Reagenzröhrchen in der Gasflamme erhitzt, bis sich Dämpfe zeigen. Dass diese Ammoniak enthalten, beweist ein an die Mündung des Röhrchens gehaltener Streifen feuchten, rothen Lackmuspapiers, sowie das Auftreten dichter Nebel, welche ein mit nicht zu verdünnter Salz- oder Salpetersäure befeuchteter Glasstab in der Nähe der Röhrenöffnung hervorruft.

c) Durch Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe mit Kalk. Viele solcher organischer Körper, welche beim Erhitzen für sich kein Ammoniak entwickeln, entlassen ihren sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak beim Glühen mit starken Basen.

Eine Messerspitze voll Harnsäure erhitzt man in einem trockenen Reagenzröhrchen in der Gasflamme, während ein feuchter Streifen rothen Lackmuspapiers in die Oeffnung des Röhrchens geschoben ist. Es entwickeln sich beim Verkohlen der Harnsäure wohl Dämpfe, aber das Lackmuspapier wird nicht gebläut. Hierauf wird der Versuch wiederholt, dabei aber der Harnsäure etwa gleichviel trockener gelöschter Kalk zugefügt. Schon bei gelindem Erhitzen des Gemenges entwickelt sich Ammoniakgas, welches den rothen Papierstreifen bläut und mit Salzsäure etc. dichte Nebel giebt.

d) Ammoniakbildung durch Reduction salpetersaurer Salze in alkalischer Lösung mittelst nascentem Wasserstoff. Nicht zu verdünnte Salpeterlösung wird in einem Kölbchen oder Reagirrohr mit Natronlauge und Zinkstaub vermischt und erwärmt. Es entwickelt sich alsbald Ammoniakgas, kenntlich durch Bläuung gerötheten Lackmuspapiers, sowie durch die Nebel mit Salz- oder Salpetersäure (s. o.). Bei Weitem energischer geht die Reaction vor sich, wenn man dem Zinkstaub Eisenpulver (ferrum limatum alkoholisat.) zusetzt, weil beide zusammen mit der Natronlauge eine galvanische Kette bilden.

Mit Aluminiumschnitzel statt des Zinkstaubes ausgeführt, liefert der Versuch eine so stürmische Ammoniakgasentwickelung, dass die Flüssigkeit sehr leicht überschäumt, und es ist aus diesem Grunde ein nicht zu kleines Glaskölbchen als Gefäss zu benutzen.

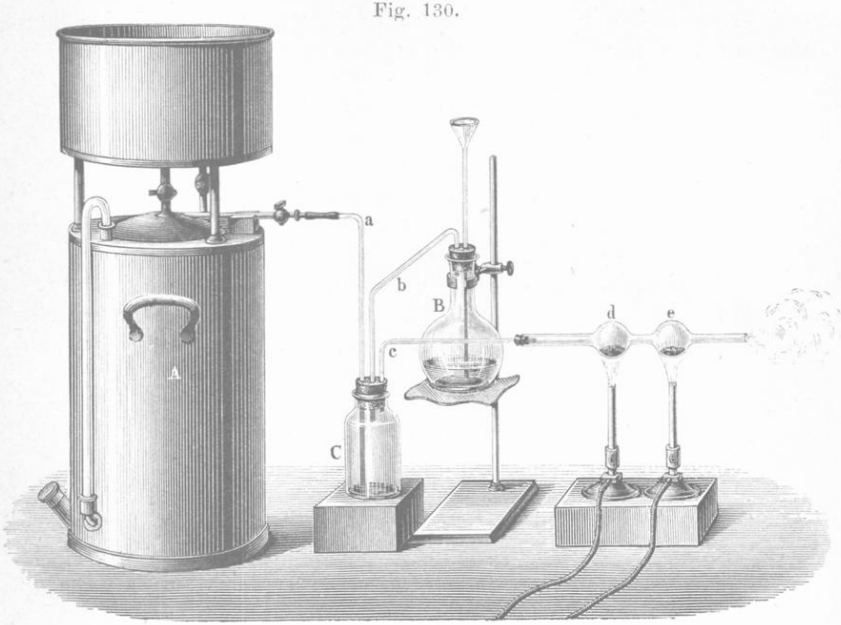
Salpetrigsaures Kalium statt des Nitrats angewandt, verhält sich ebenso und entwickelt, mit Kali- oder Natronlauge und Zinkstaub oder Aluminium erwärmt, Ammoniakgas in grosser Menge.

e) Ammoniakbildung aus Stickoxyd und Wasserstoff. Ein Gemenge von 2 Vol. Stickoxyd mit 5 Vol. Wasserstoffgas liefert beim Ueberleiten über erhitzten Platinschwamm oder erhitztes Eisenoxyd Wasser und Ammoniak nach der Gleichung $2\,NO + 5\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O$.

Zur Ausführung des Versuches ist es jedoch nicht erforderlich, dass die Gasvolumina genau abgemessen werden, insofern es sich nur darum handelt in qualitativer Weise darzuthun, dass bei jenem Processe Ammoniak und Wasserdampf gebildet wird. Fig. 130 (a. f. S.) zeigt den anzuwendenden Apparat. Der dicht schliessende Kork des weithalsigen Präparatenglases *c* trägt drei Glasröhren, von welchen *a* mit der Ausströmungsröhre eines mit Wasserstoff gefüllten Gasometers, *b* dagegen mit einem Glaskolben in Verbindung steht, in welchem Stickoxyd (s. d.) nach der bekannten Weise aus Kupferspänen und Salpetersäure dargestellt wird. Bequemer ist es indess, beide Gase aus leicht zu regulirenden constanten Gasentwickelungsapparaten zuzuleiten. Das Wasserstoffgas wird bis auf den Boden des leeren Glases *c* geführt, damit es, in letzterem als specifisch leichtes Gas in die Höhe steigend, sich mit dem von oben herabfallenden Stickoxyd rasch mischen kann. Die Röhre *c* führt die gemengten Gase in die Kugelröhre, deren Kugeln Platinschwamm oder gefälltes und stark getrocknetes Eisenoxyd enthalten. Man entwickelt nun zunächst Stickoxyd und lässt dann langsam Wasserstoff zutreten, bis die Luft völlig aus dem Apparat ausgetrieben ist und also in *c* und in der Kugelröhre sich keine stark gelb gefärbten Dämpfe mehr zeigen, dann erhitzt man die Kugel *d*, und wenn etwa in ihr vorhandene Feuchtigkeit vom Gasstrom fortgerissen ist, auch die andere Kugel *e*. Gleichzeitig lässt man das Wasserstoffgas etwas reichlicher zutreten und beobachtet, nachdem das Erglühen des Eisenoxyds eingetreten und die Gaslampen entfernt sind, bei welcher Stellung des Gasometerhahnes die Glüherscheinung am

lebhaftesten ist. Aus dem offenen Ende der Kugelröhre entweicht Wasserdampf und ein ziemlich starker Strom von Ammoniakgas, welches durch

Fig. 130.



die Bläuung rother Lackmuspapierstreifen und durch die Nebel mit concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure zu charakterisiren ist.

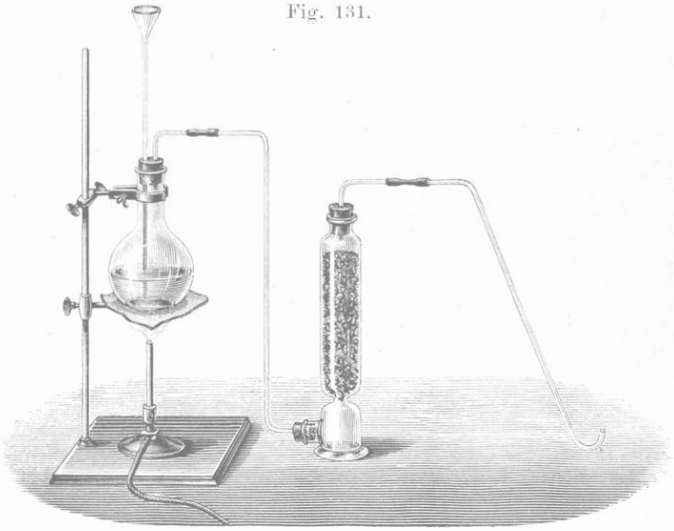
2. Darstellung des Ammoniakgases.

a) Aus concentrirtem Salmiakgeist. In einem Glaskolben erwärmt man über dem Drahtnetz die concentrirteste Ammoniaklösung des Handels gelinde und leitet das entweichende Gas, um es zu trocknen, durch einen mit Stücken gebrannten Kalks gefüllten Trockenthurm, Fig. 131. In die Einschnürung des letzteren wird etwas Baumwollwatte gelegt, um das Herabfallen der Kalkstückchen zu verhindern, welche sonst leicht die Oeffnung verstopfen würden. Das zu trocknende Gas lässt man von unten in den Thurm eintreten, weil es in dem leeren, kühlen Theile desselben bereits mitgerissene Wassertheilchen absetzen kann und also die Kalkfüllung nicht so schnell unbrauchbar macht.

Chlorcalcium, das gewöhnliche Trocknungsmaterial, kann für Ammoniak nicht verwendet werden, weil es das Gas absorbirt und Zersetzung erleidet. Dass die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure gleichfalls unmöglich ist, bedürfte als selbstverständlich keiner besonderen Erwähnung, wenn nicht auf die gefährlichen Explosionen hingewiesen werden müsste, welche ein unbedachtes Einschalten einer

mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche verursachen könnte. Denn in Folge der Absorption des Gases durch die Schwefelsäure erhitzt sich diese sofort auf das Heftigste und steigt beinahe augenblicklich oder beim geringsten Nachlassen der Gasentwickelung in den mit Ammoniakflüssigkeit gefüllten Kolben zurück und verursacht gewaltige Explosion.

Fig. 131.



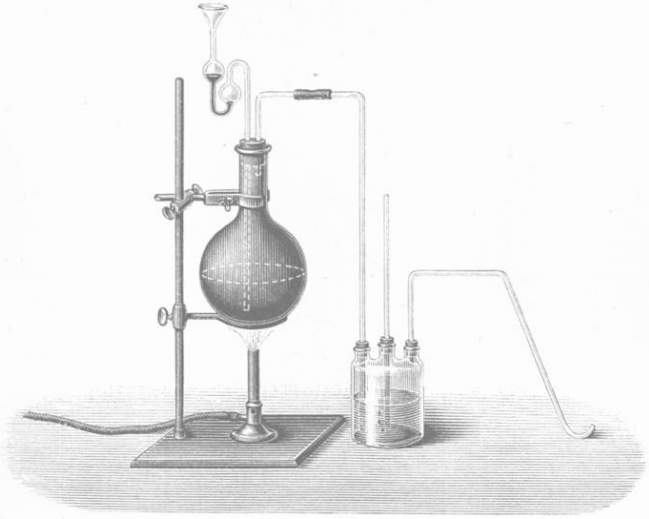
Wird das Ammoniakgas über Quecksilber aufgefangen — Anwendung von Wasser verbietet die bedeutende Löslichkeit des Gases in demselben — so ist zu beobachten, dass die Trichterröhre eine genügende Länge besitzt, damit in ihr eine Flüssigkeitssäule aufsteigen kann, hoch genug, um dem Quecksilberdruck in der Auffangröhre das Gleichgewicht zu halten.

Das Gas ist erst aufzufangen, wenn man annehmen kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Kolben und dem Kalkthurm ausgetrieben ist.

b) Aus Chlorammonium und Kalkhydrat. Glaskolben lassen sich nicht gut zum Erhitzen dieses Gemenges benutzen, weil sie zu leicht springen (auf dem Wasserbade erhält man nicht alles Ammoniak); viel sicherer geschieht die Ausführung dieser Darstellungsmethode in einem kupfernen oder eisernen Kolben, dessen Grösse sich ganz nach dem zu verfolgenden Zwecke richtet (Fig. 132 a. f. S.). Will man nur so viel Gas darstellen, um einige kleine Cylinder damit anfüllen zu können, so genügt eine etwa $^1/_2$ Liter fassende metallene Flasche, und die Hitze einer einfachen Gaslampe reicht aus, um die Zersetzung zu veranlassen. Man bringt etwa 30 bis 40 g Salmiak und ebenso viel trockenen, gelöschten Kalk in den Kolben, mischt durch einander und spritzt so viel Wasser dazu, dass durch Umrühren ein ganz dicker Brei gebildet wird. Als

Verschluss kann ein Kork dienen, der nur die Gasleitungsröhre trägt, welche das Ammoniak dem Kalkthurm zuführt, bevor es in die Quecksilberwanne tritt. Soll jedoch der Versuch gleichzeitig die Gewinnung des Salmiakgeistes im Grossen demonstriren, so wird man einen grösseren Kolben benutzen und ist auch genöthigt, in den Kork desselben eine

Fig. 132.



gebogene Sicherheitsröhre einzufügen, Fig 132. Dieselbe wird mit etwas concentrirtem Salmiakgeist oder wenig Quecksilber gefüllt und muss jedenfalls so hoch sein, dass ihr Inhalt durch den Wasserdruck in den Absorptionsgefässen nicht bis zum Ueberlaufen des Trichters heraufgedrückt wird.

Constanter Ammoniakentwickelungsapparat nach Kämmerer[1]). Die Flasche *C* des in Fig. 126, S. 185 abgebildeten Apparates wird mit etwa 1 ccm grossen Stückchen von trockenem Aetznatron gefüllt. In den Kugeltrichter *D* kommt eine mit etwas Natron versetzte gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat. Die Gasentwickelung ist von starker Erwärmung begleitet, sie geht sehr gut von statten und hört beim Schliessen des Hahnes sofort auf.

c) Auffangen des Gases. Dies geschieht entweder über Quecksilber in mit Quecksilber gefüllten Glascylindern und Stöpselgläsern oder indem man den nicht zu schwachen Gasstrom wie bei Wasserstoff durch eine vertical aufwärts gerichtete Röhre bis in den oberen Theil der umgedrehten, nur mit Luft erfüllten Flaschen leitet. Das specifisch leichtere Ammoniakgas drückt die Luft herab und verdrängt dieselbe bald voll-

[1]) Berl. Ber. 9, 1548.

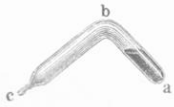
ständig. Dass dies in der That eingetreten ist, erkennt man mit Hülfe eines brennenden Spanes, der, an die Oeffnung der Flasche gehalten, durch das austretende Ammoniak ausgelöscht wird.

3. Flüssiges Ammoniak.

a) Darstellung durch Erhitzen von Chlorsilber-Ammoniak im zugeschmolzenen Glasrohre. Diese Methode, eine kleine Quantität flüssigen Ammoniaks zu erhalten, kann als die empfehlenswertheste bezeichnet werden. Gefälltes und vollständig getrocknetes Chlorsilber ist in eine 2 bis 3 cm weite Röhre zu füllen, welche hierauf ihrer ganzen Länge nach auf einem Tisch aufgeklopft wird, damit sich ein Canal über dem Chlorsilber bildet; dann leitet man durch Aetzkalk wohl getrocknetes Ammoniakgas, welches durch Erwärmen concentrirten Salmiakgeistes erhalten wird, etwa $^1/_4$ Stunde lang durch die Röhre und kühlt diese mit Eis oder kaltem Wasser ab [1]). Kann man sicher sein, dass das Chlorsilber völlig mit Ammoniak gesättigt ist, so bringt man es in eine einerseits zugeschmolzene knieförmige Röhre aus starkwandigem, aber leicht schmelzbarem Glas und schmilzt auch das andere Ende der Knieröhre in der Gebläseflamme dickwandig zu, Fig. 133. (Länge der ganzen Röhre 30 bis 40 cm, Weite 1,5 bis 2 cm. Zweckmässig ist es, den zu füllenden Schenkel länger als den anderen zu machen, da man dann mehr Chlorsilber einbringen kann.)

Zur Ausführung des Versuches taucht man den leeren Schenkel in eine Kältemischung aus gestossenem Eis und Kochsalz, und den Schenkel, welcher das Chlorsilberammoniak enthält, in ein auf etwa 150° [2]) erhitztes Oelbad. Nach einigen Augenblicken schon zeigt sich im leeren Schenkel flüssiges Ammoniak, welches bald die Röhre 3 bis 4 cm hoch erfüllt. Nimmt man nun die Knieröhre aus dem kalten und heissen Bade heraus und kühlt das Chlorsilber durch die Luft und dann durch kaltes Wasser ab, so beginnt das flüssige Ammoniak von selbst oder bei ganz geringem Erwärmen mit der Hand oder einer genäherten Flamme (Vorsicht!) stürmisch zu sieden und wird vom Chlorsilber wiederum absorbirt. Diese Resorption ist jedoch keine sehr rasche und erfolgt erst nach einiger Zeit vollständig.

Fig. 133.



[1]) Das Chlorsilber erhitzt sich ziemlich stark bei der Absorption des Gases.

[2]) In vielen Lehrbüchern finde ich angegeben, man solle die das Chlorsilberammoniak enthaltende Röhre im Wasserbade gelinde erwärmen, muss aber gestehen, dass es mir so durchaus nicht gelingen wollte, flüssiges Ammoniak zu erhalten. Beim stärkeren Erhitzen durch eine Flamme oder im Oelbade auf über 100° liegende Temperatur gelang der Versuch stets vollkommen zufriedenstellend. Da ich nunmehr auch eine Angabe von Niemann gefunden habe (Gmelin-Kraut's Handb. I, Abth. 2, S. 492), wonach eine Temperatur von 112 bis 119° nöthig ist, um das Chlorsilberammoniak zu zerlegen, so ist jene Angabe in den Lehrbüchern jedenfalls eine irrthümliche.

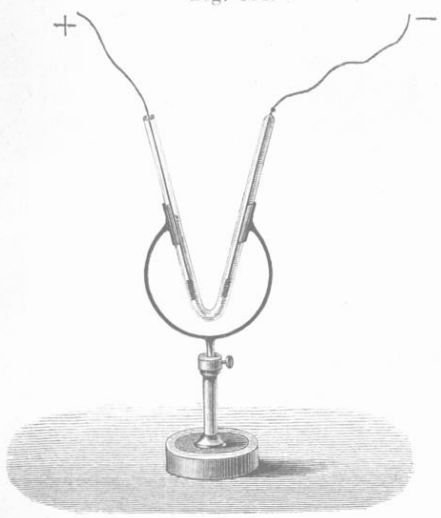
Selbstverständlich kann der Versuch mit der einmal gefüllten Röhre beliebig oft wiederholt werden, da sich das Chlorsilberammoniak ja stets von selbst regenerirt. Ferner mag darauf hingewiesen sein, dass man das Chlorsilber auch in der Verdichtungsröhre selbst mit Ammoniak sättigen kann, worauf dann die beiden noch offenen, aber zur Spitze ausgezogenen Röhrenenden zugeschmolzen werden.

4. Versuche über die Zusammensetzung des Ammoniakgases.

a) Elektrolyse concentrirter Ammoniaklösung. Zu diesem Versuche dient eine circa 30 bis 40 cm lange und 1,5 cm weite, V-förmig gebogene Glasröhre, deren einer Schenkel zugeschmolzen ist, aber einen unten mit Platinblech versehenen Platindraht luftdicht umschliesst. Der Apparat wird mit concentrirtem Salmiakgeist gefüllt, in welchem etwas Kochsalz aufgelöst wurde, um das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeit zu erhöhen. Die Füllung ist in der Art vorzunehmen, dass der geschlossene Röhrenschenkel völlig angefüllt wird, was leicht durch Umdrehen der Röhre, nachdem deren Oeffnung durch den Daumen verschlossen ist, erreicht werden kann. Man lässt so viel Flüssigkeit in der Röhre, dass der offene Schenkel nur bis zur Hälfte gefüllt ist und taucht in ihn eine an Platindraht befestigte Platinplatte bis zur Biegung der Röhre ein. (Fig. 134.)

Je näher diese Platte der im anderen Röhrenschenkel eingeschmolzenen Elektrode gegenübersteht, jedoch ohne dass die verschiedenen Gase sich mischen können, um so besser ist es, denn um so weniger wird der Strom geschwächt.

Fig. 134.



Zur Ausführung des Versuches verbindet man den Zinkpol einer nicht zu schwachen Batterie (3 bis 4 Bunsen'sche Elemente gewöhnlicher Grösse) mit der Platinplatte des offenen Röhrenschenkels, und die positive Elektrode (Kohlenpol) mit dem Platindraht des zugeschmolzenen Röhrenschenkels. In letzterem entwickelt sich ziemlich spärlich ein farbloses Gas, welches als Stickstoff erkannt werden kann, wenn sich eine hinreichende Menge desselben gesammelt hat. Da hierzu fast $^1/_4$ Stunde nöthig zu sein pflegt,

so erscheint es zweckmässig, den Versuch schon vor der Vorlesung zu beginnen und dann einfach fortzusetzen, wenn er das Thema der Betrachtung bilden soll. Ist genügend Gas vorhanden, so entfernt man die Leitungsdrähte und die Platinplatte des offenen Schenkels, füllt diesen völlig mit der kochsalzhaltigen Ammoniaklösung an und verschliesst ihn mit dem Daumen. Wird nun die V-Röhre umgedreht, so tritt alles im geschlossenen Schenkel angesammelte Gas in den offenen über und kann dann nach Wegnahme des Fingers durch Eintauchen einer an Draht befestigten brennenden Wachskerze, Fig. 135, als Stickstoff erkannt werden.

Fig. 135.

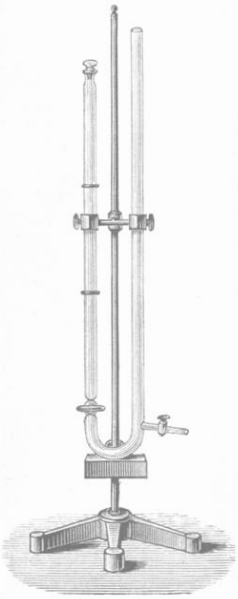
Hierauf wiederholt man den Versuch ganz in ähnlicher Weise, nur mit dem Unterschiede, dass jetzt die Drähte gewechselt und somit der Zinkpol der Batterie mit dem Platindraht des geschlossenen V-Röhrenschenkels in Verbindung gebracht wird. In ganz kurzer Zeit hat sich so viel Wasserstoff abgeschieden, dass dessen verbrennliche Natur constatirt werden kann, wobei wiederum das Auffüllen des offenen Schenkels nicht versäumt werden darf, weil sich sonst Knallgas bildet oder der Wasserstoff bei zu viel Luft nicht zur Entflammung gebracht werden kann. — Auch dieser Versuch kann bereits früher eingeleitet worden sein.

b) Volumetrische Zerlegung des Ammoniaks durch Chlor. (Nach A. W. Hofmann.) Die eine Oeffnung einer V-Röhre, Fig. 136 (a. f. S.) ist durch einen gut schliessenden, mit Vaseline bestrichenen Glasstopfen verschliessbar; der gleiche Röhrenschenkel trägt unten einen Glashahn (Absperrhahn), während der andere Schenkel an einer noch etwas tieferen Stelle mit einem durch Hahn verschliessbaren Abflussröhrchen versehen ist. Der Stöpsel muss öfter festgebunden werden und ist deshalb mit einer Einkerbung versehen.

Zunächst wird der durch zwei Kautschukringe in drei gleiche Volume abgetheilte Raum zwischen Stöpsel und Absperrhahn mit reinem Chlorgas gefüllt, welches man durch den offenen Schenkel der V-Röhre so lange einströmen lässt, bis das am anderen Ende entweichende, in Natronlauge geleitete Gas von dieser völlig verschluckt wird. Nun sperrt man das Chlor (3 Vol.) durch Aufsetzen des Stöpsels und Schliessen des Sperrhahnes ab, entfernt das Chlor aus dem übrigen Theile des Apparates durch wiederholtes Eingiessen von Wasser und Schütteln und füllt dann den Apparat bis an den Absperrhahn mit durch Lackmus dunkelblau gefärbter Ammoniaklösung. Dabei dreht man einmal den Apparat um und lässt eine zuvor unter dem Absperrhahn zurück-

gebliebene Luftblase entweichen. Hierauf wird, nachdem der Apparat sich wieder in normaler Stellung befindet, der Glasstöpsel einen Augenblick gelüftet, damit das Chlor sicher die Tension der Atmosphäre besitzt; dann lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Absperrhahnes etwa 10 ccm Ammoniaklösung (nicht mehr) zu dem Chlor eintreten. Nach Schluss des Absperrhahnes entfernt man das überschüssige Ammoniak durch das Ablaufröhrchen und schüttelt drei- bis viermal den Apparat, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Hierauf wird der offene Schenkel ganz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20 Vol.) gefüllt, die unter dem Absperrhahn sitzende Luft durch Umdrehen des Apparates entfernt und dann, bei normaler Stellung desselben, durch Oeffnen des Absperrhahnes die Säure in den geschlossenen Schenkel eingelassen. Nach erfolgter Neutralisation des Ammoniaks wird die Flüssigkeit roth. Man schüttelt ein wenig und stellt das Flüssigkeitsniveau in beiden Schenkeln gleich hoch. Das zurückbleibende Gas (Stickstoff) erfüllt dann $^1/_3$ des abgesperrten, zuvor von Chlor eingenommenen Volumens. An Stelle von 3 Vol. Chlor trat also 1 Vol. Stickstoff.

Fig. 136.



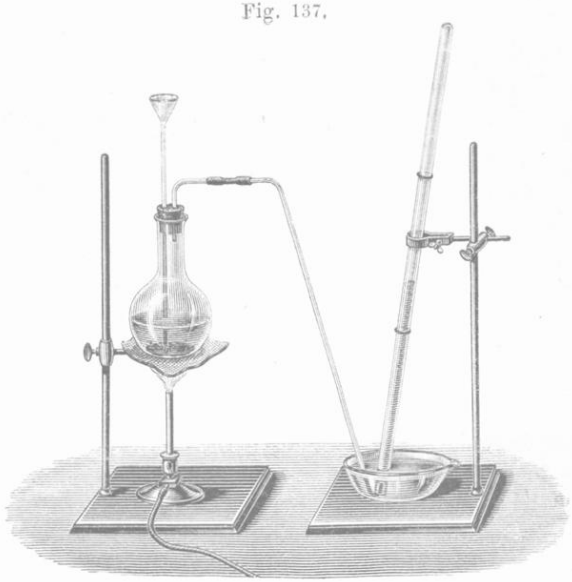
c) Einfacherer Versuch über die volumetrische Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor. Eine 1 bis 1,5 m lange und 1,5 bis 2 cm weite Glasröhre wird einerseits zugeschmolzen und dann durch Eingiessen von Wasser in drei gleiche Theile getheilt, welche durch übergeschobene Kautschukringe (schmale Schlauchabschnitte) bezeichnet werden. Das Eintheilen der Röhre geschieht in der Weise, dass man sie völlig mit Wasser füllt und dasselbe in einen graduirten Cylinder ausgiesst, an welchem die Menge abzulesen ist. Der dritte Theil des abgelesenen Wasserquantums wird nun in die Röhre zurückgegeben und das Niveau durch den Kautschukring markirt. Dann giesst man das zweite Drittel Wasser nach und markirt seinen Stand.

Zur Ausführung des Versuches entwickelt man reines Chlorgas und lässt dasselbe so lange durch eine eingeschaltete Abzugsröhre weggehen, bis man annehmen kann, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Dann füllt man die Röhre mit gesättigter Kochsalzlösung, welche etwa die Temperatur der Umgebung haben muss, verchliesst ihre Oeffnung

mit dem Daumen, kehrt die Röhre um und sperrt sie in einer gleichfalls mit Kochsalzlösung gefüllten Schale ab. Hierauf leitet man das Chlorgas in die Röhre und lässt sie noch einige Augenblicke über der Gasentwickelungsröhre stehen, bis das aufgefangene Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und das Salzwasser sich möglichst an der Glaswand herabgezogen hat. Mittlerweile ist eine etwa 2 bis 3 cm hohe Schicht Quecksilber in ein nicht zu enges Becherglas zu giessen und auf das Quecksilber eine 5 bis 6 cm hohe Schicht concentrirtester Ammoniaklösung.

Die völlig mit Chlor gefüllte Röhre verschliesst man nun unter dem Salzwasser fest mit dem Daumen, überträgt sie in den Salmiakgeist des Becherglases und taucht ihr unteres Ende dann tiefer in das Quecksilber,

Fig. 137.



so dass jetzt eine 5 bis 6 cm hohe Säule von wässerigem Ammoniak durch das Quecksilber in der Röhre abgesperrt ist.

Alsbald beginnt die Absorption des Chlors, und Stickstoff tritt an seine Stelle unter lebhaftem Aufschäumen und Bildung weisser Salmiaknebel. Um die Reaction zu beschleunigen, erwärmt man die Stelle der Röhre, wo sich der Salmiakgeist befindet, von aussen gelinde durch eine Gaslampe. Auch Hin- und Herschütteln der Röhre befördert den Process. Derselbe ist zu Ende, wenn die grüne Farbe des Chlors verschwunden ist und keine Absorption mehr eintritt. Um ganz sicher zu sein, verschliesst man die Oeffnung der Röhre nochmals fest mit dem Finger und schüttelt sie tüchtig. Dann überträgt man sie in einen genügend hohen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kropfcylinder, dessen Inhalt auch

Zimmertemperatur angenommen haben muss, und taucht die Röhre so tief als möglich in den Cylinder, zieht sie empor, verschliesst die Oeffnung unter der Flüssigkeit mit dem Finger und schüttelt kräftig das eingeschlossene Gasvolumen mit der in der Röhre enthaltenen Säure. Hierdurch werden alle Ammoniakdämpfe in eine nichtflüchtige, sich in Wasser lösende Verbindung (Ammoniumsulfat) überführt. Wird jetzt die Röhre wieder in den Cylinder gebracht und so tief herabgeschoben, dass die Flüssigkeit aussen und innen gleich hoch steht, so wird das vorhandene Stickgas genau $^1/_3$ des ganzen Röhreninhaltes einnehmen.

Statt die Röhre vorher in drei gleiche Theile zu theilen, kann man auch, wie bei dem vorhergehenden Versuche, die Messung erst nach beendetem Experiment mit Hülfe des Maassstabes ausführen.

An Stelle von 3 Vol. Chlor tritt also 1 Vol. Stickstoff; da aber Chlor durch ein gleiches Volumen Wasserstoff gebunden wird, so müssen 3 Vol. Wasserstoff mit dem zurückgebliebenen Volumen Stickstoff zum Ammoniak vereinigt gewesen sein.

Volumverhältniss des Ammoniaks zu dem in ihm enthaltenen Stickstoff. Der Apparat Fig. 136, S. 200 erlaubt auch, zu beweisen, dass je 2 Vol. NH_3 1 Vol. freien Stickstoff bei der Zerlegung entwickeln.

Zur Ausführung des Versuches füllt man nach A. W. Hofmann[1]) den durch den Absperrhahn abschliessbaren Raum mit reinem, trockenem Ammoniak, indem man bei geöffnetem Absperrhahn das Gas vom offenen Schenkel aus durch den ganzen Apparat strömen lässt, bis die Luft ausgetrieben ist. Dann setzt man bei fortdauerndem Strom den Stopfen auf, öffnet den anderen Schenkel und schliesst dann erst den Absperrhahn. Aus dem offenen Schenkel sammt der Röhrenbiegung wird hierauf durch mehrmaliges Ausspülen mit Wasser das Ammoniak entfernt, worauf man den Schenkel ganz mit einer frisch bereiteten Lösung von 20 ccm Brom in 300 ccm 10 procentiger Natronlauge füllt und durch Umkehren des Apparates die Luftblase unter dem Absperrhahn entfernt. Nun wird bei normaler Stellung des Apparates dieser Hahn geöffnet, so dass Bromlösung zu dem Ammoniak fliesst. Nach Schluss des Absperrhahnes ist der Apparat zu schütteln, dann der Hahn zu öffnen und das Niveau in beiden Röhrenschenkeln gleich zu stellen. Der abgeschiedene Stickstoff nimmt die Hälfte des zuvor von Ammoniak erfüllten Raumes ein.

d) Verdichtungsverhältnisse der Bestandtheile im Ammoniakgas. Elektrolyse des Ammoniakgases. Die vorhergehenden Versuche lassen noch im Unklaren, ob und welche Volumänderung bei der Vereinigung des Stickstoffs und Wasserstoffs zu Ammoniak eintritt. Durch directe Synthese kann dies nicht ermittelt werden, weil kein Weg bekannt ist, um die im Volumverhältnisse 1 : 3 gemischten Gase zu ver-

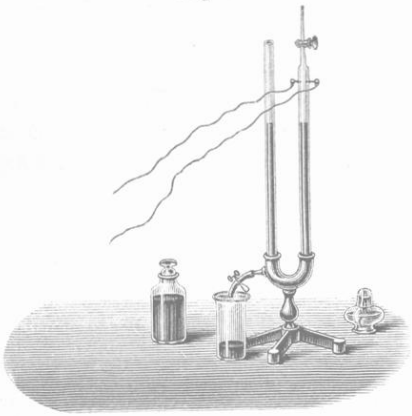
[1]) Berl. Ber. 15, 2666.

einigen, dagegen liefert die Analyse resp. Elektrolyse des fertigen Ammoniakgases jenes Gasgemenge und es ist nur festzustellen, welches das Verhältniss des angewandten Ammoniakvolumens zu dem der daraus abgeschiedenen Elementargase ist.

Zu diesem Zwecke wird die etwa 60 cm lange und 1,5 cm weite U-Röhre, Fig. 138, bei geöffnetem, oberem Glashahn (völlig bis zum Hahn) mit Quecksilber gefüllt. Nachdem der Hahn geschlossen ist, lässt man durch das seitliche, mit Kautschukschlauch und Quetschhahn (oder auch Glashahn) versehene Ansatzrohr möglichst viel Quecksilber ausfliessen, damit der zu überwindende Quecksilberdruck nicht zu gross wird.

Nun entwickelt man Ammoniakgas durch gelindes Erwärmen von concentrirter Ammoniakflüssigkeit in einem mit fest sitzendem Kork (der des starken Quecksilberdruckes halber keine Sicherheits- oder Trichterröhre trägt) versehenen Kolben, lässt das Gas durch einen mit gebranntem Kalk gefüllten Trockenthurm streichen und führt es dann mit Hülfe eines langen Kautschukschlauches in eine etwa 40 cm lange Glasröhre, welche unten etwas gebogen ist und daselbst ein etwa 6 bis 8 cm langes Stück Kautschukschlauch trägt. Die Röhrenbiegung muss so beschaffen und der Schlauch so gewählt sein, dass sich letzterer, wenn die Gasleitungsröhre in den offenen Schenkel der U-Röhre eingeführt wird, dermaassen durch das Quecksilber in der Biegung der U-Röhre hinüberschiebt, dass das austretende Ammoniakgas in den geschlossenen Schenkel der U-Röhre tritt. Es muss unter allen Umständen bei Zeiten geprüft werden, ob dies wirklich der Fall ist.

Fig. 138.



Soll das Ammoniakgas in die U-Röhre gefüllt werden, so muss man zuerst sicher sein, dass es luftfrei ist; daher lässt man das Gas zunächst einige Zeit in die Luft gehen, indem man das Schlauchende der Gasleitungsröhre ein wenig in das Quecksilber des offenen Schenkels eintaucht, so dass keine Luft von aussen in die Leitungsröhre treten kann. Erst dann führt man letztere so tief nach der Biegung zu herab, dass das Ammoniakgas in den jenseitigen Röhrenschenkel gelangt. Nicht mehr als 8 bis 10 cm Länge des geschlossenen Schenkels lässt man sich mit Gas erfüllen, weil sonst die Elektrolyse zu lange Zeit beansprucht, und zieht dann rasch die Gasleitungsröhre wieder heraus.

Um das abgesperrte Gasvolumen unter den Atmosphärendruck zu bringen, giesst man so viel Quecksilber in den offenen Röhrenschenkel, dass

dasselbe in beiden Schenkeln auf gleicher Höhe steht, und bezeichnet den vom Ammoniakgas eingenommenen Raum durch einen übergestreiften Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt).

Soweit kann der Versuch vor der Vorlesung hergerichtet werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse verbindet man die Oesen der in den geschlossenen Schenkel der U-Röhre eingeschmolzenen Platindrähte mit einem kräftigen Inductionsapparat und lässt dessen Funken 10 Minuten lang in dem Ammoniakgas überspringen. Alsbald nimmt das abgesperrte Gas langsam an Volumen zu, bis es constant erscheint.

Nun unterbricht man den Strom und lässt so viel Quecksilber aus dem offenen Schenkel durch das seitliche Ansatzrohr ausfliessen, dass das Niveau in beiden Röhrenschenkeln gleich hoch steht. Ist die Elektrolyse vollendet, so wird das erhaltene Gasgemenge aus Stickstoff und Wasserstoff jetzt den doppelten Raum des angewandten Ammoniaks einnehmen.

Dass das Gasgemenge freien Wasserstoff enthält, lässt sich dadurch nachweisen, dass man den offenen Schenkel fast ganz mit Quecksilber auffüllt und das bei langsamem Oeffnen des oberen Glashahnes aus dem geschlossenen Schenkel austretende Gasgemenge durch eine Flamme entzündet [1]).

Aus diesem Versuche ergiebt sich, dass das Gasgemenge von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff den doppelten Raum einnimmt, als deren chemische Verbindung: das Ammoniak.

5. Versuche über Eigenschaften und Zersetzungen des Ammoniaks.

a) Alkalische Reaction. Ein in den Gasstrom gehaltener Streifen rothen Lackmuspapiers wird sofort gebläut, gelbes Curcumapapier gebräunt, und ein mit Veilchen-, Rothrüben- oder Kohlsaft violett gefärbtes Papier nimmt eine schön grüne Farbe an.

Diese Farbenänderung zeigt sich auch schon, wenn man die Reagenzpapiere an die Mündung einer Salmiakgeist enthaltenden Flasche bringt.

Der Flüchtigkeit des Ammoniaks wegen nimmt das an der Luft liegende veränderte Reagenzpapier bald wieder seine ursprüngliche Farbe an.

Ursprünglich rothes Lackmuspapier, welches trocken über eine Salmiakgeist enthaltende Flasche gebracht und hierdurch blau geworden war, nimmt beim Daraufblasen sofort wieder eine röthliche Farbe an.

b) Löslichkeit in Wasser.

α) Mit Ammoniakgas gefüllte Stöpselgläser werden unter Wasser geöffnet; sofort stürzt dasselbe in jene hinein und füllt sie vollständig an.

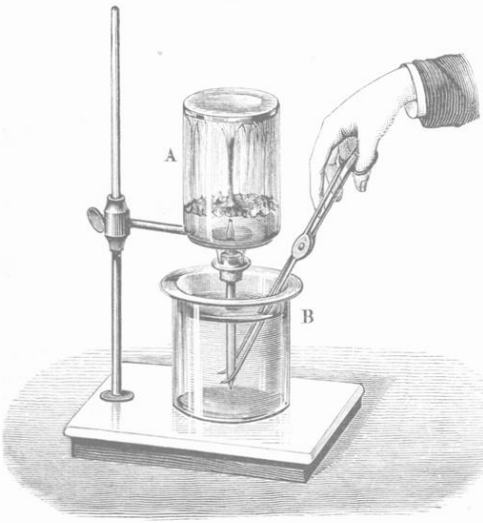
[1]) Ammoniakgas würde in diesem Falle nicht von selbst fortbrennen, sondern nur, wenn es durch eine Flamme strömt.

β) In einen über Quecksilber mit luftfreiem Ammoniak gefüllten Glascylinder, welcher noch in der Quecksilberwanne eingetaucht blieb, lässt man etwas Wasser aus einer Hakenpipette eintreten, indem man ihr gebogenes Ende im Quecksilber unter den Cylinder bringt und mit dem Munde das Wasser herausbläst. Augenblicklich wird das Gas absorbirt und der Luftdruck treibt das Quecksilber bis an die Kuppe des Cylinders herauf.

γ) Ein etwa 3 cm weites Glasrohr von einem Meter Länge, welches an einem Ende zugeschmolzen oder zur starkwandigen Kugel aufgeblasen ist, wird in der Weise mit durch Aetzkalk getrocknetem Ammoniakgas gefüllt, dass man letzteres durch eine verticale Glasröhre aufwärts bis zum Boden des mit der Oeffnung nach unten stehenden weiten Rohres in dieses einströmen lässt. Das leichte Ammoniakgas drückt die Luft unten heraus und füllt so die Röhre an. Erlischt ein brennender Span, wenn man ihn in die untere Oeffnung der weiten Röhre bringt, so zieht man langsam die Gaszuführungsröhre heraus und verschliesst das weite Rohr mit einem Kautschukstopfen. So vorgerichtet, kann die Röhre bis zur Vorlesung aufbewahrt werden.

Zur Ausführung des Versuches öffnet man das mit Gas gefüllte Rohr unter Wasser, welches mit gerötheter Lackmustinctur, Indigo-, Fuchsin- etc. Lösung nach Belieben gefärbt und dadurch deutlich sichtbar gemacht werden kann. Das Wasser schiesst augenblicklich in der Röhre empor und füllt sie fast völlig an. Im Falle die Glaswand nur dünn ist, so könnte es sich ereignen, dass die Kugel durch den Stoss zertrümmert wird.

Fig. 139.



δ) Apparat Fig. 139 besteht aus einer trockenen, 2 bis 3 Liter fassenden Glasflasche, welche in ähnlicher Weise wie beim vorigen Versuche mit Ammoniakgas gefüllt wird. Erlischt ein an die nach unten gerichtete Mündung der Flasche gehaltener brennender Span, so zieht man langsam das Gaszuleitungsrohr nach abwärts heraus und verschliesst die Flasche sofort — ohne sie umzukehren — mit einem Kautschukstopfen, dessen Bohrung eine etwa 8 mm weite Röhre trägt, die innerhalb der Flasche zu

einer 2 mm weiten offenen Spitze ausgezogen ist, an ihrem äusseren Ende aber eine zugeschmolzene Spitze besitzt.

Zur Ausführung des Versuches (die Herrichtung und Füllung der Flasche kann vor der Vorlesung geschehen) hängt man die Flasche verkehrt auf, und stellt, wie die Abbildung zeigt, ein mit Wasser gefülltes Gefäss unter, so dass das untere Ende der Röhre fast bis auf den Boden desselben reicht.

Dem Wasser kann man so viel, durch einige Tropfen einer Säure geröthete Lackmustinctur zufügen, dass die Färbung deutlich erkennbar ist. Hierauf wird die zugeschmolzene Spitze der Röhre unter Wasser mit einer Zange abgebrochen. Anfangs steigt das Wasser langsam in der noch mit Luft gefüllten Röhre in die Höhe, bis es zum Ueberlaufen kommt, dann aber stürzt es in kräftigem Strahl, eine blaue Fontaine bildend, in die Flasche hinein.

Sollte das Aufsteigen des Wassers anfangs zu lange auf sich warten lassen, so treibe man einige Gasblasen durch Bespülen der Flasche mit einer Gasflamme heraus und bewirke die Zusammenziehung des Gases, wenn nöthig, durch Abkühlung der Flasche mit Hülfe einiger Tropfen Aether, mit welchem man sie benetzt.

Anstatt die Glasröhre an ihrem äusseren Ende zuzuschmelzen und dann abzubrechen, kann man sie auch gerade abschneiden und mit einem Kautschukschlauch versehen, welcher durch ein Glasstäbchen oder einen Quetschhahn völlig geschlossen ist.

Unter Wasser ist der Quetschhahn oder der Glasstab alsdann einfach wegzunehmen.

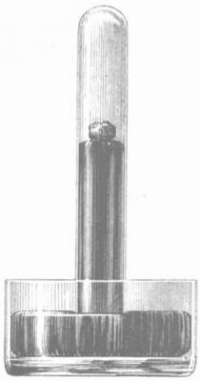
ε) Darstellung von Salmiakgeist. In einer metallenen Flasche entwickelt man in der S. 196 angegebenen Weise aus Salmiak und gelöschtem Kalk Ammoniakgas, welches zunächst durch eine ganz wenig Salmiakgeist enthaltende dreihalsige Waschflasche geleitet wird, um übergerissenen Kalk abzusetzen, und dann in eine mit kaltem, destillirtem Wasser gefüllte Flasche tritt. Ist erst einmal die Luft aus dem Apparate ausgetrieben, so werden die in das Wasser eintretenden Gasblasen augenblicklich absorbirt und es gelangt keine einzige bis an die Oberfläche desselben. Statt nur die eine Flasche anzuwenden, kann es als zur Demonstration dienlicher erscheinen, mehrere dreihalsige Flaschen als Woulf'schen Flaschenapparat (s. Fig. 128 auf S. 188) zu combiniren.

ζ) Schmelzen von Eis in Ammoniak. In einem fast vollständig mit Ammoniakgas gefüllten und über Quecksilber abgesperrten Glascylinder, Fig. 140, lässt man ein Stückchen Eis aufsteigen, dasselbe schmilzt alsbald unter Absorption des Ammoniakgases, weshalb das Quecksilber in kurzer Zeit den ganzen Cylinder angefüllt haben wird.

c) Absorption des Ammoniaks durch Holzkohle. Dieser Versuch ist ähnlich dem vorhergehenden auszuführen, nur lässt man statt des Eises ein Stück frisch ausgeglühter Holzkohle in den Cylinder auf-

steigen. Das Ausglühen geschieht am raschesten im Gasgebläse, man darf aber die Kohle nicht an der Luft erkalten lassen, wenn sie noch ihre stärkste Absorptionskraft besitzen soll, sondern muss sie in dem Quecksilber der Wanne ablöschen, worauf man sie direct in den Ammoniakcylinder gelangen lässt.

Fig. 140.



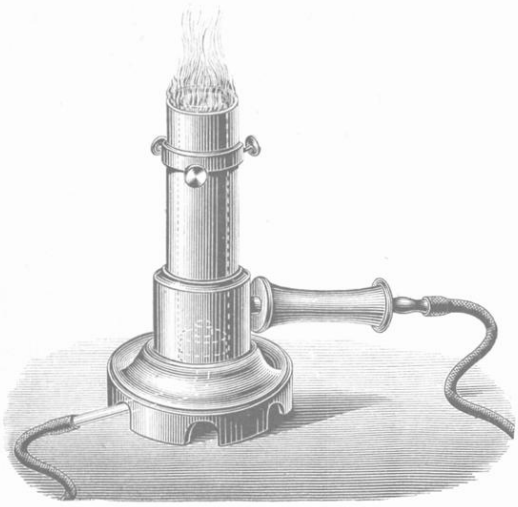
d) Auslöschen einer brennenden Kerze im Ammoniakgas. Ein Glascylinder wird dadurch mit Ammoniak gefüllt, dass man ihn mit der Mündung nach unten über eine verticale Glasröhre stülpt, aus welcher jenes Gas ausströmt. Die Röhre muss bis zum Boden des Cylinders reichen. Kann man annehmen, dass letzterer gefüllt ist, so hebt man ihn langsam in die Höhe und führt eine brennende Kerze in den Cylinder ein, ohne denselben umzudrehen. Sofort erlischt die Kerze.

e) Brennbarkeit des Ammoniakgases.

α) In atmosphärischer Luft. Da die bei der Verbrennung des Ammoniaks frei werdende Wärme nicht hinreicht, das nachströmende Gas auf seine Entzündungstemperatur zu erhitzen, so brennt ein Strom Ammoniakgas, welcher aus einer Röhre in eine Flamme tritt, nur ganz in der Nähe derselben, ist aber nicht im Stande, allein fortzubrennen.

Um dennoch eine charakteristische Ammoniakflamme zu erhalten, verschliesst man die untere, zum Luftzutritt bestimmte, kreisrunde Oeffnung einer Argand'schen Lampe oder einer Kochgaslampe, Fig. 141, mit einem Kork, der eine gebogene Glasröhre trägt, welche mit einem Ammoniakgas liefernden Apparate in Verbindung gesetzt wird. Man zündet die Leuchtgasflamme an, schraubt sie aber so klein als möglich, so dass nur ein ganz schwacher, kaum sichtbarer Flammenring gebildet wird. Sobald jetzt Ammoniakgas in den inneren Hohlraum eintritt, entsteht eine je

Fig. 141.



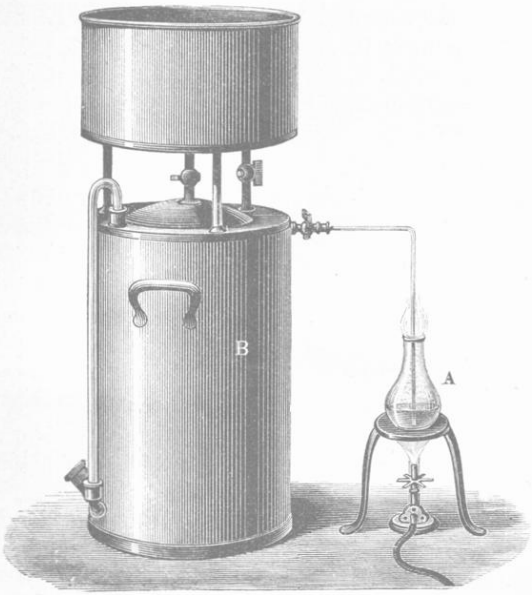
nach der Stärke des Stromes 5 bis 10 cm hohe, grünlichgelbe, continuirlich fortbrennende Flamme.

β) In reinem Sauerstoffgas. Man führt eine unten zur aufwärts gebogenen Spitze ausgezogene Glasröhre (wie bei Verbrennung von Wasserstoff in Chlor, s. d.), aus welcher Ammoniakgas in schwachem Strome austritt, in einen mit Sauerstoff gefüllten Cylinder und nähert der Oeffnung des letzteren im Augenblicke der Einführung der Glasröhre eine Flamme. Das Ammoniakgas entzündet sich und brennt beim tiefen Eintauchen der Röhre in den Cylinder mit gelber Flamme längere Zeit fort.

Findet das Ausströmen des Ammoniaks zu heftig statt, so erlischt es, und es ist deshalb, um einen gleichmässigen schwachen Strom des Gases zu erhalten, in einiger Entfernung unter dem Salmiakgeist enthaltenden Kolben eine ganz kleine, leuchtende Gasflamme anzubringen und die Stärke des Stromes vorher dadurch zu prüfen, dass man ihn in eine Gasflamme treten lässt, welche nur wenig zur Seite geblasen werden darf.

γ) Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak. In einem grossen und weithalsigen Kolben wird concentrirter Salmiakgeist zum gelinden Sieden erhitzt. Eine Glasröhre, aus deren nach oben gebogener Spitze ein feiner Strahl Sauerstoffgas austritt, taucht man dann ein wenig in den Hals des Kolbens ein und nähert dessen Mündung eine Flamme. Das ausströmende Sauerstoffgas entzündet sich und brennt mit grünlichgelber Flamme weiter, wenn man die Röhre tiefer in den Kolben hinablässt.

Fig. 142.



δ) Verbrennung eines Gemisches aus Ammoniak und Sauerstoff. Ein etwa $^1/_2$ Liter fassendes conisches, weithalsiges Kölbchen wird bis circa 4 cm vom Rande mit concentrirtem Salmiakgeist gefüllt und über dem Drahtnetze zum gelinden Sieden erhitzt. Dann

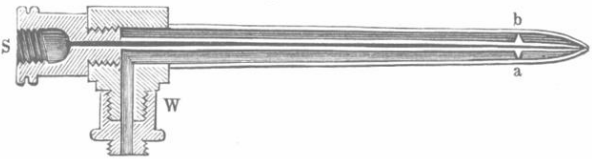
führt man durch eine verticale Glasröhre einen ziemlich raschen Strom Sauerstoffgas in die Flüssigkeit ein und nähert der Kolbenmündung eine Flamme. Das Gasgemisch entzündet sich und brennt ruhig weiter, wenn der Sauerstoffzutritt im richtigen Verhältnisse zur Ammoniakentwickelung steht. In der Regel wird zu starkes Erhitzen der Ammoniakflüssigkeit die Ursache des Erlöschens der Flamme sein. Ist dagegen der Sauerstoffstrom allzu stürmisch, so finden oft innerhalb der Flüssigkeit explosionsartige Verbrennungserscheinungen statt, die aber nur dann eine Zertrümmerung des Kölbchens zur Folge haben könnten, wenn dasselbe nur wenig mit Salmiakgeist gefüllt und somit ein grösserer Raum für die Bildung explosiblen Gasgemenges vorhanden wäre.

ε) Auch mit Hülfe des Daniell'schen Hahnes, Fig. 143, lässt sich Ammoniakgas leicht verbrennen, wenn man es statt des Wasserstoffes bei *W* einströmen lässt und den Zutritt des Sauerstoffes gehörig regulirt. Der Ammoniakgasstrom darf auch in diesem Falle kein sehr kräftiger sein, denn sonst brennt derselbe nach Entfernung der entzündenden Flamme nicht fort.

f) Oxydation des Ammoniaks zu Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

α) Aus einem Gasometer wird atmosphärische Luft (nicht reines Sauerstoffgas) in einen mit Salmiakgeist gefüllten Kolben geleitet, doch darf die Zuleitungsröhre nicht in die Flüssigkeit tauchen; die

Fig. 143.



Luft tritt von da mit wenig Ammoniakgas beladen in eine etwa 50 cm lange und 1 bis 2 cm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase, in welcher der Gasstrom zunächst mit einem Röllchen rothen Lackmuspapiers, dann mit einem 4 bis 5 cm langen Bündel bereits ziemlich stark erhitzten platinirten Asbests[1]) zusammentrifft und schliesslich nach dem Passiren eines Streifens blauen Lackmuspapiers in einen trockenen Kolben gelangt, Fig. 144 (a. f. S.).

Das Gemenge aus Luft und Ammoniak bewirkt zunächst Bläuung des rothen Papierstreifens, wodurch sich die Gegenwart noch unveränderten Ammoniaks documentirt; nach dem Passiren des plötzlich von selbst sehr stark erglühenden platinirten Asbests, der hier statt gewöhnlichen Platinschwamms fungirt, ist aber eine Umsetzung eingetreten und es sind braungelbe Dämpfe von Salpetrigsäure-Anhydrid entstanden,

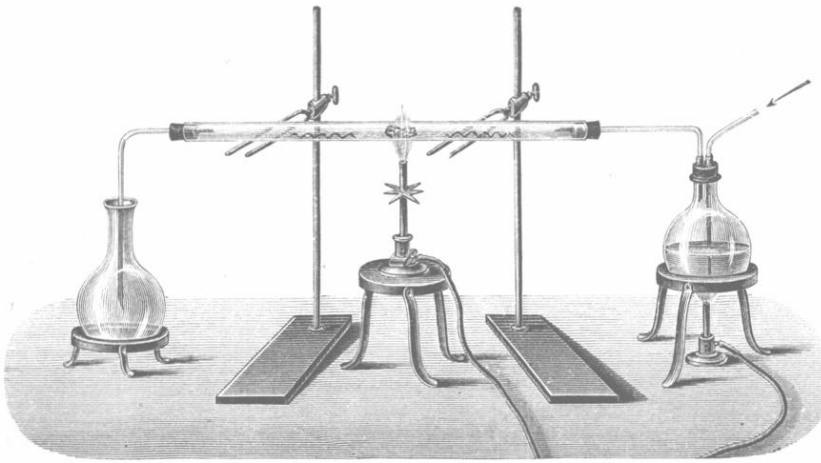
[1]) Die Bereitung desselben siehe bei Platin.

welche das weiter stromabwärts befindliche blaue Papier stark röthen und sich in dem vorgelegten Glaskolben ansammeln.

Herrscht das Ammoniak in dem Gasstrome vor, was leicht durch Herabschieben der die Luft zuführenden Röhre bis in die Ammoniakflüssigkeit und schwaches Erhitzen der letzteren bewirkt werden kann, so vereinigt sich das Salpetrigsäure-Anhydrid mit überschüssigem Ammoniak alsbald zu salpetrigsaurem Ammonium, welches (nebst gleichzeitig gebildetem salpetersaurem Ammonium) als ein festes Salz die Bildung eines dichten weissen Rauches verursacht und sich ein wenig jenseits des Asbests theilweise als ein festes Sublimat in der Röhre anlegt.

Sobald der platinirte Asbest einmal seiner ganzen Masse hindurch erglüht ist, kann die Gaslampe entfernt werden, denn nun vollzieht sich

Fig. 144.



die Reaction ganz von selbst, so lange noch Luft und Ammoniak vorhanden sind.

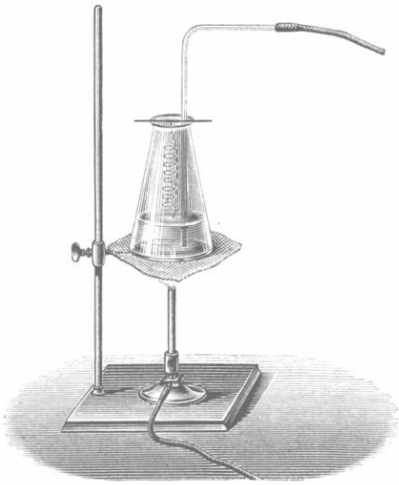
β) In einem kleinen Becherglase oder einem weithalsigen conischen Kölbchen wird etwas concentrirter Salmiakgeist zum schwachen Aufperlen erwärmt und hierauf eine Glasröhre, aus welcher Sauerstoffgas ausströmt, in die Flüssigkeit eingetaucht, Fig. 145.

Nun hängt man eine Spirale von nicht zu dickem (etwa $^1/_2$ mm) Platindraht, den man in einer Flamme erhitzt hatte, in den oberen Theil des Gefässes, worauf alsbald das Platin erglüht und sich dichte, weisse Nebel von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammonium bilden. Ist die Ammoniakentwickelung schwach und auch der Sauerstoffstrom nicht zu kräftig, so füllt sich das Gefäss mit rothbraunen Dämpfen.

Bei etwas lebhafterer Gasentwickelung bildet sich bald ein explosibles Gemenge von Ammoniak mit Sauerstoff, welches vom stets fortglühenden Platindraht plötzlich verpufft wird. Hat sich wieder ein sol-

ches Gasgemenge von passender Zusammensetzung gebildet, und ist die Drahtspirale wieder von Neuem glühend geworden, so findet eine zweite, später eine dritte u. s. w. von schwachem Knall begleitete, ungefährliche Verpuffung statt.

Fig. 145.



Man beachte, dass die Spirale zu glühen aufhört, wenn (bei gelindem Sieden des Salmiakgeistes) der Sauerstoffzutritt zu gering ist; dass sich Nebel bilden, wenn das Ammoniak bei stets glühender Spirale vorherrscht, und dass die rothbraunen Dämpfe vorzugsweise bei schwacher Ammoniakentwickelung zu beobachten sind. Die Explosionen treten in regelmässigen Zwischenpausen ein, sobald der Sauerstoffstrom ein etwas rascherer ist.

Dass sich mit diesem Apparate auch die Versuche über Verbrennung des Sauerstoffs im Ammoniakgas und Entzündung des mit Sauerstoff gemischten Ammoniaks bei etwas geänderten Versuchsdispositionen anstellen lassen, bedarf wohl kaum eines Hinweises.

γ) Bildung von Ammoniumnitrit bei Verbrennung von Ammoniakgas. Ueber die gelbe Flamme, mit welcher Ammoniak aus der Argand- oder Kochgaslampe bei ganz geringem Leuchtgaszufluss verbrennt (s. Fig. 141, S. 207), halte man ein grosses, innen mit wenig Wasser benetztes Becherglas oder einen eben solchen weithalsigen Kolben und lasse einige Augenblicke die Verbrennungsgase in das Gefäss eintreten. Mit etwas destillirtem Wasser spült man dann die innere Wand desselben ab und zeigt die Reaction auf salpetrige Säure durch Zufügen von nicht zu wenig verdünnter Schwefelsäure und jodkaliumhaltiger Stärkekleisterlösung. Tiefblaue Färbung erfolgt momentan.

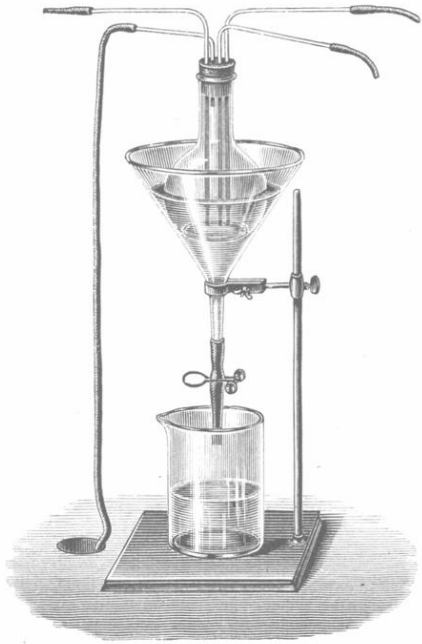
Da bei Verbrennung stickstofffreier Gase, z. B. Wasserstoff, in atmosphärischer Luft gleichfalls salpetrige Säure gebildet wird, so könnte es fraglich erscheinen, ob die durch die Ammoniakflamme gebildete Säure durch Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks oder der Luft entstand. Die viel reichlichere Nitritbildung bei der Ammoniakflamme zeigt, dass der in ihr enthaltene Stickstoff Theil an der Oxydation nimmt; auch könnte man die Verbrennung des Ammoniaks in einem mit reinem Sauerstoff gefüllten Kolben anstellen und so den Stickstoff der Luft ausschliessen.

δ) Bildung von festem Ammoniumnitrit beim Zusammentreffen von Ammoniak, Stickoxyd und Sauerstoffgas. Ein

grosser, mehrere Liter fassender Kolben, Fig. 146, ruht auf einem Glastrichter und kann durch auffliessendes Wasser kalt gehalten werden.

Der Kolben ist mit einem Kork geschlossen, welcher von vier weiten Glasröhren durchbohrt ist; die eine dieser Röhren steht mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung, die zweite führt zu einem Kolben, in welchem durch gelindes Erwärmen von concentrirtem Salmiakgeist Ammoniakgas entwickelt wird; die dritte Röhre gestattet dem Stickoxydgas den Eintritt, welches aus Kupferspänen und Salpetersäure in einem Kolben dargestellt wird. Bequemer führt man alle drei Gase aus constanten Entwickelungsapparaten zu. Die erwähnten drei Zuleitungsröhren reichen bis in den unteren Theil des grossen Kolbens; die vierte Röhre endigt dagegen dicht unter dem Korke und hat den Zweck, die überschüssigen Gase durch einen Kautschukschlauch dem Abzuge zuzuleiten.

Fig. 146.



Zur Ausführung des Versuches leitet man Stickoxydgas, Ammoniak und dann Sauerstoffgas in nicht zu raschen Strömen in den Ballon, wobei sofort rothgelbe und dann dichte weisse Dämpfe entstehen, welche sich bei gehöriger Abkühlung des Ballons durch auffliessendes Wasser als festes, krystallinisches Ammoniumnitrit (salpetrigsaures Ammonium) an die Glaswand anlegen.

Der Versuch selbst, wenn richtig vorbereitet, bedarf kaum zwei Minuten zu seiner Ausführung und eignet sich sogar zur Gewinnung etwas grösserer Mengen des interessanten Productes.

Zersetzung des Ammoniaks durch Metalle und Metalloxyde siehe bei den resp. Metallverbindungen.

Ammonium resp. Ammoniumsalze siehe unter Alkalimetalle.

Chlor.

§. 1.

Gewinnung des Chlors.

1. Aus Braunstein und Salzsäure.

In einen 1 bis 2 Liter fassenden Kolben bringt man eine etwa 3 bis 4 cm hohe Schicht haselnussgrosser Braunsteinstückchen mit der gehörigen Vorsicht, dass das Glas durch das Herabfallen der Steinchen keine Sprünge erhält. Trotz aller Behutsamkeit wird dies doch manchmal der Fall sein, und ich fand es darum zweckmässig, die Flasche ganz mit Wasser zu füllen, möglichst wagerecht umzulegen und den Braunstein durch eine Papierrolle hereinzuschieben. Das Wasser bricht die Stärke des Stosses und lässt sich dann leicht wieder ausgiessen, ohne dass der Braunstein im Kolben herumkollert; durch eine schraubenförmige Drehung des Kolbenhalses richtet man das Gefäss wieder auf, wobei gleichzeitig die Braunsteinstücke auf den Boden des Kolbens herabgleiten.

Der so gefüllte Kolben wird nun mit gerader, bis fast zu seinem Boden reichender oder kurzer doppelt gebogener Trichterröhre und einem Gasleitungsrohr mit Hülfe eines gut passenden Stopfens aus Kautschuk versehen. (Fig. 147 a. f. S.) Die Gasleitungsröhre führt das Chlor entweder direct zur Benutzung oder in eine mit ganz wenig Wasser gefüllte dreihalsige Waschflasche, wo es von mitgerissener oder abdunstender Salzsäure befreit wird.

Soll Chlorgas entwickelt werden, so giesst man durch die Trichterröhre so viel rohe concentrirte Salzsäure, dass der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt ist und erwärmt denselben auf einem Drahtnetze über der Gaslampe.

Zunächst färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun in Folge der Bildung von Mangansuperchlorid, welches alsdann in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt.

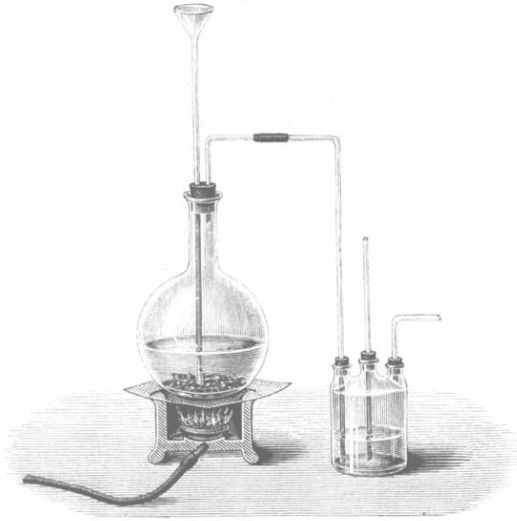
Da das Ausströmen von Chlor in die Zimmerluft äusserst unangenehm und gesundheitsschädlich ist, so sind die S. 210 u. f. angegebenen Vor-

richtungen von grösster Zweckmässigkeit. Als Absorptionsmittel eignet sich befeuchteter und mit Holzkohlenstücken vermengter Kalk oder mässig concentrirte Natronlauge.

2. Aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure.

Der zu benutzende Apparat ist der nämliche wie oben. In den Kolben kommt ein inniges Gemenge von 1 Thl. fein gepulvertem Braun-

Fig. 147.



stein mit 1 Thl. Kochsalz und zur Entwickelung des Gases giesst man 2 Thle. englische Schwefelsäure, die vorher mit 1 Thl. Wasser verdünnt wurde (die Säure ist in das Wasser zu giessen!) durch die Trichterröhre ein und erwärmt nach dem Umschwenken des Kolbeninhaltes gelinde über dem Drahtnetz.

3. Aus Chlorkalk und Salzsäure.

Dies ist die bequemste Gewinnungsweise des Chlors. Den Chlorkalk bringt man in einen Kolben und setzt einen Stopfen auf, welcher ausser der Gasableitröhre einen mit Salzsäure gefüllten Scheidetrichter trägt. Den Kolben stellt man, wenn mit grösseren Materialmengen gearbeitet werden soll, in kaltes Wasser und lässt die Säure langsam eintropfen.

Constanter Chlorentwickelungsapparat. Frischer Chlorkalk wird in einer Schraubenpresse zu einem Kuchen gepresst und letzterer in Stücke gebrochen, mit welchen man einen Kipp'schen oder ähnlichen Gasentwickelungsapparat beschickt (Thiele[1]). Zur Zersetzung

[1]) Ann. Chem. **253**, 239.

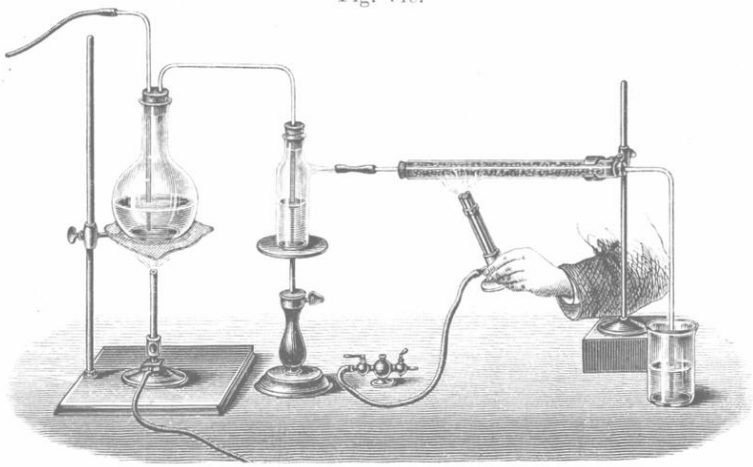
dient schwefelsäurefreie Salzsäure. Der Apparat arbeitet gut, beim Stehen verbraucht sich aber auch bei gutem Hahnschluss der Chlorkalk allmälig, da die Salzsäure Chlor absorbirt.

4. Aus Kaliumbichromat und Chlorwasserstoff siehe bei Chrom.

5. Deacon's Chlorgewinnungsprocess.

Dieser theoretisch und technisch interessante Process beruht auf der Wirkung erhitzten Kupfersulfats auf ein Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Luft. Da diese Methode, im Kleinen ausgeführt, sich nicht zu einer vortheilhaften Chlorgewinnung eignet, so kommt es nur darauf an, die Reaction zu zeigen. Zu diesem Zwecke übergiesse man eine Hand voll bohnengrosse Bimssteinstückchen in einer Porcellanschale mit concentrirter Kupfervitriollösung und verdampfe die Flüssigkeit in der

Fig. 148.



Schale unter Umrühren völlig zur Trockne, so dass das blaue Salz in Folge von Krystallwasserverlust hell zu werden beginnt. Mit den so präparirten Bimssteinstücken ist nun eine etwa 20 cm lange und 1,5 cm weite Glasröhre locker anzufüllen und durch dieselbe ein trockenes Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Luft hindurchzuleiten. Die Zeichnung Fig. 148 erläutert die Anordnung. In den die Materialien zur Chlorwasserstoffbereitung (Kochsalz und reine salpetersäurefreie Schwefelsäure oder reine [chlorfreie] concentrirte Salzsäure) enthaltenden Glaskolben tritt ein Luftstrom, welchen man aus einem Gasometer oder Gebläse zuführt, während gleichzeitig durch Erwärmen des Kolbens Salzsäuregas in etwas schwächerem Strome entwickelt wird. Das Gasgemenge passirt eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Trocken-

flasche, streicht dann durch die Bimssteinröhre und tritt in ein Gefäss, welches sehr verdünnten Stärkekleister enthält, dem einige Tropfen Jodkaliumlösung zugefügt worden sind. Anfangs darf keine Färbung in der Vorlage eintreten; erhitzt man aber dann die Bimssteinröhre durch eine oder zwei hin und her zu bewegende Gasflammen (auf etwa 400°), so wird sofort die Kleisterflüssigkeit dunkelblau gefärbt, weil das freie Chlor die Abscheidung von Jod aus dem Jodkalium veranlasst, was die Bildung blauer Jodstärke zur Folge hat.

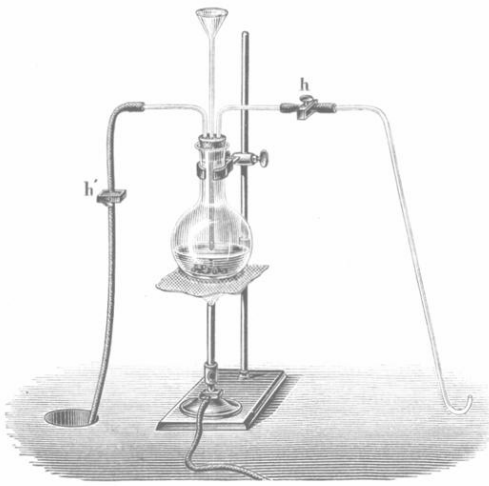
6. Fortleiten und Auffangen des Chlorgases.

a) Fortleitung des Chlors.

Oft bedarf man eines Gasstromes erst in einem bestimmten Augenblicke, wenn er genügende Stärke und Reinheit erhalten hat, und muss das entweichende Gas bis dahin in die Luft treten lassen. Bei manchen Gasarten und speciell bei Chlor ist letzteres für Lehrer und Zuhörer äusserst widerwärtig, kann aber fast ganz vermieden werden, wenn man sich der constanten Gasentwickelungsapparate bedient. Bedarf man grosser Chlormengen, so kann man sich jedoch leicht in folgender Weise helfen:

α) Entweder versieht man den Kork der Gasentwickelungsflasche noch mit einer zweiten Gasleitungsröhre, Fig. 149, welche das Gas durch einen mittelst Schraubquetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauch in den Abzug oder in ein Gefäss leitet, dessen Inhalt die entwickelte Luftart leicht absorbirt.

Fig. 149.

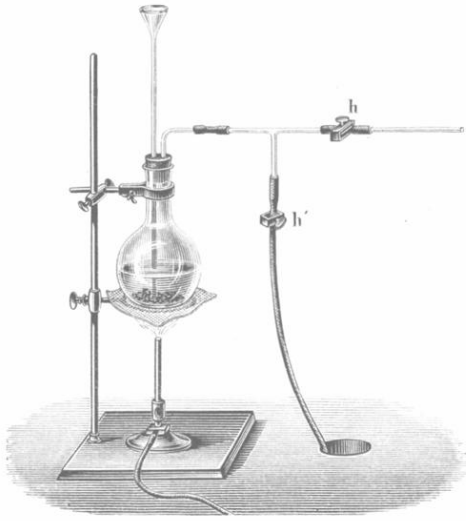


β) Oder man schaltet (eventuell vor der Waschflasche) in den Gasstrom eine T-Röhre ein, deren abwärts führender Schenkel durch Schlauch und Glasröhre das Gas zum Abzug oder zu dem Absorbirungsgefässe leitet, Fig. 150.

Bei beiden Verfahrungsweisen ist der Quetschhahn h, der das Gas zur Benutzung weiterführt, bis zum Gebrauch des Gases vollständig geschlossen zu halten, während der Hahn h' den Austritt desselben gestattet. Soll das Gas verwendet werden, so öffnet man zuerst den Hahn h und schliesst dann den Schraubquetschhahn h' so weit, dass der zur Benutzung verlangte Gasstrom die gewünschte

Stärke zeigt. Wird das Gas rascher entwickelt als nöthig, so geht das Ueberflüssige durch h' zum Abzug. Somit gestattet diese Einrichtung bei richtiger Handhabung, den ursprünglich gelieferten Gasstrom beliebig von seiner vollen Stärke abwärts zu reguliren. Statt Quetschhähne anzuwenden, kann man auch das T-Rohr mit Glashähnen versehen (Vict. Meyer).

Fig. 150.



Ist das Gas geruchlos und unschädlich, so lässt man es aus h' einfach in die Luft treten, im anderen Falle leitet man es in einen gut ziehenden Abzug, etwa in die Abzugsröhre im Experimentirtisch, oder je nach der Natur des Gases in mit Kalkmilch, Natronlauge, Säuren oder Holzkohle gefüllte Gefässe, welche jedoch noch eine weitere Oeffnung besitzen müssen, die der Luft oder nicht absorbirtem Gas den Austritt gestattet, damit keine Explosion des Apparates eintreten kann.

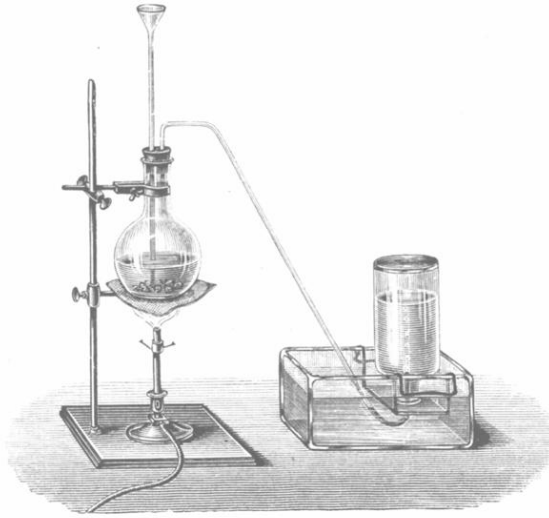
b) Auffangen des Chlors.

α) Das Auffangen des Chlors in der pneumatischen Wanne ist eine für den Experimentator höchst schädliche Operation und sollte, soweit irgend möglich, vermieden werden. Jedenfalls darf diese Arbeit nur in einem gut ziehenden Abzugsschrank ausgeführt werden. Da das Chlor in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, so fängt man es über warmem Wasser auf oder über gesättigter Kochsalzlösung, welche gleichfalls nur wenig Chlor zu absorbiren vermag. Wanne und Gefässe, in welche das Gas zu leiten ist, müssen sämmtlich mit den genannten Flüssigkeiten gefüllt sein. Dabei setzt man an das unter Wasser befindliche Ende der Gasleitungsröhre mit Hülfe eines längeren, etwas steifen Kautschukschlauches eine gerade, beiderseits offene Glasröhre, welche man, aber erst, wenn alle Luft aus dem Entwickelungskolben ausgetrieben ist, bis zum Boden in die in der Wanne umgestürzten Gefässe einführt; etwa wie in Fig. 151 (a. f. S.). Dadurch tritt das Gas nur ganz kurze Zeit in Blasen durch das Wasser und ist daher der auflösenden Wirkung desselben viel weniger ausgesetzt.

β) Man wird in weit geringerem Grade von dem Chlor belästigt, wenn das Einfüllen desselben auf trockenem Wege geschieht.

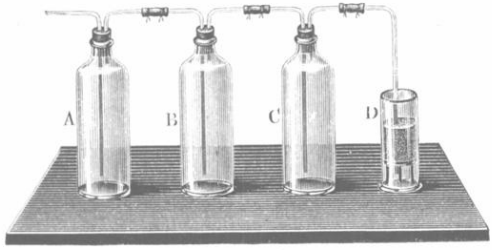
Kommt es darauf an, ein von Wasserdämpfen freies Chlor zu erhalten, so leitet man das aus der Waschflasche kommende Gas durch eine Chlorcalciumröhre oder eine Schwefelsäure-Trockenflasche.

Fig. 151.



Die zu füllenden Flaschen oder Cylinder werden, wenn man mehrere derselben bedarf, in der Art verbunden, wie es Fig. 152 zeigt. Das in *A* eintretende Gas lagert sich seines hohen specifischen Gewichtes wegen am Boden an und treibt die Luft durch die dicht unter dem Stopfen endigende Glasröhre in das Gefäss *B*. Ist *A* vollständig mit Chlor gefüllt, so gelangt das nachströmende Gas nach *B*, dann nach *C* u. s. f. und schiebt die Luft des Gefässes stets über sich hinaus. Um vom überflüssigen Chlor nicht belästigt zu werden, führt man die letzte Gasleitungsröhre in den Abzug oder in ein Absorptionsgefäss, welches schwach angefeuchteten Kalk oder Natronlauge enthält. Im letzteren Falle muss der Chlorentwickelungskolben oder eine eingeschaltete Waschflasche jedenfalls mit einem Sicherheitsrohr versehen sein, damit die Natronlauge nicht in die mit Chlor gefüllten Gefässe zurücksteigen kann.

Fig. 152.



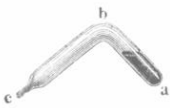
Ueberhaupt ist beim Auffangen und Einfüllen des Chlors darauf zu sehen, dass der Gasstrom nicht zu langsam ist, sei es wegen der Absorption durch das Sperrwasser im einen Fall oder der Diffusion mit Luft im anderen.

§. 2.

Flüssiges Chlor.

Hierzu bedarf man möglichst trockenes, sogenanntes Chlorhydrat, welches sich nur an einem recht kalten Wintertage herstellen lässt. Dasselbe wird erhalten, wenn man den zur Darstellung von Chlorwasser bestimmten Flaschenapparat von aussen mit Eis oder Schnee auf nicht ganz 10° abkühlt. Um die Krystalle leicht aus den Gefässen herausbringen zu können, ist es gerathen, möglichst weithalsige Flaschen oder besser Glascylinder zu benutzen und so lange Chlorgas einzuleiten, bis ein dicker Krystallbrei entstanden ist. Im Freien, bei tüchtiger Winterkälte, schüttet man das Product auf Glastrichter, deren Oeffnungen durch etwas Glaswolle oder siebartig durchlöcherte gläserne Filtrirplatten verschlossen sind, und lässt das flüssige Chlorwasser womöglich unter Zuhülfenahme einer Saugvorrichtung rasch und vollständig abfliessen, trocknet die Krystalle noch möglichst vollständig durch Pressen zwischen kaltem Fliesspapier ohne directe Berührung desselben mit der warmen Hand und füllt dann das Chlorhydrat in eine 30 bis 40 cm lange und etwa 2 cm weite, starkwandige Glasröhre, welche einerseits zugeschmolzen und in der Mitte knieförmig gebogen ist, Fig. 153. Das Chlorhydrat muss eine 10 bis 15 cm hohe Schicht in der Röhre bilden. Hierauf wird die stets möglichst kalt gehaltene Röhre bei *c* gleichmässig und stark im Glase zugeschmolzen.

Fig. 153.



Gewöhnlich sind im Schenkel *bc* noch vom Einfüllen her Krystalle hängen geblieben, welche dadurch entfernt werden, dass man den Theil *bc* der Röhre gelinde erwärmt, wobei die anhängenden Krystalle schmelzen und nach *a* herabfliessen, wenn man der Röhre die passende Stellung giebt.

Zur Ausführung des Versuches taucht man den das Chlorhydrat enthaltenden Schenkel in ein auf 30 bis 40° erwärmtes Wasserbad und bedeckt den herausragenden Röhrentheil mit einem Tuch, um etwaige Explosion unschädlich zu machen. Die Krystalle schmelzen und es bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere Chlorwasser, die untere aber flüssiges Chlor ist [1]). Taucht man nun den Schenkel *bc* in eine

[1]) Enthielt das Chlorhydrat überflüssiges Eis oder Wasser, so entsteht kein flüssiges Chlor, sondern das Gas bleibt auch bei höherer Temperatur im Wasser gelöst; dasselbe tritt ein, wenn zu wenig der Krystalle verwendet worden waren. Ist das Chlor nicht reichlich genug vorhanden, um unter dem Chlor-

Kältemischung aus Schnee oder gestossenem Eis und Kochsalz, so destillirt das flüssige Chlor nach *c* über.

Erkältet man den Schenkel *a b* alsdann und entfernt den anderen aus der Kältemischung, so wird das flüssige Chlor resorbirt, wobei das Röhrenende *c* in Folge der Verdunstung sich stark abkühlt.

Nach kurzer Zeit ist aller Röhreninhalt wieder in *a b* angesammelt und erstarrt zu Krystallen von Chlorhydrat.

Man kann den Versuch beliebig oft mit der einmal gefüllten und im Dunkeln aufzubewahrenden Röhre wiederholen, weil nichts aus derselben verloren geht.

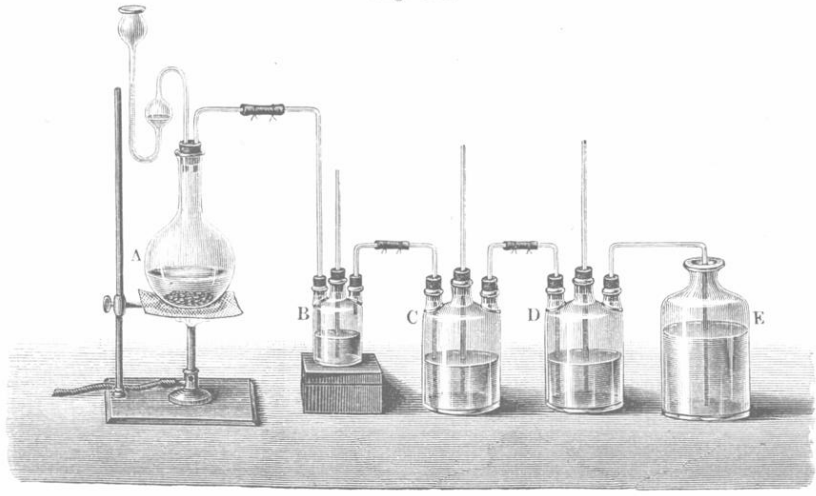
§. 3.

Eigenschaften des Chlors und Versuche mit demselben.

1. Chlor und Wasser.

α) Chlorwasser. Das auf irgend eine Weise bereitete Chlorgas leitet man in ein System Woulf'scher Flaschen, Fig. 154. Jedenfalls

Fig. 154.



wasser als flüssige Schicht auftreten zu können, so erhält man es dennoch als dunkelgelbe Flüssigkeit im Schenkel *b c*, wenn man diesen in die Kältemischung taucht und gleichzeitig den anderen Schenkel *a b* im Wasserbade erwärmt; entfernt man letzteres und kühlt den Schenkel *a b* ab, nicht aber *b c*, so wird das flüssige Chlor bald wieder resorbirt und der Röhreninhalt erstarrt zu festem Chlorhydrat.

muss der Chlorentwickelungskolben mit einer hohen Trichter- oder Sicherheitsröhre versehen sein, und es dürfte zweckmässig erscheinen, in die Waschflasche *B* nur ganz wenig Wasser zu bringen, damit in derselben nicht zu viel Chlor zurückbleibt.

Fertiges Chlorwasser bewahrt man in Flaschen aus schwarzem Glas oder in aussen mit schwarzem Firniss überzogenen Flaschen mit gut schliessendem Glasstopfen auf. Das Chlorwasser wird vielfach anstatt des Chlorgases benutzt, um manche Reactionen desselben auszuführen.

β) Chlorhydrat. Die Darstellung des so genannten Körpers wurde schon bei dem flüssigen Chlor erwähnt.

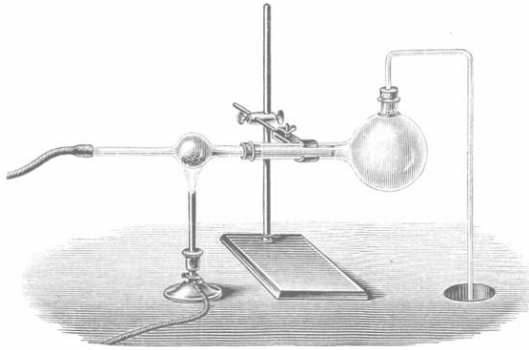
In der Vorlesung wird man sich darauf beschränken, nur eine mit dem Krystallbrei aus Chlorhydrat und Chlorwasser frisch gefüllte Flasche vorzuzeigen. Bis dahin bewahrt man dieselbe in Eis oder kaltem Wasser auf.

2. Verbrennungsversuche im Chlorgas.

a) Natrium, im Chlorstrome erhitzt, verbrennt mit blendendem Glanz zu Chlornatrium (Heumann[1]).

α) Der Versuch wird am besten in einer Kugelröhre, Fig. 155, ausgeführt, indem man in dieselbe ein bohnengrosses, mit Fliesspapier

Fig. 155.



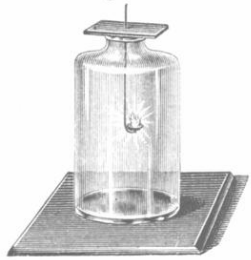
gut abgetrocknetes Natriumstückchen bringt und einen raschen Chlorstrom durch die Röhre leitet. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich das Metall sofort mit einer weissen Kochsalzkruste, welche die weitere Einwirkung des Chlors hindert. Erst bei starkem Erhitzen erfolgt die Verbrennung des Metalls mit gelber Flamme von ganz ausserordentlicher Lichtintensität. Das recht weite Ableitungsrohr der Kugelröhre, welches das gebildete Chlornatrium und das überschüssige Chlor fort-

[1]) Hiernach sind die gegentheiligen Angaben von Davy und Wanklyn (Gmelin-Kraut's Handbuch 2, 204) zu berichtigen, resp. zu ergänzen.

führt, kann man zweckmässig erst in eine kalte, leere Glaskugel oder zweihalsige Flasche treten lassen, um in derselben den Kochsalzanflug zu zeigen. Auch könnte eine zweikugelige Röhre verwendet werden, in deren erste Kugel das Natrium zu bringen ist; die andere stromabwärts gelegene Kugel überzieht sich dicht mit weissem Salzstaub. Schliesslich muss das überschüssige Chlorgas in den Abzug oder eine Absorptionsflasche geleitet werden. Führt man es in Wasser oder Natronlauge, so zeigt sich die vollkommene Absorbirung des Chlors durch das Natrium daran, dass, so lange letzteres brennt, trotz des heftigen Gasstromes kaum eine einzige Gasblase in die vorgelegte Flüssigkeit gelangt.

β) In anderer Weise lässt sich die Verbrennung des Natriums in Chlor zeigen, indem man das in einem eisernen Löffelchen bis zur Entzündung erhitzte Natrium in eine mit Chlor gefüllte Flasche taucht, Fig. 156. In Folge der hohen Temperatur wird auch das Metall des Löffels vom Chlorgas lebhaft angegriffen, weshalb man den Löffel sofort herausnimmt, wenn das Natrium fertig verbrannt ist. Das Verbrennungsproduct Chlornatrium bildet einen dichten weissen Rauch, welchem sich oft noch Dämpfe von Eisenchlorid beimischen, von dem Metall des Löffels herrührend.

Fig. 156.



Bei diesem Versuche, ebenso wie bei den nachfolgend beschriebenen, ist es kaum zu vermeiden, dass das durch die Hitze austretende Chlor oder die entstehenden Dämpfe aufs Aeusserste belästigen, und es erscheint daher geboten, derartige Verbrennungsversuche in einem gut ziehenden Abzugsschranke vorzunehmen oder die Flasche auf den Siebdeckel des Abzugsrohres im Tische (Fig. 3, S. 7) zu stellen und einen die Flasche überragenden, beiderseits offenen Glascylinder darüber zu stülpen.

b) Verbrennung von Messingfolie und unechtem Blattgold.

α) Messingfolie, sogenanntes Rauschgold, wird in 15 bis 20 cm lange und 2 bis 3 cm breite Streifen geschnitten; diese sind mit Hülfe eines Drahtes an eine Korkscheibe zu befestigen, Fig. 157.

Man erhitzt einen solchen Streifen in der Gasflamme zum Glühen und taucht ihn dann rasch in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche. Unter lebhafter Lichterscheinung findet die Verbrennung statt.

Fig. 157.

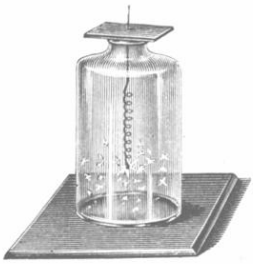
β) Unechtes Blattgold, d. i. äusserst dünn ausgeschlagenes Messing, erglüht im Chlorgas von selbst. An einem starken Metalldraht befestigt man einerseits eine Korkscheibe, andererseits ein Bündel Blattgold, und taucht dasselbe in eine mit Chlor gefüllte Flasche.

c) Verbrennung von Metalldrähten. Um diese auf ihre Entzündungstemperatur zu erhitzen, versieht man

das untere Ende eines sehr feinen Messingdrahtes (dünne Claviersaite) oder eines 1 mm dicken, spiralförmig gewundenen Neusilberdrahtes mit etwas unechtem Blattgold, welches ungefähr 2 cm hoch locker aufgewunden wird. Das obere Ende der Drahtspirale befestigt man in einer Kork- oder Holzscheibe, Fig. 158.

Wird der Draht sammt Blattgold in eine mit Chlor gefüllte, trockene, 1 bis 2 Liter fassende Flasche eingetaucht, so erglüht der Goldschaum von selbst und überträgt die Entzündung auf die Spirale.

Fig. 158.



Der Messingdraht verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen, der Argentandraht schmilzt ab und die auf den Boden der Flasche herabfallenden Tropfen zerspringen mit dem schönsten Lichtglanz.

Die Verbrennung einer dünnen, spiralförmig gewundenen Uhrfeder kann in derselben Weise ausgeführt werden; es tritt jedoch ebenso wie bei Kupferdraht nur Erglühen ein, und da hier hauptsächlich die energische Wirkung des Chlors auf verschiedene Metalle gezeigt werden soll, die specielle Natur der Verbrennungsproducte aber doch einer späteren Betrachtung vorbehalten bleibt, so dürfte es wohl unnöthig sein, den eben angegebenen Verbrennungserscheinungen noch solche weniger energische beizufügen.

Bezüglich der Einwirkung des Chlors auf die einzelnen Metalle und hinsichtlich der dabei entstehenden Chloride sei auf die den betreffenden Metallen gewidmeten Abschnitte verwiesen.

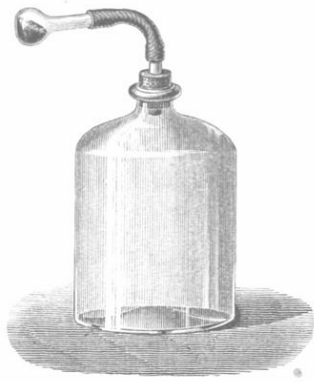
d) Verbrennung von Antimon und Arsen im Chlorgas. Die fein gepulverten Substanzen werden in mit Chlor gefüllte, trockene Flaschen gestreut, deren Boden mit einer Sandschichte bedeckt ist. Die Flaschen dürfen nicht fest verstopft werden, so lange das Antimon oder Arsen noch glüht. (Ich sah eine solche Flasche heftig explodiren, als nach dem Einstreuen der Stopfen aufgesetzt und geschüttelt wurde.) Um durch das austretende Chlor und die schädlichen, resp. höchst giftigen Dämpfe nicht belästigt zu werden, ist es sehr zweckmässig, das gepulverte Antimon oder Arsen in ein kleines Kölbchen zu bringen, welches mit einer weiten, durch einen ausgeschnittenen (s. u.) Kork [1]) führenden Glasröhre, wie Fig. 159 (a. f. S.) zeigt, in Verbindung steht. Zur Ausführung des Versuches vertauscht man den vollkommen soliden Kork, welcher die Chlorflasche schloss, mit dem durchbohrten und vorgerichteten, hebt das Kölbchen in die Höhe und bewirkt durch Beklopfen

[1]) Dieser Kork darf nicht vollkommen den Hals der Flasche verschliessen, da sie durch die plötzlich stark ausgedehnten Dämpfe sonst zersprengt werden würde; am besten macht man einen schmalen Ausschnitt längs der Cylinderfläche des Korkes.

desselben das Herabfallen des Pulvers. Dieses erglüht im Chlorgas und bildet einen glänzenden Feuerregen, während ein dichter Rauch die Flasche erfüllt.

Es wird kaum nöthig sein, auf die Giftigkeit des Chlorarsens aufmerksam zu machen, und vor dem Einathmen seiner Dämpfe zu warnen. Da selbst bei obiger Vorrichtung, wenn auch in geringerem Maasse, die Verbrennungsproducte in das Zimmer gelangen, so stelle man jedenfalls den ganzen Apparat bei der Ausführung des Versuches in den Abzugsschrank.

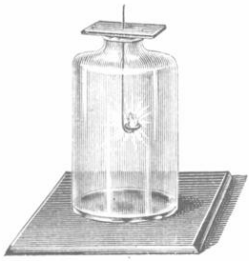
Fig. 159.



e) Verbrennung von Phosphor im Chlorgas. Ein erbsengrosses Stückchen wohl abgetrockneten Phosphors wird in einem langgestielten Eisenlöffelchen in eine mit Chlorgas gefüllte, trockene Flasche getaucht, Fig. 160.

Der Phosphor entzündet sich sehr bald von selbst und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Phosphorpentachlorid, dessen dichter gelblicher Dampf sich in kurzer Zeit zu einem gelben Pulver condensirt, welches die Innenwand des Gefässes überzieht.

Fig. 160.



Ist der Phosphor verbrannt, was sich der dichten Dämpfe wegen oft nur durch Herausheben des Löffelchens aus der Flasche erkennen lässt, so nimmt man jenes weg, weil der Löffel sammt Stiel im Chlorgas noch lange fortglüht, und also nicht nur selbst verdirbt, sondern auch das Phosphorchlorid verunreinigt und ihm eine bräunliche Farbe ertheilt. Den herausgehobenen Löffel, an welchem noch Phosphor anhängen kann, legt man in eine bereit gestellte, mit Wasser gefüllte Porcellanschale.

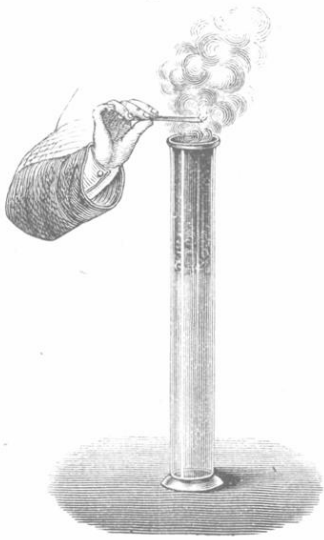
3. Chlor und Kohlenwasserstoffe.

a) Eine brennende Wachskerze, die an einem aufwärts gebogenen Drahte befestigt in ein mit Chlor gefülltes Gefäss getaucht wird, brennt nur ganz mangelhaft fort oder erlöscht alsbald. Stets lässt sich noch beobachten, dass die anfangs klare Flamme trüb und roth wird und eine starke Russabscheidung bewirkt. Oft glüht der Docht noch eine kurze Zeit fort, indem er eine dichte Russwolke entsendet. Mitunter erlöscht die Flamme, der aufsteigende Rauch entflammt sich aber von Neuem und brennt russend weiter.

b) Angezündetes Leuchtgas brennt in einer Chloratmosphäre unter enormer Russabscheidung.

Die Gasleitung verbindet man durch einen langen, und darum bequem zu handhabenden Kautschukschlauch mit einer gebogenen Glasröhre, welche andererseits zu einer solchen Spitze verjüngt ist, dass aus derselben eine 10 bis 15 cm grosse Gasflamme erhalten werden kann. Diese führt man in eine 2 bis 3 Liter fassende, mit Chlorgas gefüllte Flasche ein, welche im Abzugsschrank oder über dem Dunstrohre im Tische aufgestellt ist. Das Leuchtgas brennt unter starker Russabscheidung weiter.

Fig. 161.



Ist die Flamme endlich aus Mangel an Chlorgas erloschen, so schüttet man, um die gebildete Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen, etwas Wasser in die Flasche, schwenkt um und giesst die Flüssigkeit auf ein Filter, welches die abgeschiedene Kohle zurückhält. Das klare Filtrat reagirt auf blaues Lackmuspapier stark sauer.

c) Chlor und Grubengas. Von zwei gleich weiten Glascylindern, von welchen der eine genau den doppelten Rauminhalt des anderen besitzt, und die beide mit abgeschliffener Mündung versehen sind, wird der grössere mit trockenem Chlorgas, der kleinere aber mit Grubengas gefüllt. Schliessen die mit Fett bestrichenen Glasplatten die Cylinderöffnungen gut, so kann die Füllung derselben vor der Vorlesung geschehen.

Zur Ausführung des Versuches stellt man den das Grubengas enthaltenden Cylinder, noch mit der Glasplatte verschlossen, an einem nicht von directen Sonnenstrahlen beleuchteten Orte verkehrt auf die Glasplatte des Chlorcylinders, zieht beide Platten weg (siehe bei Fig. 167, S. 233) und lässt die Gase durch Umkehren und Hin- und Herschwenken der fest gegen einander gepressten Cylinder sich mischen. Nimmt man nun die Cylinder wieder auseinander, nachdem die Glasplatten dazwischen geschoben sind, und bringt eine Flamme an die Mündung der Cylinder, Fig. 161, so findet die Zersetzung unter schwacher Verpuffung statt. Eine gewaltige rothe Flamme bildet sich und stösst eine dichte, $^1/_2$ m hohe Russwolke aus. Gleichzeitig entsteht in der Regel als Folge der Lufterschütterung im Cylinder ein eigenthümlicher, an die chemische Harmonika erinnernder Ton.

d) Entflammung von Terpentinöl. Aus dickem Filtrirpapier werden 15 bis 20 cm lange Fidibus durch Zusammenlegen der Papier-

streifen gefertigt und mittelst Drähte an Korkscheiben befestigt (s. Fig. 157, S. 223). Etwas Terpentinöl giesst man in eine Porcellanschale und tränkt einen solchen Fidibus damit; hierauf wird dieser mittelst Fliesspapier soweit abgetrocknet, dass er wohl noch genügend Terpentinöl eingesaugt enthält, aber äusserlich nicht mehr nass erscheint.

Nun taucht man den Fidibus rasch in eine mit trockenem Chlor gefüllte, etwa 1 Liter haltende Flasche, welche über dem Dunstrohre aufgestellt ist, worauf nach wenigen Augenblicken die Entzündung des Terpentinöls mit Heftigkeit eintritt und dicke schwarze Rauchwolken die Abscheidung der Kohle beweisen.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Entzündung nicht erfolgt, wenn der Fidibus zu stark mit Terpentinöl beladen oder das Chlor lufthaltig war.

e) Substitution von Wasserstoff durch Chlor in organischen Verbindungen.

Chlorirung des Terpentinöls. Auf eine grosse Anzahl organischer Verbindungen wirkt bekanntlich das Chlor, indem es Wasserstoff substituirt. Bei Terpentinöl lässt sich die Chlorirung in einfacher Weise dadurch kenntlich machen, dass man eine etwa 80 cm lange und 2 cm weite, einerseits zugeschmolzene Glasröhre über Kochsalzlösung, welche sich in einer Glaswanne befindet, zu $^2/_3$ mit Chlorgas füllt und dann 1 bis 2 ccm Terpentinöl mit Hülfe einer Hakenpipette zu dem Chlorgas aufsteigen lässt. Sofort wird dasselbe absorbirt, das Salzwasser steigt in der Röhre rasch in die Höhe, während die Chlorsubstitutionsproducte, als specifisch schwerer wie Salzwasser, in der Röhre herabsinken. Reicht das Chlorvolumen nicht zur Chlorirung aus, im Falle etwas zu viel Terpentinöl angewandt wurde, so lässt man nachträglich noch mehr Chlorgas eintreten, bis die Oelschicht herabsinkt.

Auch in der Art kann der Versuch ausgeführt werden, dass man zuerst das Terpentinöl aufsteigen lässt, indem man die Röhre bis auf Fingerbreite mit Salzwasser füllt und dann das Terpentinöl bis zum Rande aufgiesst; mit dem Daumen wird nun die Oeffnung verschlossen und unter Salzwasser abgesperrt. Das Oel steigt sofort in die Höhe. Hierauf lässt man Chlorgas in die Röhre treten; dasselbe wird so lange vollständig absorbirt, als noch Terpentinöl oben schwimmt. Das Chlorirungsproduct, ein weisses Oel, fällt in der Röhre herab (J. Volhard).

4. Bleichende Wirkung des Chlors.

a) In die Mündung einer mit Chlor gefüllten Flasche gehängte feuchte Streifen blauen Lackmuspapiers werden sofort weiss.

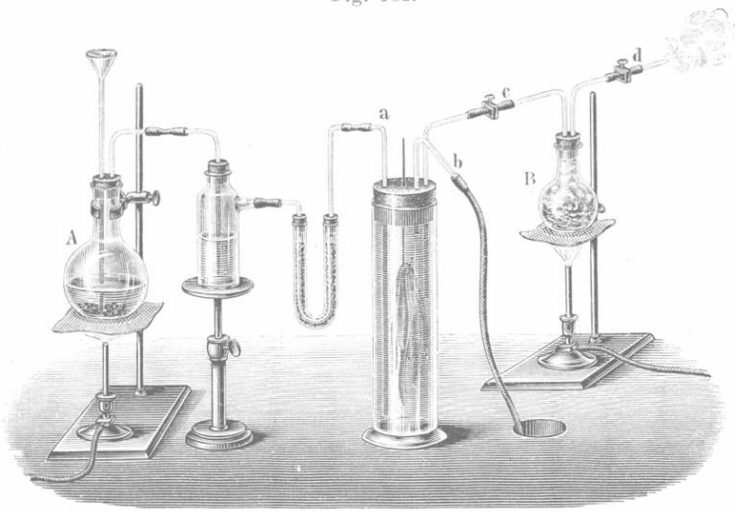
b) Bunte Blumen, vorzugsweise blaue und rothe, ferner bunt bedruckte Kattunstreifen [1]), sowie mit Eisentinte beschriebene Papierblätter

[1]) Man benutze nur Stücke von solchem gefärbten Zeug oder Papier, welches bei einem Vorversuch durch Eintauchen in Chlorwasser rasch gebleicht

und bedrucktes Papier werden mit starkem Draht an einer Korkscheibe befestigt, mit Wasser angefeuchtet und nun in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder gehängt. Fast augenblicklich verschwinden die Farben zum grössten Theil, nur die Druckerschwärze bleibt unverändert, weil sie ihre Farbe der Kohle verdankt, welche von Chlor direct nicht angegriffen wird, wie die Russabscheidung aus den Kohlenwasserstoffen schon zeigte.

c) Dass die Gegenwart von Wasser unentbehrlich ist, wenn das Chlor kräftig bleichen soll, beweist folgender Versuch.

Fig. 162.



Einen vollkommen trockenen Glascylinder verschliesst man, wie Fig. 162 zeigt, mit einem gut passenden Kork, welcher ausser den zu bleichenden, an Draht befestigten Gegenständen (gefärbtem und beschriebenem Papier, gefärbtem und bunt bedrucktem Kattun) noch zwei Glasröhren *a* und *b*, durch welche das Chlorgas ein- und austreten kann, sowie die Röhre *c* trägt, welche mittelst des durch einen Quetschhahn verschlossenen Kautschukschlauches mit dem Kolben *B* in Verbindung steht. In letzterem wird Wasser zum Sieden erhitzt, wobei einstweilen der entwickelte Dampf durch *d* entweichen kann, da der hier befindliche Quetschhahn geöffnet ist. Die an dem Drahte befestigten gefärbten Gegenstände werden vor der Ausführung des Versuches im Wasserbade vollständig ausgetrocknet und dann direct aus demselben in den Cylinder gebracht, wenn das Experiment vorgenommen werden soll.

---

wurde, denn manche Farben (Anilinfarben etc.) werden von Chlor nur wenig angegriffen.

Durch die Röhre *a* leitet man alsdann Chlorgas ein, welches vorher durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und durch ein Chlorcalciumrohr hindurchgeleitet wurde, um von aller Feuchtigkeit befreit zu sein. Das durch *b* austretende Chlor wird in eine Absorptionsflasche oder in den Abzug geführt.

Wenn die Einwirkung des Chlors einige Zeit gedauert hat und constatirt wurde, dass keine Entfärbung der betreffenden Gegenstände eingetreten ist, so öffnet man den Quetschhahn bei *c*, schliesst erst hierauf den bei *d* und veranlasst somit den Dampf des im Kolben *B* siedenden Wassers, in den Cylinder zu treten. Sowie die in letzterem aufgehängten Zeug- und Papierstreifen feucht werden, tritt sofort die Entfärbung ein.

d) Chlorwasser wirkt ebenso bleichend wie das Chlorgas.

Verdünnte Lackmuslösung und Indigolösung werden äusserst leicht entfärbt, ebenso die gewöhnliche Eisentinte. Statt ihrer kann man dem in einem Kolben befindlichen Wasser eine Spur Gerbsäure und alsdann einige Tropfen Eisenchloridlösung zufügen und erhält so eine leicht zu bleichende schwarze Flüssigkeit. Auch mit frisch bereitetem Blauholzextract gefärbtes Wasser, dessen Farbe durch einige Tropfen Natronlauge noch viel dunkler gemacht werden kann, bleicht sich mit ganz wenig Chlorwasser.

5. Substitution des Sauerstoffs in chemischen Verbindungen durch Chlor.

a) Zersetzung des Wassers durch Chlor.

α) Bei gewöhnlicher Temperatur findet diese Zersetzung besonders unter der Einwirkung des Tages- oder Sonnenlichtes statt.

Mit starkem Chlorwasser füllt man einen $^1/_2$ Liter fassenden Kolben völlig an und stellt ihn verkehrt in eine Schale mit Chlorwasser.

So vorgerichtet, zeige man den Apparat in der Vorlesung und setze ihn alsdann einige Tage an einen möglichst lange von der Sonne direct beschienenen Ort. Die grüne Farbe des Chlorwassers verschwindet, und es sammelt sich im oberen Theile des Kolbens Sauerstoffgas an. Ist eine genügende Menge desselben vorhanden, so bringt man den Apparat wiederum in die Vorlesung, verschliesse die Oeffnung des Kolbens mit einem Kork oder der Hand und drehe ihn um. Ein glimmendes Hölzchen, welches in den Kolbenhals eingeführt wird, entflammt sich mit hellem Glanz.

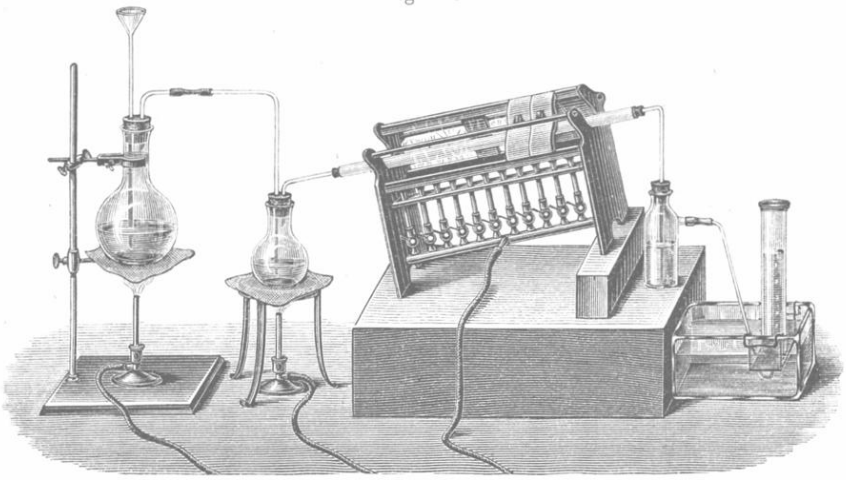
Das Wasser des Kolbens und der Schale röthet blaues Lackmuspapier, ein Beweis für die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

War die Zersetzung noch nicht beendet, so wird das noch vorhandene freie Chlor den Lackmusstreifen nachträglich noch bleichen, jedenfalls zeigt sich aber vorher sehr deutlich eine energische Röthung desselben.

β) Bei höherer Temperatur tritt die Zersetzung des Wassers sehr rasch ein. Der dazu nöthige Apparat, Fig. 163, dient dazu, Chlorgas gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Porcellanröhre zu leiten und die Producte, Chlorwasserstoff und Sauerstoffgas aufzufangen.

In einem unbedingt mit hohem Trichter- resp. Sicherheitsrohre versehenen Kolben, Fig. 163, wird Chlorgas entwickelt, welches in ein siedendes Wasser enthaltendes Kölbchen eintritt. Das mit Wasserdampf beladene Chlor gelangt nun in eine etwa 30 bis 40 cm lange und 1 bis 1,5 cm weite glasirte Porcellanröhre. Dieselbe ist mit Porcellanstücken

Fig. 163.



gefüllt und wird in dem schief stehenden Lampenofen ohne Rinne durch die directen Flammen zum starken Glühen erhitzt. Die geneigte Lage des Rohres hat den Zweck, das Einfliessen grösserer Mengen unterwegs condensirten Wassers in das glühende Porcellanrohr zu vermeiden.

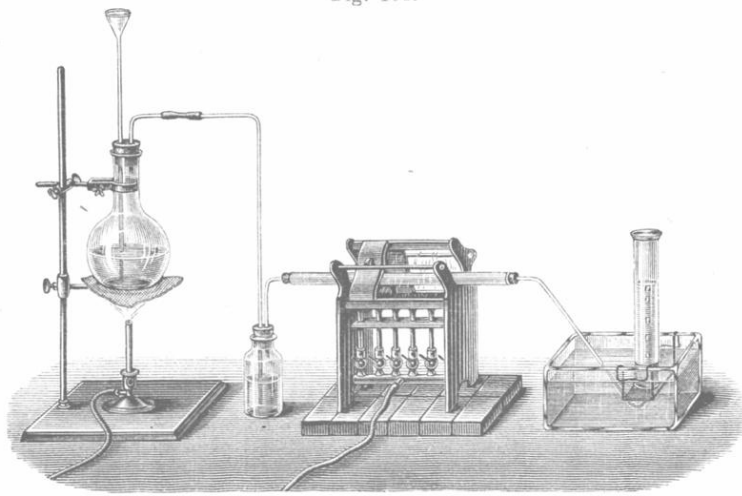
Am anderen Ende des letzteren treten die Gase zunächst in eine mit Natronlauge gefüllte Waschflasche, wo Chlorwasserstoff und das noch vorhandene freie Chlorgas zurückgehalten werden, während das Sauerstoffgas durch eine gebogene Glasröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne gelangt.

Erst wenn die Porcellanröhre glüht, erhitzt man das Wasser im Kölbchen zum Sieden und den Chlorentwickelungskolben gelinde. Wenn angenommen werden kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt ist, fängt man das austretende Gas im Glascylinder auf und beweist das Vorhandensein von Sauerstoffgas mit Hülfe eines glühenden Holzspans.

Es mag erwähnt werden, dass erst, wenn die Operation einige Minuten im Gange ist, reines Sauerstoffgas erhalten wird und man deshalb nicht

zu früh den Versuch als misslungen abbrechen darf. Gelangt zu viel Wasser in das Porcellanrohr, so kann momentanes Verstopfen des Apparates eintreten, da das Wasser dem Gasstrome nicht rasch genug zwischen

Fig. 164.



den Porcellanscherben ausweichen kann. In solchem Falle fliesst der Inhalt des Chlorentwickelungskolbens durch die Trichterröhre oben aus. Sollte also die Flüssigkeit in letzterer eine gefahrdrohende Höhe erreichen, so sind beide Gaslampen sofort zu entfernen, und eventuell durch momentanes Ablösen des Verbindungsschlauches zwischen den beiden Kolben ist dem Chlorgas ein Ausweg zu gestatten. Zweckmässiger Weise schaltet man hier das in Fig. 150, S. 217 gezeichnete, mit Hähnen versehene T-Rohr ein.

Der Versuch erfordert etwas mehr Zeit und Achtsamkeit, als man ihm vielleicht zu widmen geneigt sein wird.

b) Calciumoxyd und Chlor. Chlorgas, welches eine Schwefelsäuretrockenflasche passirt hat, wird in eine mit erbsengrossen Stückchen von gebranntem Kalk (Wiener Kalk) gefüllte, 30 bis 40 cm lange Verbrennungsröhre geleitet, nachdem letztere im Lampenofen zum schwachen Glühen erhitzt wurde (Fig. 164). Das in reichlicher Menge entweichende Gas ist Sauerstoff und wird in der pneumatischen Wanne in einem Cylinder aufgesammelt, nachdem die Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist.

Das gebildete Chlorcalcium schmilzt schliesslich, wenn der Versuch lange fortgesetzt wird.

§. 4.

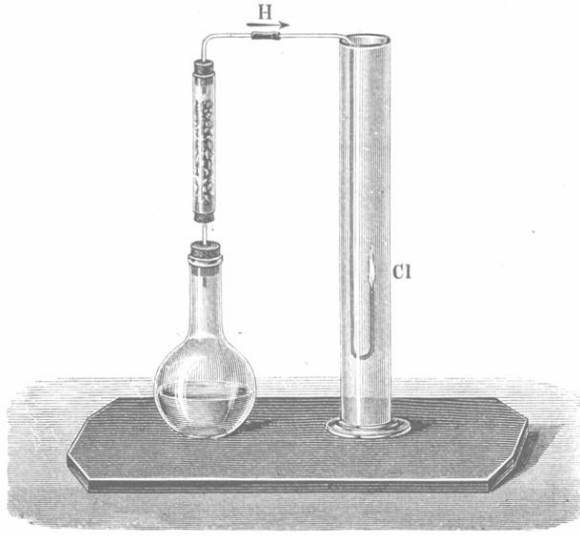
Chlorwasserstoff.

1. Bildung desselben.

a) Verbrennung von Wasserstoff in Chlorgas.

Ein weiter Glascylinder wird mit trockenem Chlorgas gefüllt und mit eingefettetem Glasstopfen verschlossen zum Versuch bereit gehalten.

Fig. 165.



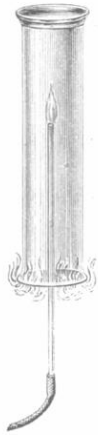
Aus einer vertical abwärts führenden, dann aber unten wieder in die Höhe gebogenen Glasröhre lässt man durch Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas ausströmen, zündet dasselbe an und taucht die Röhre, wie Fig. 165 versinnlicht, in den mit Chlor gefüllten Cylinder. Das Wasserstoffgas brennt mit fahler Flamme weiter und es entsteigen der Oeffnung des Cylinders weisse, blaues Lackmuspapier röthende Dämpfe von Chlorwasserstoff.

b) Verbrennung von Chlor in Wasserstoffgas. Ein mehrere Liter fassender Glascylinder wird über Wasser vollständig mit Wasserstoffgas gefüllt und bleibt in der Wanne bis zum Gebrauche stehen.

Das in einem Kolben in ziemlich starkem Strome sich entwickelnde Chlorgas lässt man durch eine vertical aufwärts gerichtete, oben gerade abgeschnittene Glasröhre in die Luft treten, hebt dann den Wasser-

stoffcylinder ein wenig aus dem Wasser, entzündet das Gas und stülpt nun langsam den Cylinder — ohne ihn umzudrehen — über die Röhre, aus welcher das Chlor austritt, Fig. 166. Im Momente, in dem das Chlor durch die Flamme des brennenden Wasserstoffs tritt, entzündet es sich und brennt dann, in den oberen Theil der Wasserstoffatmosphäre geführt, einige Zeit weiter. Hebt man den Cylinder weg, sobald das Chlorgas erloschen ist, so kann man zeigen, dass das Wasser, mit welchem er ausgespült wird, saure Reaction besitzt. Anderenfalls würde das vorwaltende Chlor bleichend wirken.

Fig. 166.



Sollte durch Zufall der Chlorstrom sich nicht entzündet haben oder etwa durch Einknicken einer Kautschukverbindung momentan unterbrochen worden und die Chlorflamme erloschen sein, so muss der Wasserstoffcylinder sofort entfernt werden, damit sich keine grössere Menge explosibles Chlorknallgas bilden kann.

In der beschriebenen Weise ausgeführt, ist der Versuch vollständig gefahrlos.

c) Chlorknallgas.

α) Entzündung der gemischten Gase durch eine Flamme. Von zwei gleich grossen, höchstens $^1/_2$ Liter fassenden, nicht zu engen und oben abgeschliffenen Glascylindern wird der eine auf trockenem Wege mit Chlorgas, der andere ebenso oder über Wasser vollständig mit Wasserstoffgas gefüllt und (letzterer umgekehrt) mit eingefetteten Glasplatten verschlossen zum Gebrauche aufbewahrt.

Bei der Ausführung des Versuches wird an einem, dem hellen Tageslicht möglichst wenig ausgesetzten Orte des Saales der Wasserstoffcylinder mit der Mündung nach unten auf den Chlorcylinder gestellt, wie Fig. 167 zeigt. Dann zieht man die beiden Glasplatten vorsichtig weg und dreht die Cylinder in der Weise um, dass der Wasserstoffcylinder unten und der andere oben zu stehen kommt. Hierdurch mischen sich beide Gase innig mit einander und das Gemenge entzündet sich nunmehr, wenn man die Mündungen der Cylinder einer Flamme nähert [1]), unter Verpuffung; das Product, Chlorwasserstoffgas, bildet an der feuchten Luft sofort dichte, weisse Dämpfe.

Auch in der Weise kann verfahren werden, dass man starke Präparatengläser von 300 bis 400 ccm Inhalt durch Eingiessen von Wasser in zwei gleiche Theile theilt und als Marke aussen einen Oelfarbstrich zieht. Das Theilen geschieht in der Art, dass man das Glas ganz mit Wasser anfüllt, seinen Inhalt in einen in Cubikcentimeter getheilten Messcylinder giesst und den Wasserstand abliest. Die Hälfte des Wassers wird dann

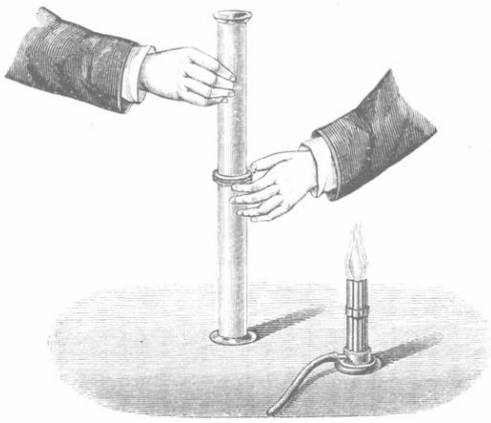
[1]) Das vorherige Umwickeln der Hände oder der Cylinder mit einem Tuche wird nicht als völlig überflüssige Vorsichtsmaassregel anzusehen sein.

in das Glas zurückgegossen und in der Höhe seines Niveaus der Markstrich angebracht.

Solcher Gläschen richtet man sich mehrere vor und füllt sie über concentrirtem Salzwasser zur Hälfte — also bis zur Marke — mit Chlorgas, bringt dann die Wanne sammt den verkorkten Glasfläschchen in einen dunklen, nur durch Lampenlicht erleuchteten Raum und füllt das Wasserstoffgas zu. Die wohl verkorkten Fläschchen werden mit einem Tuche bedeckt und vor Licht geschützt in einem Kasten aufbewahrt.

In der Vorlesung nimmt man ein solches Fläschchen unter dem Tuche heraus, ohne es von grellem Lichte treffen zu lassen und wickelt es sofort und vorsichtig vollständig in ein starkes Handtuch ein, so dass nur noch die Mündung hervorsieht. Sobald der Kork entfernt ist, wird augenblicklich eine an langem Draht befestigte, brennende Wachskerze der Mündung genähert. Es erfolgt eine sehr heftige Explosion, welche häufig das Fläschchen im Tuche in feines Glaspulver zertrümmert. So ausgeführt, ist der Versuch ganz gefahrlos; es sind keine zu grossen Gefässe zu verwenden und das Einwickeln in ein starkes Tuch darf durchaus nicht vergessen werden. Auch richte man den Hals des Fläschchens im Moment des Entzündens nicht nach Personen.

Fig. 167.

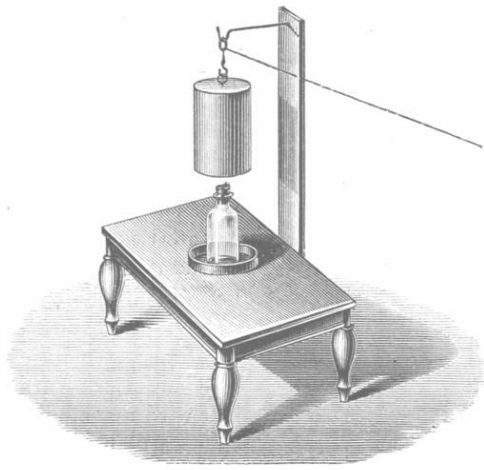


β) Entzündung des gemischten Chlorknallgases durch das Sonnenlicht. Man füllt mehrere $^1/_2$ bis 1 Liter haltende, sehr dünnwandige Medicinflaschen von weissem Glase genau wie oben beschrieben, über concentrirtem Salzwasser gut zur Hälfte mit Chlor und hierauf bei Lampenlicht mit Wasserstoffgas. Auch die Füllung mit Chlor darf nicht bei sehr hellem Tageslicht ausgeführt werden, weil das Chlor sonst theilweise in einen so activen Zustand versetzt wird, dass es sich später, selbst im Dunkeln, allmälig mit dem Wasserstoff vereinigt und so eine Explosion im Sonnenlicht nicht mehr mit vollkommener Sicherheit erwartet werden kann.

Die mit Chlorknallgas gefüllten Flaschen werden nun stets im verdunkelten Zimmer bei Lampenlicht sehr gut verkorkt und die Korke mit

Draht oder Schnur nach Art des Champagnerknotens vollständig festgebunden, so dass sie sich nicht lockern können. So vorbereitet, bewahrt man die Flaschen in einem verdeckten Kasten auf, und zwar derart, dass unberufene Hände nicht etwa zufällig den Deckel wegziehen können.

Fig. 168.



Man verschafft sich dann eine hohe, runde Pappschachtel mit übergreifendem Deckel, welche so gross sein muss, dass eine der mit Chlorknallgas gefüllten Flaschen bequem darin aufrecht stehen kann. In der Mitte des Bodens der Schachtel befestigt man aussen einen kleinen Drahtring und trifft das Arrangement in der Weise (Fig. 168), dass man die Schachtel verkehrt, also mit dem Deckel nach unten, an einem der directen Sonne ausgesetzten Platze des Hofes auf ein kleines Tischchen stellen lässt, an dessen einer Seite sich ein galgenartig zusammengesetztes Gestell befindet, welches gleichfalls einen Messingring trägt. Eine lange Schnur wird durch letzteren durchgeschoben und mittelst eines Hakens in den Ring der Schachtel eingehängt. Von einem entfernten Standpunkte aus zieht man an der Schnur und es muss sich dann die Schachtel mit Leichtigkeit in die Höhe heben lassen, während der Deckel ruhig liegen bleibt. Aus diesem Grunde darf derselbe nicht fest anschliessen, sondern muss sehr weit sein, so dass die Schachtel ganz frei darin bewegt werden kann.

Zur Ausführung des Experimentes selbst stellt man im dunklen Zimmer eine der mit Chlorknallgas gefüllten Flaschen in den Deckel der Schachtel, stülpt letztere über die Flasche und trägt sie dann in den Hof. Es kommt darauf an, dass sich der Schachtelring genau unter dem Ringe des Galgens befindet, damit die Schachtel ruhig und gerade in die Höhe gehoben wird, ohne dass die Flasche umfällt. Ist die Schachtel richtig placirt, so geht man in genügende Entfernung zurück und zieht langsam an der Schnur. Sobald die Flasche vom Sonnenlicht getroffen wird, erfolgt Explosion und Zertrümmerung, wenn die Glaswände dünn genug waren und der Kork nicht nachgab.

Will man den Versuch wiederholen, oder gelang er nicht in der gewünschten Weise, so hakt man die Schachtel von der Schnur los, und stellt im dunklen Zimmer eine andere Knallgasflasche hinein.

Einfacher lässt sich auch in der Weise verfahren, dass man eine in ein Tuch locker eingehüllte Chlorknallgasflasche zum Fenster hinaus hoch in die Luft wirft. Beim Herabfallen faltet sich das Tuch auseinander, die Flasche wird von den Sonnenstrahlen getroffen und explodirt. Man sehe sich aber vor, dass dies nicht zum Schaden der Fensterscheiben zu früh eintritt. Nicht immer wickelt sich das Tuch in der Luft auf, sondern umhüllt zuweilen die Flasche auch beim Herabfallen; sie explodirt dann nicht, zerbricht aber.

In grösserem Maassstabe lässt sich, besonders bei Abendvorlesungen, die Explosion des Chlorknallgases sehr bequem durch folgenden, von Vict. Meyer angegebenen Versuch ausführen.

Von vier starkwandigen Glascylindern, die circa 25 cm hoch und 35 mm weit sind, wird der eine violett, der zweite gelb gefärbt, die beiden anderen Cylinder bleiben ungefärbt. Die Färbung geschieht durch Anstreichen der Aussenwand der Cylinder mit Schellackfirniss, welchem man violetten, resp. gelben Anilinfarbstoff (z. B. Methylviolett resp. Chrysoïdin) zugefügt hat. Bequemer und dauerhafter wären freilich Cylinder aus farbigem Glas. Vor der Vorlesung werden die Cylinder über vollkommen gesättigter Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlorgas gefüllt.

Zur Ausführung des Versuches füllt man bei Lampenlicht (!) einen Cylinder vollständig mit aus einem Kipp'schen Apparat zugeleitetem Wasserstoff an und stellt ihn aufrecht mit einem Pappdeckel bedeckt auf den Tisch neben einen Bunsen'schen Brenner. Wird nun aus einem Metalllöffel eine grössere Menge Magnesiumpulver in die Flamme geschüttet, so explodirt das Chlorknallgas mit gewaltigem Knall und Emporschleudern des Pappdeckels, wenn der Cylinder ungefärbt oder violett war. Der Inhalt des gelben Cylinders bleibt unexplodirt, kann aber nach Wegnahme des Deckels durch einen brennenden Span explodirt werden.

Der zweite farblose Cylinder dient zur Demonstration der photochemischen Induction. Belichtet man denselben anstatt durch das heftig und momentan wirkende Magnesiumpulver durch ein unten brennendes, vertical gehaltenes Magnesiumband, so vergehen mehrere Secunden, bis die Explosion eintritt.

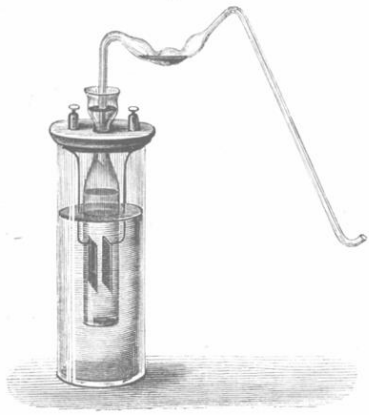
Selbstverständlich müssen etwa vorräthig mit Chlorknallgas gefüllte Cylinder durch einen Kasten bedeckt werden, ehe man das Magnesiumlicht herstellt.

γ) Elektrolytisch entwickeltes Chlorknallgas. Darstellung des Knallgases und Einfüllen desselben in Glaskugeln. Das durch Elektrolyse der Salzsäure gewonnene Chlorknallgas ist gegen Lichtstrahlen empfindlicher, wie das durch Mischen der einzelnen Gase erzeugte, und eignet sich deshalb vorzugsweise zu den Versuchen über die chemische Wirkung verschiedenfarbiger Lichtstrahlen. Hierzu ist es

wünschenswerth, das Knallgas in einzelne kleine Kugeln gefüllt verwenden zu können.

Als Entwickelungsvorrichtung kann — da Korkverschluss zu vermeiden ist — der auch zur Elektrolyse des Wassers verwendete Apparat Fig. 169 dienen, wobei das innere Gefäss fast ganz mit roher, concentrirter Salzsäure gefüllt wird. Weil sich letztere bei der Elektrolyse erhitzt, so muss in den Raum zwischen dem inneren Gefässe und dem äusseren Cylinder kaltes Wasser gegossen werden, da sonst viel Chlorwasserstoffgas abdunsten würde. Der Trichter kann mit etwas Wasser oder Salzsäure gefüllt werden, während man die kleinen Kugeln der Gasleitungsröhre entweder leer lässt, oder nur ganz wenig starkes Chlorwasser in dieselben bringt.

Fig. 169.



Getrocknet darf das Gas nicht werden, weil es sonst viel von seiner Lichtempfindlichkeit verliert.

An das freie Ende der Gasleitungsröhre wird nun mittelst eines dünnen, reinen Kautschukschlauches die erste zu füllende Glaskugel angehängt, nachdem vorher noch ein gut schliessender Schraubquetschhahn, Fig. 170, über den Schlauch geschoben war.

Fig. 170.

Die Kugeln besitzen einen Durchmesser von 3 bis 4 cm und dürfen nur von sehr dünnem Glase sein.

An zwei gegenüberstehenden Punkten sind ungefähr 4 cm lange Glasröhren stehen geblieben.

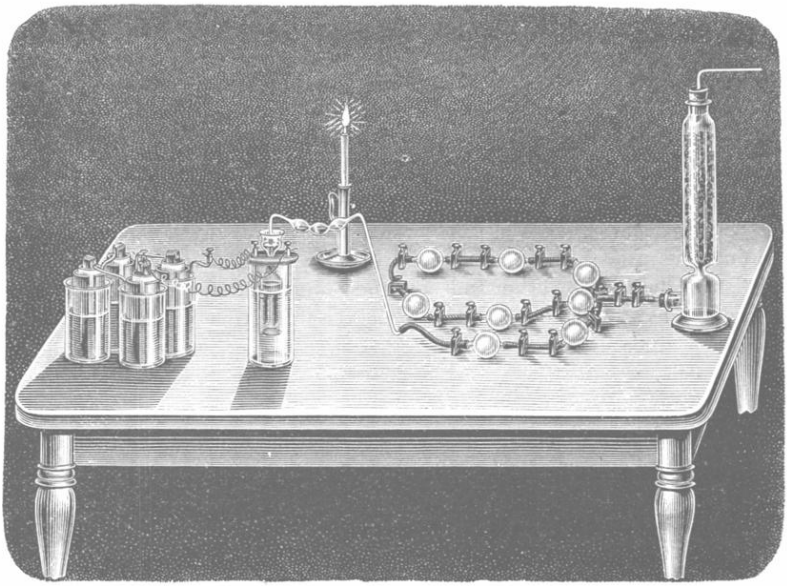
Ist die erste Kugel an den Schlauch geschoben, so heftet man an ihre andere Röhre ein 7 bis 8 cm langes Schlauchstück, schiebt zwei Quetschhähne der genannten Art über dasselbe und fügt nun die zweite Kugel an u. s. f. Die letzte Kugel verbindet man durch einen Schlauch (und darüber geschobenen Quetschhahn) mit einem Absorptionsthurm, welcher mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält [1]), oder man leitet das austretende Gas in einen gut ziehenden Abzug, sorgt aber dafür, dass es nirgends, so lange es noch nicht seines Chlors beraubt ist, von dem hellen Tageslichte getroffen wird, weil sonst die Entzündung zurückschlagen und den ganzen Apparat zertrümmern würde.

[1]) Bei Anwendung eines Absorptionsthurmes empfiehlt es sich, zwischen diesem und der letzten Kugel zwei Quetschhähne einzuschalten, damit bei Wegnahme der letzten Kugel das im unteren Theile des Thurmes enthaltene Gas nicht die Luft verdirbt, sondern zurückgehalten werden kann.

Die Aufstellung der ganzen Vorrichtung zeigt Fig. 171.

Zwei bis drei Stunden vor der Vorlesung, in welcher die Knallgaskugeln gebraucht werden sollen, verdunkelt man das Zimmer vollständig und lässt es nur durch eine Kerzenflamme schwach erleuchten; dann verbindet man die weit von einander abstehenden Platinplatten [1]) des Apparates mit der Batterie (etwa vier mittelgrosse Bunsen'sche Ele-

Fig. 171.



mente) und lässt während einer Stunde bei geöffneten Hähnen das Knallgas sämmtliche Kugeln durchstreichen. Anfangs enthält das Gas noch viel zu wenig Chlor, weil dieses vom Wasser der Salzsäure zum Theil absorbirt wird; ist die Säure indess damit gesättigt, so besitzt das Gasgemisch dann die richtige Zusammensetzung. Aus diesem Grunde verwende man nicht übermässig viel Salzsäure; ist das Gefäss etwas gross, so kann sein Fassungsvermögen durch Einbringen von Glasstücken verringert werden.

Nach einer Stunde schliesst man die Quetschhähne hinter der letzten Kugel, indem man gleichzeitig den elektrischen Strom unterbrechen lässt. Hierauf schraubt man auch die beiden Hähne zwischen der letzten und zweitletzten Kugel möglichst nahe an den Glasröhren zu,

[1]) Mitunter sind Explosionen des Apparates dadurch vorgekommen, dass die oft leicht beweglichen Platinplatten, sei es über oder in der Salzsäure, sich direct berührten, wodurch die Drähte heiss wurden und so das gebildete Chlorknallgas entzündeten.

schneidet dann den Schlauch in der Mitte zwischen beiden Quetschhähnen entzwei und schiebt in das Schlauchstück der letzten Kugel ein gut passendes Glasstäbchen. Auch an der anderen Seite der Kugel schneidet man den Schlauch jenseits des verschlossenen Hahnes ab und schiebt auch hier ein Glasstäbchen ein. Jetzt öffnet man beide Quetschhähne und nimmt sie weg.

Die so für sich erhaltene Probekugel legt man in einen Kasten und lässt sie in einem anderen Zimmer in der später zu beschreibenden Laterne durch die blaue Scheibe von dem Lichte des brennenden Magnesiumpulvers bestrahlen (siehe weiter unten) oder man hält sie bei hellem Wetter mit der gut behandschuhten Hand an der einen Röhre rasch zum Fenster hinaus, während man selbst durch das nur wenig geöffnete Fenster vor den Glassplittern gesichert ist. Bei nur einigermaassen hellem Himmel muss die Kugel sofort explodiren. Tritt bei diesem Probeversuche in der That Explosion ein, so sind auch alle übrigen Kugeln richtig gefüllt. Findet die Explosion dagegen nicht statt, so verbindet man das Schlauchende der früher zweitletzten, jetzt aber letzten Kugel mit dem Absorptionsthurme und öffnet die noch geschlossenen Quetschhähne erst dann, wenn der elektrische Strom wieder im Gange ist. Nach einer viertel Stunde verfährt man nochmals, wie eben angegeben wurde. In der Regel wird schon die erste Probekugel explodiren. Sind die Kugeln somit richtig gefüllt, dann schmilzt man Wachs in einem tiefen Porcellantiegel und trägt diesen sammt eingetauchtem Pinselchen in das dunkle Zimmer. Dort schliesst man nun — natürlich nach Unterbrechung des elektrischen Stromes — sämmtliche Quetschhähne möglichst dicht bei ihren resp. Kugelröhrchen und beginnt nun am hinteren Ende der Kugelreihe mit dem Abschneiden der Schlauchstücke und Einschieben der Glasstäbchen. Ist das Stäbchen eingeschoben, wobei zu beachten ist, dass es möglichst wenig Luft, die in den Schlauchstücken enthalten ist, mit einschliesst [1]), so taucht man das Schlauchstück sammt Glasstab in das geschmolzene Wachs. Dann nimmt man den Quetschhahn weg und bestreicht auch den von ihm gequetschten und mitunter etwas verletzten Theil des Schlauches bis über die Glasröhre herauf mit Wachs. So wird mit sämmtlichen Kugeln verfahren; sie werden dann mit einem Tuche bedeckt und in einem zu schliessenden Kasten bis zum Gebrauche sicher aufbewahrt. Bei sechs bis acht Kugeln ist die ganze Arbeit des Verschliessens in etwa 10 Minuten ausgeführt. Es muss wohl beachtet werden, dass der Zerlegungsapparat, event. auch ein Theil des Absorptionsgefässes, noch mit Knallgas gefüllt ist und deshalb nicht sofort dem Tageslicht ausgesetzt werden darf.

Man bedecke die genannten Apparate mit einem Tuche, trage sie in

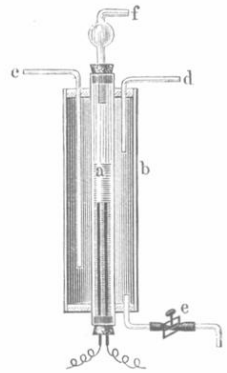
[1]) Man quetscht den Schlauch mit den Fingern der linken Hand zusammen, ehe man an dieser Stelle durchschneidet, und schiebt das Glasstäbchen durch die meistens noch vom Schnitt her zusammengeklebte Schlauchöffnung.

den Keller oder an sonst einen dunklen Ort und nehme hier die verschliessenden Korke weg.

Zur elektrolytischen Entwickelung des Chlorknallgases hat Rosenfeld[1]) vorgeschlagen, die Salzsäure auf 100° zu erhitzen, um so die Löslichkeit des Chlors in ihr möglichst zu beseitigen.

Der Apparat (Fig. 172) besteht aus einem etwa 18 mm weiten und 17 cm hohen Glasrohre *a*, in dessen unterer Oeffnung mittelst eines Kautschukstopfens zwei Kohlenelektroden befestigt sind, und dessen obere Oeffnung einen mit einer etwa 14 cm hohen Kugelröhre versehenen Pfropfen trägt. Dieses Zersetzungsgefäss wird durch einen Dampfmantel *b* erhitzt. Das Mantelrohr mag etwa 4,5 cm Weite haben. Von oben reichen zwei Glasröhren in dasselbe. Durch *c* tritt später der Dampf ein, durch *d* aus. Das Condensationswasser kann unten bei *e* abgelassen werden.

Fig. 172.



Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung gleicher Volumina Salzsäure und Wasser, welche in der Hitze mit Kochsalz gesättigt wurde; man fügt ausserdem noch so viel Salz mehr hinzu, dass bei 100° noch etwas ungelöst bleibt. Mit dieser Mischung sammt dem Bodensatz füllt man das Zersetzungsgefäss bis zu zwei Dritteln.

Bei der Ausführung des Versuches (natürlich im verdunkelten Zimmer bei Lampenbeleuchtung) leitet man Wasserdampf aus einem Kolben durch *c* in das Mantelrohr ein. Nach Annahme constanter Temperatur soll das innere Rohr nicht höher als zu $^3/_4$ gefüllt sein. Während ununterbrochen Wasserdampf durchströmt, lässt man den Strom von wenigstens zwei Bunsen'schen Elementen durch die Salzsäure gehen und befestigt mit Kautschukschlauch bei *f* mehrere an einander gereihte, mit dem Chlorknallgas zu füllende trockene Glaskugeln. Legt man eine kleinere Kugel vor, so ist diese bereits nach wenigen Minuten genügend gefüllt und kann abgenommen und zur Explosion gebracht werden.

Zweckmässiger Weise füllt man vor der Vorlesung etwa sechs Kugeln und verschliesst sie, wie S. 238 angegeben. Wenn die letzte Kugel der Reihe gut explodirte, so kann man sicher sein, dass auch die Füllung der stromauf befindlichen Kugeln eine gute ist. Die Hofmann'sche Röhre (s. Analyse des Chlorknallgases) braucht etwa 10 Minuten zur Füllung. Soll der Apparat zur Darstellung grösserer Mengen von Chlorknallgas dienen, so muss neue Salzsäure von Zeit zu Zeit zugefügt werden.

---

[1]) Ber. 20, 1154.

Explodirenlassen der mit elektrolytisch dargestelltem Chlorknallgas gefüllten Kugeln.

Durch directes Sonnen- oder Tageslicht. Wenn directe Sonnenstrahlen zur Vorlesungszeit den Experimentirtisch treffen, so ist dies am bequemsten, anderenfalls lässt man, wenn möglich, von aussen mit Hülfe eines Spiegels Sonnenstrahlen auf den Tisch reflectiren, stellt an den beleuchteten Platz eine etwas grosse, starkwandige Glasglocke mit der Mündung nach unten und deckt eine Kappe von Pappendeckel darüber. Hierauf legt man eine der Knallgaskugeln, welche von einem Tuche bedeckt ist, unter die Glocke, zieht das Tuch wieder weg und nimmt dann auch die Kappe ab. Augenblicklich explodirt die Kugel, aber ganz ungefährlich, da die Splitter von der bedeckenden Glasglocke zurückgehalten werden.

Auch in der Weise lässt sich eine Knallgaskugel durch das Sonnenlicht zur Explosion bringen, dass man sie von einem schattigen Orte aus — etwa zum Fenster hinaus — bis in die von der Sonne beschienene Luft in die Höhe wirft.

Steht kein directes Sonnenlicht zur Verfügung, so kann man bei einigermaassen heller Tagesbeleuchtung eine jener Kugeln einfach dadurch zur Explosion bringen, dass man sie mit dick behandschuhter Hand geradezu durch das wenig geöffnete Fenster ins Freie hält. Dabei ist aber die Vorsicht zu gebrauchen, dass man die Kugel, welche an der einen Röhre unter Festhaltung des hier befindlichen Glasstäbchens gefasst wird, so richtet, dass das andere Röhrenende durch die Explosion nicht nach der Fensterscheibe, sondern nach aussen hin weggeschleudert wird.

Explosion durch Magnesiumlicht. Ist das Tageslicht zu schwach, um die Ausführung eines der angegebenen Versuche zu ermöglichen, so nehme man die Explosion, gerade wie oben beschrieben, unter einer hohen, starkwandigen Glocke vor, stecke aber die Kugel auf ein enghalsiges Fläschchen und halte ausserhalb der bedeckenden Glocke ziemlich nahe an deren Wandung einen brennenden Magnesiumdraht. Magnesiumband oder mehrere zusammengedrehte Drähte liefern intensiveres Licht, als ein dünner Draht allein, welcher mitunter nur sehr schwache Explosion hervorruft, der die Kugelwände widerstehen.

Ganz unfehlbar wirkt jedoch Magnesiumpulver, welches jetzt überall im Handel zu finden ist. Man füllt etwas Magnesiumpulver in eine federkielweite Glasröhre, stellt einen kräftigen Dreibrenner neben das Gefäss, welches die Knallgaskugel bedeckt und schüttet nun schief von oben herab das Magnesiumpulver in die Flamme, etwa in der Höhe der auf ein Fläschchen gesteckten Kugel. Der äusserst intensive Magnesiumblitz verursacht stets heftige Explosion (s. S. 235).

Auch die Flamme des in Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs bewirkt das Explodiren der Chlorknallgaskugeln. Die

betreffenden Vorrichtungen siehe bei Schwefelkohlenstoff. Die Anwendung brennenden Magnesiums ist aber bei Weitem bequemer.

Sind die Wände der Kugel etwas stark, so ereignet es sich oft, dass nur die Kautschukröhrchen oder die Glasstäbchen allein weggeschleudert werden, ohne dass die Kugel zerplatzt. Der Knall ist aber kaum weniger heftig.

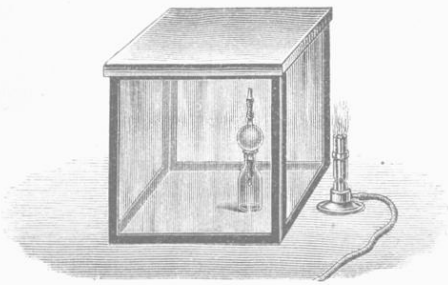
Chemische Wirkung verschiedenfarbiger Lichtstrahlen.

Zum Beweis, dass die chemisch kräftigsten Strahlen nicht zugleich die hellsten sind, und dass blaue und violette Strahlen bei Weitem energischer die Vereinigung des Chlors mit Wasserstoffgas bewirken, als gelbes oder rothes Licht, lassen sich interessante Versuche anstellen.

Man benutzt dabei verschieden gefärbte Glasscheiben oder Glascylinder, welche die ihrer Farbe entsprechenden Strahlen des weissen Lichtes durchlassen, die übrigen aber absorbiren (siehe S. 235).

Fig. 173 zeigt einen 20 bis 30 cm hohen und breiten Kasten, dessen Wände von gefärbten Glasscheiben gebildet sind. Ein nur lose aufzulegender Holzdeckel verschliesst die obere Oeffnung dieser bunten Laterne. Als Scheiben wähle man ungefärbtes, dunkelgelbes, rothes und königsblaues (Kobalt-) Glas. Auf den Boden der Laterne, nicht zu weit von der entsprechenden Scheibe, wird ein enghalsiges Fläschchen von solcher Höhe gestellt, dass die alsdann auf dasselbe gesteckte Knallgaskugel etwa in der Mitte der Scheibe erscheint.

Fig. 173.



Steht Sonne zur Verfügung, so kann man, ehe die Kugel von oben eingesetzt wurde, mit Hülfe eines Spiegels ein Strahlenbündel so in die Laterne reflectiren, dass die Mitte der Scheibe vorzugsweise beleuchtet wird. Dann stellt man einen Schirm vor die Laterne, welcher die Strahlen abhält, setzt die in ein Tuch gehüllte Knallgaskugel durch die obere Oeffnung der Laterne ein, nimmt dann das Tuch weg und legt den Holzdeckel auf. Wird nun der Schirm entfernt, so fallen die Strahlen direct auf die Kugel.

Ist man genöthigt, Magnesium zu verwenden, so hält man das brennende Magnesiumband oder zwei bis drei zusammengewundene Drähte mit einer Zange an die äussere Seite der betreffenden Scheibe, in der Höhe der Knallgaskugel. Bei Magnesiumpulver, welches sehr zu empfehlen ist, stellt man den Dreibrenner an die Glasscheibe und verursacht durch das stossartige Einstreuen des Pulvers in die Flamme

(s. oben) in der Höhe der Knallgaskugel einen kräftigen Blitz, der nicht allzu rasch erlöschen darf.

Zunächst ist wohl die Explosion durch weisses Licht zu zeigen, indem man die ungefärbte Scheibe zwischen Kugel und Lichtquelle bringt. Dann lege man eine neue Kugel ein (nachdem event. das Sonnenlicht durch den Schirm abgehalten wurde), dreht die Laterne so, dass nun die gelbe Scheibe der Lichtquelle zugekehrt ist, und lässt nun die Sonnenstrahlen oder das Magnesiumlicht einfallen. Es darf keine Explosion eintreten. Ist die gelbe Glasscheibe zu hell, so kann bei Anwendung von Sonne oder Magnesiumblitz leicht dennoch Explosion stattfinden, weshalb man sich vorher von der richtigen Wahl gerade der gelben Scheibe besonders überzeugen muss. Findet man kein Glas, das dunkel genug wäre, so geben mehrere über einander gelegte Scheiben von hellerer Farbe denselben Effect.

Bei Bestrahlung einer neuen Chlorknallgaskugel mit rothem Lichte tritt ebenfalls keine Explosion ein.

Eine vierte Kugel, welche durch die blaue Scheibe beleuchtet wird, zerspringt mit lautem Knall. Die dem gelben Lichte ausgesetzt gewesene Kugel, sowie die durch die rothe Scheibe beleuchtete werden bei der Bestrahlung durch das blaue Glas in vielen Fällen noch zur Explosion gebracht, vorausgesetzt, dass die gelbe und rothe Scheibe nicht zu viel Licht durchliessen und die Lichtquelle nicht allzu intensiv und nur kurze Zeit wirkte. Anderenfalls ist bereits ein grosser Theil, wenn nicht alles Chlorknallgas allmälig in Chlorwasserstoffgas übergegangen. Eine Kugel, welche zuerst durch die gelbe und dann durch die rothe Scheibe beleuchtet wurde, explodirt öfter bei der Bestrahlung mit blauem Lichte nicht mehr; übrigens hängt dies von der Farbe der Scheibe und der Dauer der Lichteinwirkung ab und muss durch den Versuch ausprobirt werden.

Wichtig ist auch, dass die gerade nicht benutzte farblose und blaue Scheibe durch ein Tuch oder einen Pappdeckel verdeckt wird.

Statt der Laterne kann man sich auch als einfacherer Vorrichtung (Volhard pflegte dieselbe zu verwenden) eines Holzkastens bedienen, in dessen eine Seitenwand eine grössere Oeffnung geschnitten ist. Letztere wird nun nach der Reihe mit der weissen, gelben, rothen oder blauen Scheibe verschlossen und die Belichtung der von oben eingesetzten Kugel vorgenommen, nachdem der Deckel wiederum aufgelegt worden ist.

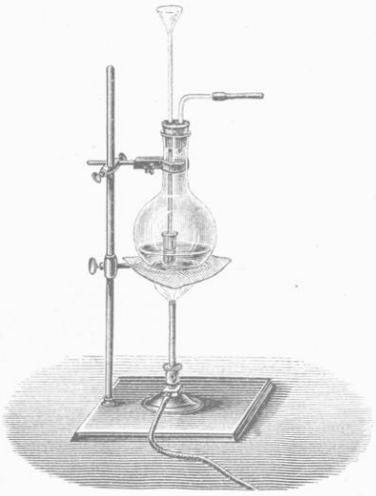
Bunsen bediente sich in seinen Vorlesungen statt der Laterne starkwandiger Cylinder von gefärbtem Glas, deren oberes, offenes Ende durch einen Deckel aus Eisenblech geschlossen werden kann, an dessen unterer Seite die Kugel aufgehängt wird. Damit letztere bei dem Aufsetzen des Deckels nicht von Licht getroffen wird, fügt man an den Deckel einen weiten Eisenblechcylinder, welcher den Glascylinder wie ein Mantel umgiebt, vermöge eines einfachen Bajonetverschlusses aber für sich allein,

ohne den Deckel, wieder abgezogen werden kann, sobald die Belichtung ausgeführt werden soll.

2. Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

a) Aus Kochsalz und Schwefelsäure. In einem geräumigen Kolben, Fig. 174, welcher mit einer hohen [1]) Trichterröhre versehen ist, erwärmt man etwa 60 g Kochsalz mit 90 g concentrirter englischer Schwefelsäure, welche vorher mit 30 ccm Wasser vermischt worden war. Das sich zuerst entwickelnde, lufthaltige Gas leitet man in den Abzug oder in einen mit nassem Bimsstein gefüllten Absorptionsthurm. Sehr zweckmässig ist es, das untere Ende der Trichterröhre in ein kurzes Präparatengläschen zu schieben, damit die Oeffnung der Röhre nicht durch Salzmasse verstopft wird.

Fig. 174.



b) Aus roher Salzsäure des Handels. Hierzu eignet sich der Apparat, Fig. 175 (a. f. S.), welcher schon bei der Ammoniakgewinnung Anwendung fand.

In dem mit langer Trichterröhre versehenen Kolben wird die Salzsäure zum schwachen Sieden erhitzt, wodurch das sich entwickelnde Chlorwasserstoffgas genöthigt wird, die Trockenflasche zu passiren, deren mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke alle Feuchtigkeit des Gases zurückhalten.

Auch durch Eintropfenlassen concentrirter Schwefelsäure in rohe Salzsäure kann ein Salzsäuregasstrom erhalten werden; diese Methode eignet sich kaum für Vorlesungszwecke.

Constanter Entwickelungsapparat für Chlorwasserstoff.

Der von Kämmerer angegebene Apparat (s. S. 185) kann auch zur Salzsäureentwickelung dienen, wenn man in die Flasche *c* grosse Stücke sublimirten Salmiaks und in den Kugeltrichter concentrirte Schwefelsäure bringt.

3. Auffangen des Gases.

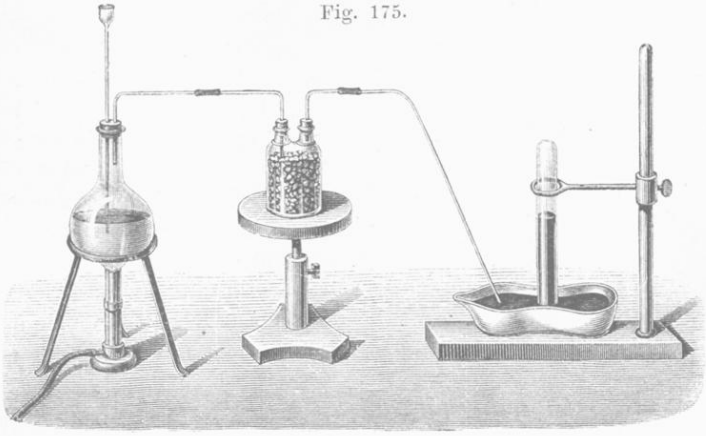
a) Ueber Quecksilber (s. Fig. 175 a. f. S.). Des starken Quecksilberdruckes halber, welcher in der Wanne überwunden werden muss,

[1]) Des starken Quecksilberdruckes halber, wenn das Gas über Quecksilber aufgefangen werden soll.

sind hohe Trichterröhren und gut schliessende und festsitzende Kork- oder Kautschukstopfen nöthig.

b) Durch Verdrängung der Luft. Das hohe specifische Gewicht des Chlorwasserstoffgases erlaubt dasselbe ebenso wie das Chlorgas (siehe S. 218) einfach in der Weise aufzusammeln, dass man das Gas bis auf den

Fig. 175.



Boden der trockenen Flaschen oder Cylinder leitet. Der Gasstrom darf nicht zu schwach sein, sonst erhält man kein luftfreies Gas. Dass das betreffende Gefäss mit Chlorwasserstoff erfüllt ist, zeigt das sofortige Erlöschen eines brennenden Spans, welcher der Mündung des Gefässes genähert wird.

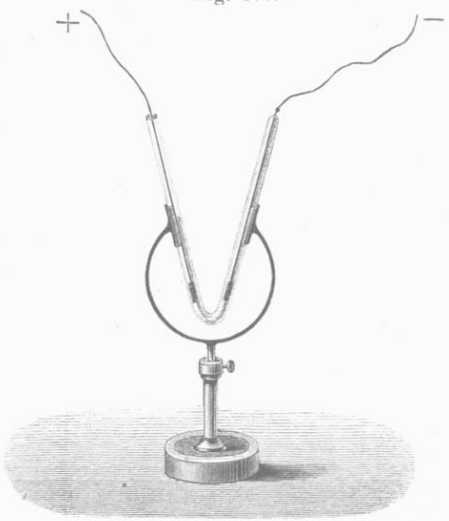
4. Versuche über die qualitative Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs.

a) Qualitative Elektrolyse der Salzsäure. Der Versuch wird ganz analog der Zerlegung der concentrirten Ammoniakflüssigkeit durch den galvanischen Strom ausgeführt, und der nämliche Apparat hierzu benutzt. In die V-Röhre, Fig. 176, bringt man durch etwas Indigolösung blau gefärbte Salzsäure von etwa 1,1 specif. Gew., so dass der geschlossene Schenkel völlig, der offene aber nur zur Hälfte angefüllt ist, und lässt dann den Strom von etwa drei bis vier Bunsen'schen Elementen zunächst in solcher Richtung durchgehen, dass der positive Pol (Kohlenpol) mit der Platinplatte des offenen Röhrenschenkels in Verbindung steht. In diesem Schenkel wird in Folge des Auftretens von freiem Chlor der Indigo entfärbt, während die Flüssigkeit des geschlossenen Schenkels, in welchem sich Wasserstoffgas ansammelt, ihre blaue Farbe behält.

Hat sich eine genügende Menge Gas gesammelt, so wird der Strom unterbrochen, der offene Röhrenschenkel völlig mit Salzsäure angefüllt

und mit dem Daumen verschlossen. Durch Neigen der V-Röhre lässt man das Wasserstoffgas in den ursprünglich offenen Schenkel übertreten, entzündet es durch einen brennenden Holzspan und charakterisirt es so als Wasserstoffgas.

Fig. 176.



Hierauf wird, nachdem der geschlossene Röhrenschenkel wieder völlig mit Säure gefüllt ist, der Versuch mit gewechselten Poldrähten wiederholt. Es sammelt sich, wenn der Indigo zerstört ist, das Chlor als gelbgrünes Gas allmälig im geschlossenen Schenkel, doch bedarf dieser Versuch etwas längerer Zeit, je nach der Stärke der Batterie natürlich, weil die Säure sich zunächst mit Chlor sättigen muss, ehe dieses als Gas unabsorbirt abgeschieden wird.

b) Zerlegung des Chlorwasserstoffs durch Kalium und Natrium.

α) Ein bohnengrosses Stückchen Kalium wird in einer Kugelröhre erhitzt, durch welche trockenes Chlorwasserstoffgas strömt. Das Metall überzieht sich mit einer weissen Salzkruste, schmilzt und entzündet sich schliesslich. Den austretenden Wasserstoff entzündet man an dem zu einer etwas weiten offenen Spitze ausgezogenen, freien Ende der Kugelröhre. Das Gas brennt wegen beigemengten Chlorkaliums mit violetter Flamme.

β) Trockenes Chlorwasserstoffgas leitet man in nicht zu raschem Strome durch eine weite Glasröhre in ein mit Natriumamalgam (1 Thl. Natrium auf 200 Thle. Quecksilber [1]) gefülltes Fläschen, Fig. 177 (a. f. S.). Das austretende Gas kann direct entzündet werden, es ist Wasserstoff. Wegen des zu überwindenden starken Quecksilberdruckes muss der Chlorwasserstoffentwickelungskolben mit einer genügend hohen Trichterröhre versehen sein.

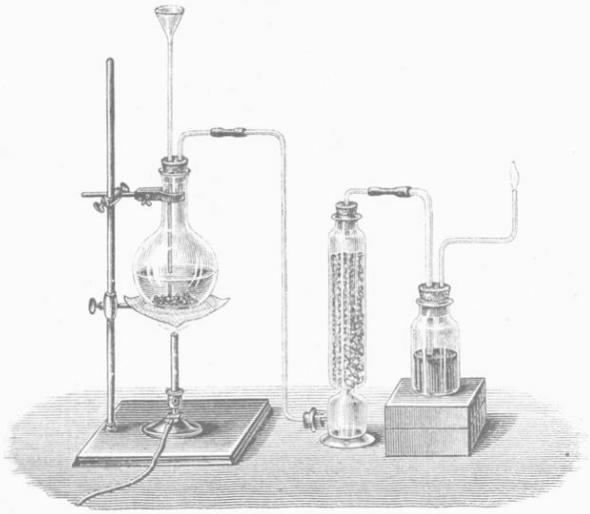
5. Versuche über die quantitative Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs.

a) Volumetrische Zersetzung des Chlorwasserstoffgases durch Natriumamalgam (A. W. Hofmann). Eine U-förmig gebogene,

[1]) Bezüglich der Bereitung siehe bei Natrium.

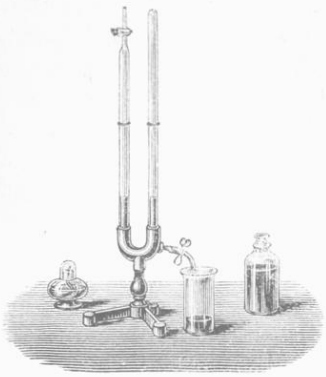
auf einem Stativ befestigte Röhre, Fig. 178, welche im Ganzen etwa 50 cm lang und 1,5 cm weit ist, besitzt an einem Ende einen Glashahn, während das andere völlig offen ist. Etwas über der Biegung findet sich eine

Fig. 177.



Ansatzröhre mit Glashahn angebracht, welcher auch durch eine Kautschukröhre nebst Quetschhahn ersetzt werden könnte.

Fig. 178.



Bei geschlossenem Quetschhahn, aber geöffnetem oberem Hahn wird der Apparat vollständig mit Quecksilber gefüllt. Hierauf schliesst man den oberen Hahn und lässt durch den unteren so viel Quecksilber ausfliessen, dass sein Niveau das Ansatzrohr erreicht.

Ein Apparat, welcher (durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke) wohl getrocknetes Salzsäuregas liefert, wird nun mit einer langen Glasröhre verbunden, deren offenes Ende ein etwa 5 cm langes Stück Kautschukschlauch trägt. Wenn der Salzsäuregasstrom alle Luft ausgetrieben hat, führt man langsam die Röhre in den offenen Schenkel der U-Röhre so tief ein, dass die Gasblasen aus dem sich umbiegenden Kautschukschlauch in den geschlossenen Schenkel treten. Vor der Ausführung dieses Versuches muss man sich jedenfalls überzeugt haben, dass der Kautschukschlauch bezüglich seiner

Dicke etc. richtig gewählt ist und durch das Quecksilber in den geschlossenen Schenkel hinübergeschoben werden kann, ohne sich zu knicken.

Ist das untere Ende der Glasröhre ganz wenig aufwärts gebogen, so erleichtert dies jene Manipulation sehr wesentlich.

Wenn ein genügendes Gasquantum eingetreten, d. h. die Röhre etwas über die Hälfte gefüllt ist, so entfernt man die Zuleitungsröhre rasch, giesst so viel Quecksilber in den offenen Schenkel, dass das Niveau in beiden Schenkeln gleich hoch steht und bezeichnet den das Gas erfüllenden Raum mit einem Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt).

Der leere Raum des offenen Schenkels wird nun mit Natriumamalgam [1]) (1 Thl. Natrium auf 200 Thle. Quecksilber) vollständig angefüllt und die Mündung mit einem Kautschukstopfen geschlossen, so dass sich keine Luft unter demselben befindet. Durch Neigen des Apparates lässt man das Chlorwasserstoffgas zu dem Amalgam herübertreten und bewirkt durch vorsichtiges Schütteln die vollständige Zersetzung des Gases. Dann wird letzteres sämmtlich wieder in den geschlossenen Schenkel hinübergebracht.

Nach Entfernung des Kautschukstopfens stellt man durch Ablassen des Quecksilbers mit Hülfe des Quetschhahnes dasselbe in beiden Schenkeln auf gleiches Niveau und constatirt, dass das Gasvolum jetzt genau die Hälfte des angewandten Salzsäuregases beträgt.

Die Natur des zurückgebliebenen Gases kann leicht durch Entzünden desselben erkannt werden, indem man, nach dem Aufgiessen von Quecksilber im offenen Schenkel, das Wasserstoffgas durch langsames Oeffnen des oberen Hahnes gegen einen brennenden Span ausströmen lässt.

Einfacher lässt sich der Versuch in der Weise anstellen, dass man eine einerseits geschlossene Röhre über Quecksilber im Kropfcylinder mit Chlorwasserstoffgas füllt und dann ein compactes Stück frisch vor der Vorlesung bereiteten Natriumamalgams einschiebt. Man verschliesst mit dem Daumen, schüttelt die Röhre und öffnet sie wieder unter Quecksilber (Volhard).

b) Volumetrische Analyse des Chlorknallgases durch Jodkalium. Wenn der vorstehende Versuch ergeben hat, dass 1 Vol. Chlorwasserstoffgas $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas enthält, so ist hiermit noch nicht entschieden, ob auch gerade $^1/_2$ Vol. Chlor darin gebunden ist, da bei der Vereinigung Verdichtung oder Ausdehnung stattgefunden haben kann.

Man könnte den obigen Versuch vielleicht dahin abändern, dass statt des Chlorwasserstoffgases elektrolytisches Chlorknallgas durch Natriumamalgam zerlegt wird, besser aber lässt sich die Zerlegung mittelst Jodkaliumlösung ausführen, wozu der Apparat Fig. 179 (a. f. S.) verwendet werden kann.

In einem nur durch schwaches Lampenlicht erleuchteten Raume wird, gerade wie oben angegeben, Salzsäure durch den elektrischen

[1]) Bezüglich der Bereitung siehe bei Natrium.

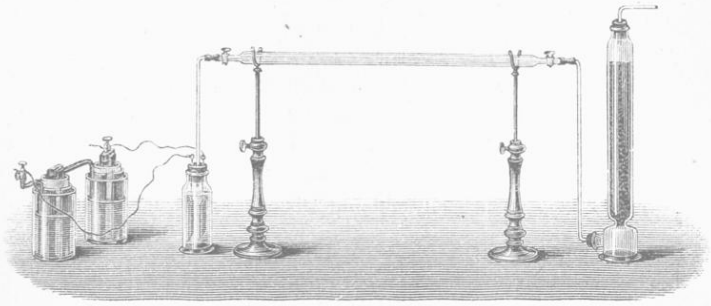
Strom zerlegt, das Chlorknallgas aber diesmal durch eine horizontal liegende, 40 bis 50 cm lange und 1,5 cm weite Glasröhre geleitet, welche an beiden Enden mit Glashähnen verschlossen werden kann. Das andere Ende dieser Röhre steht mit dem Abzuge oder einem Absorptionsthurme in Verbindung, welcher mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält.

Nach einer Stunde etwa wird die Röhre mit richtig zusammengesetztem Chlorknallgas gefüllt sein. Man unterbricht dann den galvanischen Strom und schliesst sorgfältig die Hähne.

Die so gefüllte Röhre wird in ein schwarzes Tuch eingeschlagen und in dieser Weise bis zum Gebrauche in der Vorlesung aufgehoben.

Zur Ausführung des Versuches füllt man das eine, etwas erweiterte Röhrenende mit concentrirter Jodkaliumlösung, ohne die Röhre im

Fig. 179.



Uebrigen von ihrer Umhüllung frei zu machen, setzt dann einen dünnen, langen Kork auf, öffnet den Glashahn und schiebt den Kork tiefer in das Röhrchen ein. Hierdurch werden einige Tropfen der Jodkaliumlösung in die weitere Röhre gepresst, und es beginnt sofort die Chlorabsorption. Alsbald schliesst man den Glashahn und lässt die eingedrungene Flüssigkeit sich an den Wänden der Röhre ausbreiten. Ist zu wenig Jodkaliumlösung in die Röhre gelangt, so schiebt man den Kork, nachdem der Hahn wieder geöffnet ist, tiefer hinein, oder im Falle sich dies nicht ausführen liesse, nimmt man nach Schluss des Hahnes den Kork ganz weg, füllt das Röhrenende von Neuem völlig mit der Lösung an und wiederholt die angegebene Manipulation.

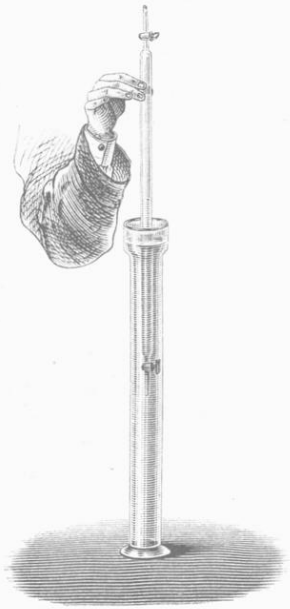
Hierauf taucht man das eine Ende der Röhre in verdünnte Jodkaliumlösung, welche sich in einem Kropfcylinder befindet, Fig. 180, öffnet den unteren Glashahn unter der Flüssigkeit und senkt die Röhre so tief in den Cylinder, dass das Niveau aussen und innen gleich hoch steht.

Es ergiebt sich, dass genau die Hälfte der Röhre von Flüssigkeit erfüllt wird und somit das ursprünglich vorhandene Chlorgas die Hälfte des Chlorknallgasvolums betragen hatte.

Das rückständige Gas, Wasserstoff, lässt sich entzünden, wenn man die Röhre tiefer in den Cylinder einsenkt und den oberen Glashahn langsam öffnet.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass das Chlorwasserstoffgas aus gleichen Volumina Chlor und Wasserstoff ohne Verdichtung entsteht.

Fig. 180.



Statt dieser etwas umständlich zu handhabenden geraden Röhre empfahl A. W. Hofmann später[1]) eine U-förmige Röhre an Stelle der geraden Röhre zu verwenden. Dabei empfiehlt es sich, die elektrolytisch entwickelten Gase bis zu dem Augenblicke durch die Röhre streichen zu lassen, in welchem man die Jodkaliumlösung durch den offenen Schenkel einfliessen lassen will. Selbstverständlich ist die ganze U-Röhre während des Füllens mit einer dicht schliessenden Hülle von schwarzem Tuch zu umgeben. Aus diesem Grunde ist der Versuch zur Anstellung bei Tagesvorlesungen wenig geeignet.

c) Directer volumetrischer Beweis, dass Chlor und Wasserstoff sich ohne Volumänderung mit einander vereinigen. Die oben erwähnte Thatsache, dass die Vereinigung der beiden Gase ohne Volumveränderung stattfindet, lässt sich auch durch folgenden Versuch beweisen.

Eine an beiden Enden mit Glashähnen versehene, 40 bis 50 cm lange und 0,5 cm weite, dickwandige Glasröhre, welche in der Nähe des einen Endes zu einer Kugel von 3 bis 4 cm Durchmesser und bedeutender Wandstärke aufgeblasen ist, wird ganz wie bei dem früheren Versuche im dunklen Zimmer mit elektrolytischem Chlorknallgas gefüllt.

So vorbereitet, bewahrt man die wohl verhüllte Röhre bis zum Gebrauche auf.

Steht Sonnenlicht im Vorlesungssaal zur Verfügung, so bewirkt man die Vereinigung der gemengten Gase durch directe Bestrahlung der Röhre, wobei die Vorsicht, das Gesicht durch ein grosses Drahtnetz zu schützen, nicht zu vernachlässigen ist. Anderenfalls hält man unter derselben Vorsichtsmaassregel neben die Röhre einen brennenden Magnesiumdraht, oder führt die Belichtung mittelst eines Magnesiumblitzes oder des in Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs[2]) aus, wobei die

[1]) Berl. Ber. 15, 2656. [2]) Hierüber siehe bei Schwefelkohlenstoff.

Lichtquelle der Kugel der Röhre ziemlich nahe gebracht wird. Die Vereinigung geschieht unter Feuererscheinung und leichtem Schlag.

Wenn keine Explosion eingetreten sein sollte, so vollendet man die Vereinigung der Gase durch nochmalige Belichtung.

Hierauf wird, nach dem Erkalten des Gases, das eine Röhrenende in Quecksilber getaucht und der untere Hahn geöffnet. Es tritt weder Gas aus noch Quecksilber ein, ein Beweis, dass keine Volumenänderung stattgefunden hat.

Dass die Vereinigung der Gase zu Chlorwasserstoffgas wirklich geschehen war, lässt sich in der Weise zeigen, dass man durch Lackmustinctur blau gefärbtes Wasser auf das Quecksilber im Becherglase giesst und die Röhre so weit in die Höhe hebt, dass das Wasser eintreten kann. Die ganze Röhre füllt sich fast momentan mit Wasser, dessen Färbung in Roth übergeht.

A. W. Hofmann[1]) gab auch folgenden, dem gleichen Zwecke dienenden Versuch an. In einen weithalsigen, mit gut getrockneter Luft erfüllten Zweiliterballon hängt man bei Lampenlicht eine mit Chlorknallgas gefüllte Kugel, indem man sie mittelst eines Drahtes an dem den Kolben verschliessenden Kautschukstopfen befestigt. Letzterer trägt ein Manometer, welches aus einer verschlungenen Sicherheitsröhre besteht, deren Schenkel bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt sind. Damit der Stand des Quecksilbers von Weitem gesehen wird, sollte der Quecksilberfaden etwa 1 cm Dicke haben. Beim Eindrücken des Stopfens steigt das Quecksilber im äusseren Schenkel ein wenig; man markirt seinen Stand durch einen Kautschukring. Selbstverständlich muss der Apparat, der ein äusserst empfindliches Luftthermometer darstellt, während des Versuches vor Temperaturschwankungen, Luftströmungen, strahlender Wärme einer Gaslampe etc. geschützt sein.

Ob der Stopfen gut schliesst, erkennt man leicht bei Berührung des Ballons mit der warmen Hand.

Zur Ausführung des Versuches wird der (bei Tagesbeleuchtung im Hörsaal natürlich in ein schwarzes Tuch gewickelte) Apparat hinter einem Drahtschirm neben eine Gaslampe gestellt und (nach Wegnahme der Hülle) eine reichliche Menge Magnesiumpulver in die Flamme geschüttet. (Wird die Chlorknallgaskugel nicht zertrümmert, so ist der Versuch misslungen.)

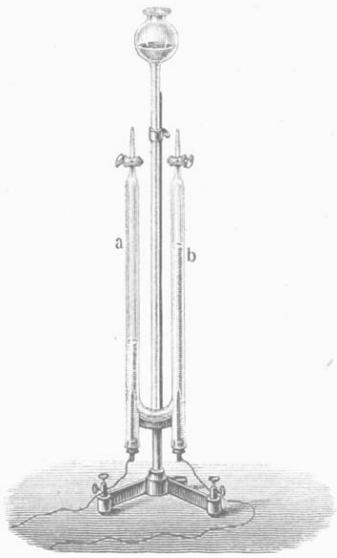
Nach wenigen Augenblicken zeigt das Manometer wieder den vorigen Stand, ein Beweis, dass weder Ausdehnung noch Verdichtung stattgefunden hat. War die Luft nicht gut getrocknet, so zeigt sich ein kleiner Ueberdruck von aussen; in minimaler Weise übrigens stets, weil das Chlorknallgas feucht war.

d) Die volumetrische Elektrolyse der Salzsäure ergiebt nur bei Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln gute Resultate. Als

[1]) Berl. Ber. 15, 2657.

Elektroden müssen kleine Cylinder aus Gaskohle verwendet werden, da Platin angegriffen wird; statt reiner Salzsäure ist eine gesättigte Kochsalzlösung, welcher $^1/_{10}$ Vol. concentrirter Chlorwasserstoffsäure zugefügt wurde, zu benutzen, damit die Chlorabsorption durch die Flüssigkeit unbeträchtlicher wird. Aus demselben Grunde eignet sich auch die gewöhnliche U-Röhre nicht zu dem Versuche, weil das Chlorgas zu leicht in den das Wasserstoffgas enthaltenden Schenkel hinüberdiffundirt; daher ist man genöthigt, parallele, durch ein Verbindungsstück communicirende Röhren zu verwenden, an welchem ein trichterrohrartiges Steigrohr angeschmolzen ist. In Folge der Gasansammlung würde sich die Flüssigkeitssäule in dem Steigrohre erhöhen und hierdurch einen die Absorbirung des Chlors vermehrenden Druck ausüben; um dem zu begegnen, ist an dem Steigrohr in der Höhe der Hähne eine Ansatzröhre angeschmolzen, durch welche die verdrängte Flüssigkeit ausfliesst.

Fig. 181.



Zur Elektrolyse ist eine constante, kräftige Batterie nöthig (sechs bis acht Bunsen'sche Elemente), deren Strom vor der Vorlesung eine halbe Stunde im Apparate bei geöffneten Hähnen circuliren muss, damit die Flüssigkeit sich mit Chlor sättigt und dann späterhin richtige, gleich grosse Gasvolumina liefert.

Um die Gase durch ihre Eigenschaften zu charakterisiren, giesst man die ausgelaufene Flüssigkeit, nachdem das Ansatzröhrchen verschlossen ist, in die Steigröhre zurück, und bringt an die Mündung des Wasserstoff enthaltenden Schenkels eine Flamme. Bei langsamem Oeffnen des Hahnes entzündet sich das ausströmende Gas. In die Oeffnung des Chlorschenkels schiebt man etwas zusammengerolltes, feuchtes Lackmuspapier und öffnet den Hahn ganz wenig; das Papier wird nach kurzer Zeit gebleicht erscheinen.

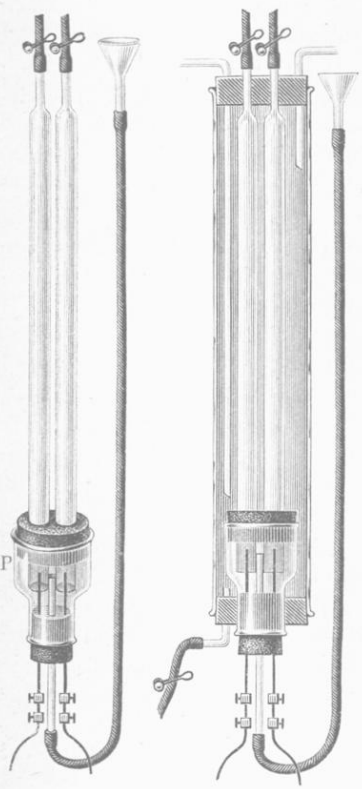
Genau genommen wird bei diesem Versuche das Gas zum Theil nicht durch die Elektrolyse der Salzsäure, sondern durch diejenige der Kochsalzlösung gewonnen. Will man aber bei Anwendung reiner Salzsäure durch Elektrolyse die richtigen Gasvolumina auffangen, so ist es nöthig, den Versuch in der Wärme vorzunehmen, um das Absorptionsvermögen der Flüssigkeit für Chlor genügend zu vermindern. — Rosenfeld[1]) hat

[1]) Berl. Ber. 19, 1899.

daher den vorstehend beschriebenen Hofmann'schen Apparat in einen Dampfmantel eingesetzt (Fig. 182).

Die Dimensionen sind etwa folgende: Das trichterartige Gefäss (Stück eines Petroleumrundbrenners) ist 7 cm hoch und oben 4,5 cm, unten 3 cm weit; der Hals unten hat 3 cm Höhe. Die Gassammelröhren sind etwa 40 cm hoch, das Mantelrohr ist 5 cm weit. Die Gassammelröhren werden durch den Trichter zu $^4/_5$ mit Salzsäure (Gemisch aus 100 Vol. Wasser und 140 bis 150 Vol. rauchender Säure) gefüllt.

Fig. 182.



Zur Ausführung des Versuches ist zunächst Dampf einzuleiten, bis die Salzsäure genügend erhitzt ist (circa 76°).

Dabei entweichen einige Blasen der ausgedehnten Luft aus dem Gefässe *P* durch die Gassammelröhren. Dann leitet man den Strom von wenigstens zwei Bunsen'schen Elementen, besser ist eine stärkere Batterie, durch die Salzsäure bei geöffneten Quetschhähnen, bis die Flüssigkeit in der zur Chloraufnahme bestimmten Röhre mit Chlor gesättigt ist. Es ist nicht gerathen, den Quetschhahn der Chlorröhre während des Sättigens zu schliessen, da sonst die fast mit Chlor gesättigte Säure hinausgedrückt und später durch ungesättigte ersetzt wird. Nach fünf bis zehn Minuten schliesst man gleichzeitig beide Quetschhähne und beobachtet nun, dass sich die beiden Gase zu gleichen Volumina entwickeln.

6. Versuche über Eigenschaften und Zersetzungen des Chlorwasserstoffgases.

a) Reaction. Angefeuchtetes oder trockenes Lackmuspapier wird von Salzsäuregas intensiv geröthet.

b) Löslichkeit in Wasser. Hierüber können die analogen Versuche wie mit Ammoniakgas (S. 205 u. f.) angestellt werden:

α) Oeffnen kleiner, mit Chlorwasserstoff gefüllter Stöpselgläschen unter Wasser.

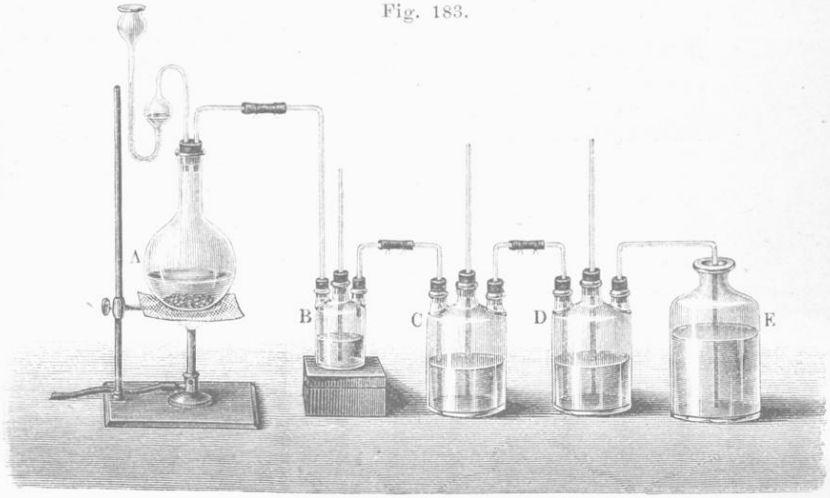
β) Einbringen von ganz wenig Wasser in einen mit Chlorwasserstoff gefüllten und über Quecksilber abgesperrten Cylinder.

γ) Der Springbrunnenversuch, bei welchem die Flasche aber in der Weise mit dem trockenen Gase zu füllen ist, dass man dasselbe durch eine Röhre bis auf den Boden des aufrecht stehenden Gefässes leitet. Das specifisch schwere Chlorwasserstoffgas treibt die Luft nach oben zu hinaus. Die Flasche ist gefüllt, wenn eine brennende Kerze an ihrer Mündung erlischt.

Das Wasser, welches in die Flasche einstürzen soll, dürfte mit blauer Lackmustinctur zu färben sein.

δ) Darstellung wässeriger Salzsäure. In einem mit Trichterrohr versehenen Entwickelungskolben übergiesst man Kochsalz mit zu gleichen Theilen verdünnter Schwefelsäure und leitet das beim Erwärmen auftretende Gas in einen Woulf'schen Flaschenapparat, Fig. 183.

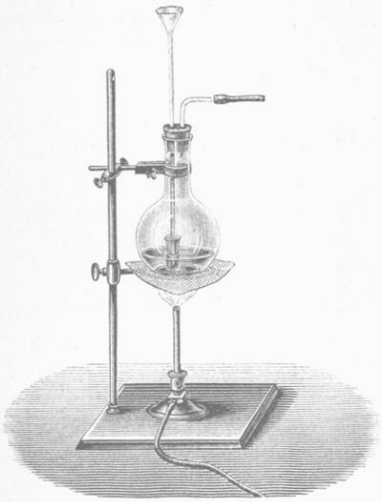
Fig. 183.



Mitunter ereignet es sich, dass das Wasser der ersten Flasche bei schwächer werdendem Gasstrome in das Entwickelungsgefäss zurücksteigt, weil die Trichterröhre durch die Salzmasse verstopft ist und ihren Sicherheitsdienst versagt. Es ist daher gerade bei diesem Versuch empfehlenswerth, entweder eine gebogene Sicherheitsröhre zu verwenden, wie Fig. 180 zeigt, oder eine gerade, lange Trichterröhre, deren unteres Ende bei horizontal gehaltenem Kolben in ein verkürztes Probirröhrchen geschoben wird, Fig. 184 (a. f. S.). Dasselbe füllt sich zunächst beim Eingiessen der Säure durch den Trichter und sperrt dessen Röhre somit ab, während die nachfolgende Säure aus dem Probirröhrchen überläuft und die Gasentwickelung veranlasst.

c) Chlorwasserstoffgas und eine Flamme. In einen mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Cylinder taucht man eine Wachskerze, welche an umgebogenem Drahte befestigt ist. Das Gas selbst entzündet sich nicht und die Kerzenflamme erlischt.

Fig. 184.



7. Bildung von Chlormetallen.

a) Durch directe Vereinigung der Metalle mit Chlor siehe bei Chlor: Verbrennungsversuche.

b) Bei Einwirkung von Chlor auf Oxyde und Hydroxyde, siehe bei Chlor: Deplacirung des Sauerstoffs durch dasselbe, ferner bei unterchloriger Säure.

c) Bei Zerlegung des Chlorwasserstoffs durch Metalle, Metalloxyde und Hyperoxyde. Dass Kalium und Natrium das Chlorwasserstoffgas unter Wasserstoffabscheidung zersetzen, wurde bereits früher (S. 245 u. f.) erwähnt.

α) Viele Metalle entwickeln, wenn sie mit wässeriger Salzsäure übergossen werden, Wasserstoffgas, während das gebildete Chlormetall sich im Wasser auflöst.

Eiserne Nägel oder granulirtes Zink übergiesst man in einem Kölbchen mit starker Salzsäure und entzündet nach einigen Augenblicken (nicht zu früh!) das austretende Gas an der Mündung des Gefässes.

β) Viele Metalloxyde und -hydroxyde lösen sich in wässeriger Salzsäure leicht auf, aber ohne Gasentwickelung.

Kupferoxyd wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Bei Abwesenheit von Wasser kann dieser Process unter Umständen von bedeutender Temperaturerhöhung begleitet sein:

Wasserfreies Baryumoxyd wird in einer Kugelröhre erhitzt und alsdann ein rascher Strom von wohl getrocknetem Chlorwasserstoffgas darübergeleitet. Siehe Fig. 155, S. 221. Das Baryumoxyd beginnt heftig zu erglühen und wird unter Wasserbildung in Chlorbaryum überführt. Das austretende, überflüssige Gas leitet man in den Abzug oder in einen Absorptionsthurm, der mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält.

γ) Hyperoxyde resp. solche Oxyde, deren correspondirende Chlormetalle nicht existiren oder leicht zersetzbar sind, entwickeln beim Er-

wärmen mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure Chlorgas unter Bildung eines Chlormetalls.

Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd (Braunsteinpulver) wird in einem Probirröhrchen oder Kölbchen mit starker Salzsäure erwärmt und ein Streifen angefeuchtetes Lackmuspapier in die Mündung des Gefässes geschoben. Das Papier ist bald gebleicht — ein Beweis für die Anwesenheit des Chlorgases.

8. Reactionen der Chlorwasserstoffsäure und der löslichen Metallchloride.

Eine concentrirte Lösung von essigsaurem Blei wird durch concentrirte Salzsäure oder starke Lösungen von Metallchloriden, Chlornatrium z. B., gefällt. Der weisse, krystallinische Niederschlag von Chlorblei ist löslich in heissem Wasser.

Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab und erhitzt mit vielem Wasser zum Kochen.

Chlorwasserstoffsäure und die Lösungen von Metallchloriden werden selbst bei grosser Verdünnung durch die Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Der sich beim Schütteln zusammenballende, weisse Niederschlag von Chlorsilber wird im Lichte bläulich, ist unlöslich in viel Wasser und in Salpetersäure, aber leicht löslich in wässerigem Ammoniak.

§. 5.

Königswasser.

1. Lösende Wirkung des Königswassers.

In einem Probirröhrchen erwärmt man ein Stückchen echtes Blattgold mit chlorfreier Salpetersäure und ein eben solches in einem anderen Röhrchen mit reiner Salzsäure. Das Gold bleibt in beiden Fällen ungelöst. Nunmehr vereinigt man den Inhalt beider Röhrchen, worauf die Goldblättchen alsbald verschwinden.

Zinnober löst sich leicht beim Erwärmen mit etwas concentrirtem Königswasser, wobei ausser der chlorirenden auch die oxydirende Wirkung desselben zur Geltung kommt. Die Flüssigkeit enthält neben Quecksilberchlorid auch Schwefelsäure, wie nach dem Verdünnen mit Wasser durch Chlorbaryum nachzuweisen ist; ein Theil des Schwefels oxydirt sich erst nach längerem Kochen mit Königswasser.

2. Um die beim Erhitzen des Königswassers sich bildenden Producte zu zeigen, erwärmt man in einem 1 Liter fassenden Kolben ein Gemisch von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure mit 3 Vol. eben solcher Salzsäure und leitet das sich entwickelnde Gas durch zwei

Chlorcalciumröhren, um es vollständig von Feuchtigkeit zu befreien. Das so getrocknete Gas tritt dann in eine durch Eis und Kochsalz stark abgekühlte Condensationsröhre (siehe bei flüssigem Schwefligsäure-Anhydrid). Das freie Ende der letzteren führt man in den Abzug oder in einen Absorptionsthurm, welcher mit Natronlauge getränkte Bimssteinstücke enthält.

In der Condensationsröhre verdichtet sich eine blutrothe Flüssigkeit, welche Nitrosylchlorür, $NOCl$, und Nitroylchlorür, NO_2Cl (?), in wechselnden Mengen enthält.

§. 6.

Ueberchlorsäure, ClO_4H.

1. Bildung des Kaliumsalzes.

Chlorsaures Kalium wird in einem trockenen Probirröhrchen geschmolzen und so lange erhitzt, bis das Aufschäumen (die Sauerstoffentwickelung) ohne bedeutend stärkere Hitze aufhört. In diesem Falle enthält die rückständige Salzmasse Chlorkalium und überchlorsaures Kalium.

2. Darstellung der Ueberchlorsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung eignet sich kaum zu einem Vorlesungsversuche, da die Destillation des überchlorsauren Kaliums (1 Thl.) mit concentrirter Schwefelsäure (4 Thln.) und Rectification des Destillates etc. bei 110° zu viel Zeit beansprucht.

Hat man sich Ueberchlorsäure dargestellt, so erhält man bei der Destillation derselben mit viel concentrirter Schwefelsäure zuerst wenig flüssiges Monohydrat, dann feste Krystalle des zweiten Hydrates, welche sich im Halse der Retorte ansetzen.

3. Eigenschaften der Ueberchlorsäure.

Wird ein Tropfen des flüssigen Destillats auf Fliesspapier, Holz, Holzkohle oder auf Aether gebracht, so findet explosionsartige Entzündung statt. Tritt dieselbe nicht von selbst ein, so doch durch Berührung mit einer glühenden Kohle. Mit ganz wenig Wasser erstarrt jene Flüssigkeit zu den Krystallen des zweiten Hydrats. Die wasserfreie Ueberchlorsäure explodirt beim Aufbewahren nach einigen Tagen.

Das erste, wie oben beschrieben gewonnene Destillationsproduct ist durch Schwefelsäure stark verunreinigt und giebt darum keine Entzündungserscheinung mit Fliesspapier; hält man jedoch das mit der Flüssigkeit benetzte Papier über oder in eine Gasflamme, so findet von lebhaftem Funkensprühen und Geprassel begleitete Verbrennung statt.

4. Eigenschaften und Reactionen der überchlorsauren Salze.

Ueberchlorsaures Kalium wird durch Glühen unter Sauerstoffentwickelung in Chlorkalium überführt.

Reines überchlorsaures Kalium fällt Silbernitratlösung nicht. Etwas des Salzes wird im trockenen Probirrohre bis zur Beendigung des Schäumens geglüht und der entweichende Sauerstoff durch ein glimmendes Spänchen charakterisirt. Die rückständige Salzmasse löst man in Wasser und fügt Silberlösung zu. Es entsteht sofort ein kräftiger Niederschlag von Chlorsilber.

Als wichtige Reaction der Ueberchlorsäure ist die Fällung gelöster Kaliumsalze mit dem ersten Destillationsproduct auszuführen. Dasselbe erzeugt in den concentrirten Lösungen des neutralen schwefelsauren Kaliums oder Chlorkaliums sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag von überchlorsaurem Kalium, welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten aber wieder abscheidet.

§. 7.

Chlorsäure, ClO_3H.

1. Darstellung des Kaliumsalzes.

Gewaschenes Chlorgas leitet man durch eine weite Glasröhre auf den Boden eines engen Glascylinders, welcher ziemlich concentrirte, klare Kalilauge enthält. Nach einigen Minuten scheidet sich chlorsaures Kalium als weisses, blätteriges Krystallmehl aus.

2. Bildung und Gewinnung von Chlorsäure.

a) Eine concentrirte Lösung von chlorsaurem Kalium wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt und das unlösliche Kieselfluorkalium abfiltrirt.

b) Die Lösung von chlorsaurem Baryum zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure und filtrirt.

c) Die Gewinnung einer für Versuche zu verwendenden Chlorsäure muss einige Tage vor der Benutzung der Säure in Angriff genommen werden. Man löst krystallisirtes chlorsaures Baryum, welches billig im Handel zu haben ist, in möglichst wenig warmem, aber nicht heissem Wasser auf und fügt die berechnete Menge vorher verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren allmälig zu. Auf 50 g krystallisirtes Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 + 2H_2O$, sind 19,4 g reine concentrirte Schwefelsäure von 92 Proc. Hydratgehalt erforderlich.

Es ist Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit nicht heisser wie etwa 50° wird, damit die entstandene Chlorsäure sich nicht zersetzt.

Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryum wird, nachdem er sich etwas abgesetzt hat, durch ein faltiges Papierfilter abfiltrirt und die klare Flüssigkeit in einer flachen Porcellanschale über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt.

Die Concentration im Vacuum ist nur so weit zu führen, dass die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung zeigt und einige Tropfen der Säure, mit einer Glasröhre herausgenommen und auf Fliesspapier gebracht, lebhaftes Zischen bewirkt. Wird zu stark concentrirt, so zersetzt sich ein Theil der Chlorsäure und die übergestülpte Glasglocke füllt sich mit grünlichgelbem Gas.

3. Eigenschaften der Chlorsäure.

Die wässerige Säure röthet blaues Lackmuspapier.

Aus Schwefelwasserstoffwasser scheidet die Chlorsäure Schwefel ab oder oxydirt denselben bei stärkerer Concentration sogar noch zu Schwefelsäure unter Bildung von Salzsäure und Wasser.

Zusammengefaltetes Fliesspapier, welches man in concentrirte Chlorsäure taucht und dann rasch herauszieht, wird unter heftigem Geprassel zerstört; oft entzündet es sich und verbrennt mit lebhaftem Funkensprühen.

4. Eigenschaften der chlorsauren Salze.

a) Beim Erhitzen entwickeln sie Sauerstoffgas und es hinterbleibt schliesslich ein Chlormetall.

Einige Körnchen von reinem chlorsaurem Kalium löst man in Wasser und zeigt, dass salpetersaures Silber keinen Niederschlag hervorruft. Hierauf erhitzt man etwas chlorsaures Kalium im Probirrohre zum Glühen, zeigt, dass ein glimmendes Holzspänchen sich beim Eintauchen in das Röhrchen entzündet und löst die nach starkem Glühen zurückgebliebene Salzmasse in Wasser. Diese Lösung fällt aus Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

b) Ueber die Einwirkung von Eisenoxyd, Blei- oder Manganhyperoxyd auf geschmolzenes chlorsaures Kalium siehe bei Sauerstoffgas, S. 68.

c) Chlorsaures Kalium und brennbare Körper.

α) Chlorsaures Kalium und Schwefel.

Eine Messerspitze voll feingepulvertes chlorsaures Kalium wird mit etwa ebenso viel Schwefelblumen in einem innen rauhen (nicht glasirten) Porcellanmörser zusammengerieben, nachdem man die Hand mit einem Tuche umwunden hat.

Unter peitschenknallähnlichen Explosionen findet die Entzündung an den stark geriebenen Stellen des Gemisches statt.

β) Chlorsaures Kalium und Schwefelantimon — das zur Füllung der Zündspiegel für Zündnadelpatronen benutzte Gemenge — entzündet sich beim ganz gelinden Reiben.

Dieser Versuch wird analog dem vorhergehenden ausgeführt.

d) Chlorsaure Salze und Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung eines chlorsauren Salzes wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kölbchen oder Probirröhrchen erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und das sich entwickelnde gelbliche Gas, bestehend aus Unterchlorsäure und freiem Chlor, bleicht Lackmuspapier auf das Energischste. Da das Gas explosiv ist, so stelle man den Versuch nur in kleinem Maassstabe an.

§. 8.

Chlordioxyd, ClO_2 [1]), Unterchlorsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung in einigermaassen erheblicher Menge ist viel zu gefahrvoll, um in Vorlesungen ausgeführt werden zu können.

a) Um ganz ungefährlich die Leichtigkeit, mit der das Unterchlorsäuregas explodirt, zu zeigen, empfehle ich in folgender Weise zu verfahren:

Klein krystallisirtes chlorsaures Kalium (etwa zwei Messerspitzen voll) wird in einem Porcellanschälchen, welches in einem weiten, hohen und oben offenen Glasgefässe steht, mit sechs bis acht Tropfen concentrirter englischer Schwefelsäure vorsichtig mit Hülfe einer langen, als Pipette benutzten Glasröhre übergossen. Geschieht der Zusatz der Säure langsam, so tritt nicht das geringste Knistern ein. Schon nach wenigen Augenblicken erhebt sich aus dem Schälchen ein bei weissem Hintergrunde weithin sichtbares gelbes Gas, welches man von oben herab mit einem langgestielten, gebogenen Eisenstabe, etwa einem Feuerhaken, dessen Spitze in einer Gasflamme erhitzt worden war, berührt, Fig. 185 (a. f. S.). Augenblicklich erfolgt eine peitschenknallähnliche Explosion.

Das umhüllende Glasgefäss hat nur den Zweck, weggespritzte Schwefelsäure zurückzuhalten und kann auch durch andere Schutzmittel ersetzt werden.

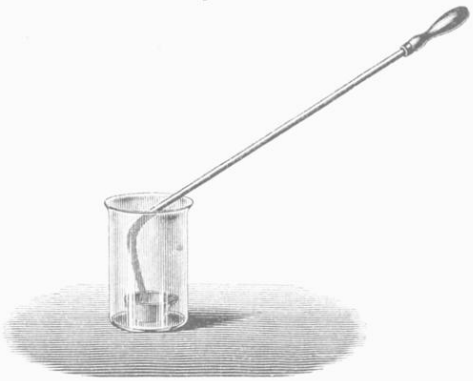
b) Chlordioxyd und Zucker. Feingepulvertes chlorsaures Kalium wird mit etwa gleich viel gestossenem Rohrzucker auf einem Bogen Glanzpapier innig vermengt, und ein Häufchen dieses Gemisches auf einem Ziegelstein mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure berührt, welcher am Ende eines langen Glasstabes hängt. Sofort tritt

[1]) Die Dampfdichte dieser Verbindung entspricht der Formel ClO_2 (L. v. Pebal, Ann. Chem. Bd. CLXXVII, 1), doch scheint die Analogie mit der sogenannten Untersalpetersäure darauf hinzudeuten, dass das Molecül jener Verbindung bei niederer Temperatur durch Cl_2O_4 ausgedrückt wird.

Entzündung ein und der ganze Haufen brennt mit violetter (Kalium-) Flamme ab.

Da hierbei, wenn zu viel Schwefelsäure gewonnen wurde, manchmal von derselben wegspritzt, so kann auch so verfahren werden, dass man eine Porcellanschale mit concentrirter Schwefelsäure ausschwenkt, und letztere so viel als möglich wieder ausgiesst. Wird jetzt das Gemisch aus Zucker und chlorsaurem Kalium mit Hülfe eines Kartenblattes in die Schale geschüttet, so verursacht die an der Schalenwandung hängen gebliebene Säure sofortige Entzündung.

Fig. 185.



Fixfeuerzeug. Das früher vielfach benutzte, sogenannte Fixfeuerzeug beruht auf dieser Reaction.

Um solches Feuerzeug herzustellen, schneidet man lange Lampenhölzchen in etwa 5 cm lange Stückchen und taucht diese einzeln mit dem einen Ende in geschmolzenen Schwefel, welcher sich als flache Schicht in einer Porcellanschale befindet. Dann werden gleiche Theile von vorher feingepulvertem Rohrzucker und eben solchem chlorsauren Kalium unter Zusatz von ein wenig Schwefelblumen mit Hülfe einer Federfahne auf Glanzpapier innig vermengt. Die geschwefelten Hölzchen taucht man einzeln in den aus jenem Gemisch mit Hülfe einiger Tropfen Gummilösung hergestellten dicken Brei, so dass ein Zündköpfchen hängen bleibt und lässt dieses dann an der Luft langsam antrocknen. In ein ganz kleines Gläschen mit Glasstopfen füllt man etwas Asbest und betropft ihn mit so viel concentrirter, englischer Schwefelsäure, dass diese gerade noch aufgesaugt wird, nicht aber im Gläschen herumfliesst.

Fig. 186.

Um eins der vollkommen getrockneten Hölzchen zu entzünden, taucht man es mit dem Zündkopf in den benetzten Asbest und zieht es schnell wieder zurück. Sofort oder nach einigen Augenblicken tritt

Entflammung ein. Das Gläschen muss stets gut verschlossen werden, da die Schwefelsäure Wasser anzieht und sonst bald unbrauchbar wird.

c) Chlordioxyd und Phosphor. Etwa 5 g krystallisirtes chlorsaures Kalium übergiesst man in einem Kelchglas mit Wasser, wirft zwei bis drei erbsengrosse Phosphorstückchen hinein und lässt dann mit Hülfe einer Trichterröhre oder Pipette, Fig. 186, etwas concentrirte Schwefelsäure auf das chlorsaure Kalium unter dem Wasser fliessen. Es entwickelt sich Unterchlorsäure, welche sich mit gelber Farbe in Wasser löst und bei der Berührung mit dem Phosphor unter schwachen Explosionen zerfällt. Der Phosphor verbrennt unter Wasser mit glänzendem Licht.

§. 9.

Chlorigsäure-Anhydrid, Cl_2O_3.

Die Darstellung dieses Körpers ist für Vorlesungszwecke ungeeignet, weil bei der nicht ganz gefahrlosen Arbeit immerhin zeitraubende Vorsicht gebraucht werden muss.

§. 10.

Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O.

Unterchlorigsäureanhydrid, dessen Darstellung und Handhabung früher für sehr gefährlich galt, lässt sich, wie Vict. Meyer[1]) nachwies, leicht und gefahrlos während der Vorlesung darstellen und zu Explosionsversuchen verwenden. Dass trotzdem gehörige Vorsicht walten muss, versteht sich von selbst.

Zur Darstellung des Gases leitet man Chlor über präparirtes Quecksilberoxyd. Letzteres wird aus dem gewöhnlichen gelben, auf nassem Wege bereiteten Quecksilberoxyd des Handels durch Erhitzen in einem Tiegel auf etwa 400° während mehrerer Stunden dargestellt. Mit solchem Oxyd wird die innere, etwa $^1/_2$ m lange Röhre eines horizontal befestigten Liebig'schen Kühlers gefüllt, analog wie bei den Elementaranalysen. Man hat dafür zu sorgen, dass das Quecksilberoxyd nur an den aussen von Wasser gekühlten Stellen der Röhre zu liegen kommt.

Das eine Ende der Röhre wird mit einem gewaschenes und getrocknetes Chlorgas liefernden Apparat verbunden, das andere, senkrecht herabgebogene Ende der Röhre wird bis auf den Boden eines engen Glascylinders geführt, welcher auf einem hohen Holzklotze steht.

[1]) Berl. Ber. 16, 2999.

Solcher Glascylinderchen oder auch dickwandiger Reagenzröhrchen hat man mehrere bereit zu halten. Der Chlorapparat soll gut regulirbar sein; verwendet man einen mit Braunstein und Salzsäure beschickten Kolben, so ist es nöthig, das S. 217 erwähnte T-Rohr einzuschalten und durch dessen Abzweigung das überflüssige Chlor in den Abzug zu leiten.

Zur Ausführung des Versuches lässt man zunächst das Kühlwasser circuliren und leitet dann einen langsamen Chlorstrom über das Quecksilberoxyd. Nach 5 bis 10 Minuten wird das in den Cylinder tretende Gas sich durch die bräunlichgelbe Farbe kenntlich machen. Sobald ein Cylinderchen gefüllt ist, ersetzt man es durch ein anderes, indem man die Holzunterlage einen Augenblick wegzieht.

Wird ein brennendes Hölzchen der Mündung eines mit Chlormonoxyd gefüllten Cylinders genähert, so findet Verpuffung (Zerfall in Chlor und Sauerstoff) statt. Dasselbe tritt ein, sobald man etwas Schwefelblumen einstreut oder ein kleines Phosphorstückchen mit Hülfe eines Löffels hineinwirft.

Will man das Chlormonoxyd verdichten, so leitet man das Gas in eine Y-Röhre, deren oberer Theil von einem Gemenge von Chlorcalcium und Schnee umgeben ist. Ladenburg[1]) wandte statt dessen auch auf — 40° abgekühlten Alkohol an, wie man ihn durch eine kleine Ammoniak-Eismaschine erhält. Das verdichtete Chlormonoxyd wird in einem untergestellten Reagenzröhrchen aufgefangen, welches man der Vorsicht halber durch ein anderes ersetzt, sobald sich wenige Tropfen angesammelt haben. Jedes Röhrchen genügt zu einem Versuche. Man nimmt das Röhrchen aus der Kältemischung, befestigt es an einem Stativ in einem Glaskasten und lässt dann die verschiedenen Körper einwirken. Am heftigsten ist die Explosion bei der Reaction mit Phosphor.

1. Wässerige unterchlorige Säure.

a) Gefälltes und ausgewaschenes Quecksilberoxyd wird getrocknet und auf 300 bis 400° erhitzt, um es dichter zu machen. Von dem wieder erkalteten Oxyd werden 15 g mit etwas Wasser angerührt in eine 1 Liter haltende, mit Chlorgas gefüllte Flasche gebracht, ins Dunkle gestellt und öfter umgeschüttelt. Die nach etwa einer Viertelstunde vom bräunlichen Quecksilberoxychlorid abgegossene oder durch Asbest oder Glaswolle filtrirte Flüssigkeit zeigt stark bleichende und oxydirende Eigenschaften.

b) Gefälltes, in wenig Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd wird mit starkem Chlorwasser übergossen.

Das Oxyd löst sich völlig auf unter Bildung von Quecksilberchlorid und unterchloriger Säure. Durch Destillation der Flüssigkeit würde man reine, wässerige, unterchlorige Säure erhalten.

[1]) Berl. Ber. 17, 157.

2. Unterchlorigsaure Salze.

a) Bildung von Chlorkalk. Chlorgas, welches sich in ziemlich lebhaftem Strome entwickelt, lässt man durch eine mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche und dann in eine 2 bis 3 cm weite Glasröhre treten, welche etwa 40 bis 45 cm lang und so mit schwach angefeuchtetem, gelöschtem Kalk gefüllt ist, dass über dieser Kalkschicht ein das Passiren des Gases gestattender, freier Canal sich befindet. Das andere Ende der Röhre steht mit einer engen Glasröhre in Verbindung, welche in Wasser getaucht ist.

Während das Chlorgas die kleine Waschflasche in raschem Strome durchstreicht, treten aus der unter Wasser getauchten Röhre am anderen Ende des Apparates keine Gasblasen aus, wenn einmal die im Apparate enthalten gewesene Luft ausgetrieben ist. Das Chlorgas wird also energisch absorbirt, und hierbei tritt gleichzeitig in der Kalkröhre von aussen deutlich fühlbare Erwärmung ein.

Die lebhafte Aufnahme des Chlors durch Kalk zeigt auch folgender Versuch.

In eine etwa $2^1/_2$ Liter fassende, mit Chlor gefüllte Flasche giesst man etwas Kalkmilch, bedeckt die Oeffnung mit der nassen flachen Hand luftdicht und schüttelt. Die Flasche hängt an der ausgestreckten Hand fest. — Giesst man nachträglich Salzsäure ein, so füllt sie sich wieder mit grünlichem Chlorgas. (Volhard.)

b) Chlor und Natronlauge. In eine mit Natronlauge gefüllte Woulf'sche Flasche, welche noch mit einer zweiten derartigen, nur Wasser enthaltenden Flasche in Verbindung steht, leitet man Chlorgas.

Das Chlor wird völlig verschluckt und in die zweite Flasche treten nur ganz vereinzelte Gasblasen ein, wenn die Luft des Apparates einmal ausgetrieben ist.

Die das Chlor enthaltende Lauge wird dann in einem Becherglase mit verschieden gefärbten Kattunstreifen zusammengebracht und hierauf mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Die frei werdende unterchlorige Säure bleicht die Kattunstreifen.

c) Chlorkalk und starke Säuren. Chlorkalk entwickelt mit Salzsäure oder einem Uebermaass an Schwefelsäure Chlorgas.

In einem mit Gasleitungs- und Scheidetrichterröhre versehenen Entwickelungskolben wird Chlorkalk mit concentrirter Salzsäure betropft. Das sich entwickelnde Gas leitet man durch eine Röhre bis auf den Boden eines engen Glascylinders und zeigt, dass das grünliche Gas angefeuchtetes, blaues Lackmuspapier sofort bleicht.

Die Zersetzung des Chlorkalks durch Salzsäure empfiehlt sich sehr als bequeme Gewinnungsmethode des Chlorgases.

d) Reduction unterchlorigsaurer Salze unter Sauerstoffentwickelung zu Chlormetallen.

α) Chlorkalk und Kobalthydroxyd. Concentrirte, frisch bereitete und klare Chlorkalklösung wird mit etwas Kobalthydroxyd in einem geräumigen, mit Trichter- und Gasleitungsröhre versehenen Entwickelungskolben erhitzt. Das auftretende Sauerstoffgas fängt man über Wasser in kleinen Cylindern auf und charakterisirt es durch seine Fähigkeit, einen glimmenden Holzspan zu entflammen.

Das zu diesem Versuche nöthige Kobalthydroxyd wird durch Eingiessen einer klaren Chlorkalklösung in die Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür erhalten. Der schwarze Niederschlag ist durch Decantation auszuwaschen und wird feucht verwendet.

β) Man kann den Versuch, der dann auch als directe Deplacirung des Sauerstoffs durch Chlor aufgefasst werden mag, dahin modificiren, dass man Chlorgas in ein Kölbchen leitet, in welchem mässig concentrirte Natronlauge mit ein wenig Kobalthydroxyd nahe zum Sieden erwärmt ist. Das sich reichlich entwickelnde Sauerstoffgas wird in der pneumatischen Wanne in Cylinder gefüllt.

Das Kobalthydroxyd erhält man nach Beendigung dieser Versuche ungeändert wieder zurück und kann es durch Decantation auswaschen und abermals gebrauchen.

γ) Chlorkalk und Kupferoxyd. Chlorkalk wird in einem mit Kork und Gasleitungsröhre versehenen, geräumigen Kolben mit einigen Messerspitzen schwarzen Kupferoxyds und Wasser zu einem sehr dünnen Brei vermengt und über dem Drahtnetze erhitzt. Sehr bald beginnt eine regelmässige und lebhafte Entwickelung von reinem Sauerstoffgas, welches man in der pneumatischen Wanne in Cylindern auffängt.

Verhalten unterchlorigsaurer Salze zu Wasserstoffsuperoxyd siehe S. 150.

e) Oxydirende Wirkung unterchlorigsaurer Salze.

α) Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul scheidet auf Zusatz von klarer Chlorkalk- oder Chlornatronlösung Manganhyperoxydhydrat als braunschwarzen Niederschlag ab.

β) Die Lösung von salpetersaurem Blei giebt mit überschüssiger Chlorkalk- oder Chlornatronlösung anfangs einen weissen, aus Chlorblei bestehenden Niederschlag, der aber alsbald in braunes Bleihyperoxyd übergeht.

γ) Bildung von schwarzem Kobalthydroxyd erfolgt beim Vermischen der Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür mit klarer Chlorkalklösung.

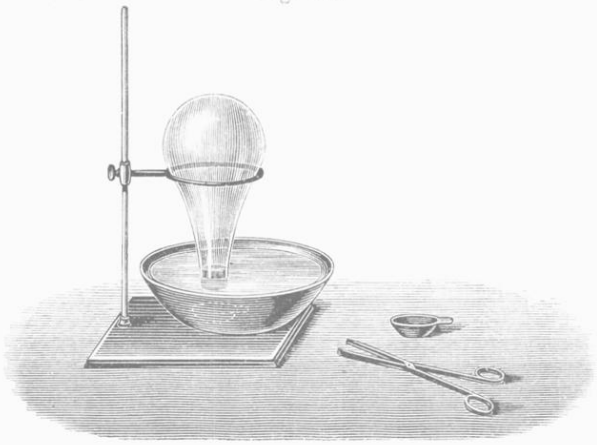
§. 11.

Chlorstickstoff, NCl_3.

Die Darstellung dieser Verbindung erfordert grosse Vorsicht. Man verfahre in folgender Weise:

1. Eine etwa 200 bis 250 ccm fassende, im Inneren vollkommen reine und staubfreie Birne von ganz dünnem Glas, deren dünnwandiger, aber weiter Hals sich allmälig zur Kugelform ausbreitet, Fig. 187, wird durch Einleiten von Chlorgas auf trockenem Wege mit diesem Gase

Fig. 187.



gefüllt. Währenddessen löst man etwa 30 g reinen, von brenzlichen Oelen und Staub freien Salmiak in destillirtem Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, und verdünnt die Lösung mit destillirtem Wasser bis zu 1 Liter. In einer etwas grossen Bleischale wird diese Flüssigkeit auf 32° erwärmt, worauf man nach Entfernung der Wärmequelle die mit Chlor gefüllte verkorkte Glasbirne in einer Ecke des Vorlesungssaales mit dem Halse in die Salmiaklösung taucht und durch den Ring eines Stativs stützt. Hierauf wird der Kork entfernt.

Alsdann schiebt man ein Bleischälchen, welches etwas grösser als die Halsweite der Birne sein muss, unter deren Hals in die Flüssigkeit hinein. Die Oeffnung des Kugelhalses muss so weit unter die Flüssigkeit getaucht sein, dass selbst, wenn die ganze Birne sich mit Salmiaklösung gefüllt hat, was ja in Folge der Chlorabsorption später geschieht, die Halsöffnung noch vollständig durch die Flüssigkeit in der Schale abgesperrt bleibt; andernfalls tritt Luft ein und in Folge der

hierdurch verursachten Bewegung der Flüssigkeit würde der Chlorstickstoff aus dem Bleischälchen weggeschwemmt. Das Chlorgas wird absorbirt und nach einigen Augenblicken beginnt die Flüssigkeit in die Kugel zu steigen. Sobald die Hälfte derselben gefüllt ist (wozu 5 bis 10 Minuten, je nach der Temperatur der sich abkühlenden Salmiaklösung, nöthig sein werden), condensirt sich der anfänglich als Dampf dem noch nicht absorbirten Chlorgas beigemengte Chlorstickstoff zu einem tief gelben Oeltropfen, welcher grösstentheils oben auf der Salmiaklösung in der Kugel schwimmt. Ist von letzterer etwa $^3/_4$ mit Flüssigkeit gefüllt, so ist die gebildete Chlorstickstoffmenge zu einem Explosionsversuche völlig ausreichend.

Nun versieht man beide Hände mit dicken, aber nicht allzu steifen Lederhandschuhen, schützt das Gesicht durch ein vorgehaltenes Netz aus starkem Eisendraht oder besser durch eine Drahtmaske und nähert sich dem Apparate. Nur für den Fall, dass der meiste entstandene Chlorstickstoff noch oben schwimmt, rüttelt man vorsichtig an der Kugel, wobei Sorge getragen werden muss, dass ihre untere Oeffnung nicht aus der Flüssigkeit heraustritt, weil sonst Luft in die Kugel gelangen und der Chlorstickstoff aus dem Schälchen herausgeschwemmt werden könnte.

Wenn bereits eine genügende Menge Chlorstickstoff herabgefallen ist, so unterlasse man in jedem Falle das Rütteln, wenn auch noch ein Tröpfchen Chlorstickstoff oben hängt, denn bei dieser Manipulation ist Explosion am meisten zu befürchten.

Hat sich ein erbsengrosses Tröpfchen des Körpers im Bleischälchen angesammelt, so zieht man letzteres mit einer Zange aus der Flüssigkeit heraus, ohne an den Kugelhals zu stossen. Ein zweites Bleischälchen wird nun an die Stelle des ersten gebracht, für den Fall, dass noch Oeltröpfchen herabfallen dürften.

Das Schälchen, welches den mit Salmiaklösung bedeckten Chlorstickstoff enthält, wird nun — genügend vom Apparat entfernt — auf den Tisch gestellt. Einen Theil der überstehenden Flüssigkeit kann man nun ohne jede Gefahr in eine Schale abgiessen, doch so, dass der Oeltropfen noch völlig von Salmiaklösung bedeckt bleibt, weil er sonst auseinanderfliesst. Um den Chlorstickstoff zur Explosion zu bringen, taucht man eine Feder, welche an einem 1 m langen Stocke befestigt ist, in Terpentinöl und rührt mit der benetzten Feder in dem Bleischälchen herum. Augenblicklich explodirt der Chlorstickstoff mit Flamme und erschütterndem Knall und schleudert die über ihm befindliche Flüssigkeit mehrere Meter hoch in die Luft. Das Bleischälchen zeigt sich in der Regel an der Stelle, wo sich der Chlorstickstoff befand, mehr oder weniger eingedrückt.

Am geeignetsten erscheint es — im Falle man sich überhaupt damit abgeben will — die Darstellung des Chlorstickstoffs kurz vor Beginn der Vorlesung auszuführen und das Bleischälchen, welches den mit Salmiaklösung bedeckten Oeltropfen enthält, an einem sicheren Orte im Vor-

lesungssaale aufzubewahren. Kommt es auf einige Minuten Zeit nicht an, so kann immerhin die Absorption des Chlorgases u. s. w. in der Vorlesung selbst vorgenommen werden. Den Apparat, welcher nach Wegnahme des Bleischälchens stets noch etwas Chlorstickstoff enthalten wird, nimmt man keinenfalls sogleich auseinander, weil ein anhängendes Chlorstickstofftröpfchen explodiren und die Gefässe zerschmettern könnte. Besser ist es, die ganze Vorrichtung einige Tage sich selbst zu überlassen, bis etwa vorhanden gewesener Chlorstickstoff sich allmälig zersetzt haben wird.

Es bedarf wohl kaum der Erläuterung, weshalb eine sehr dünnwandige Glaskugel und keine gewöhnliche Flasche zur Anwendung empfohlen wurde. Sollte ja einmal durch unvorsichtige Behandlung des Apparates u. s. w. Explosion eintreten, so wird die Bleischale nach unten ausgebogen, während die dünnen, in die Luft geschleuderten Glasscherben der Kugel bei Weitem nicht so gefährlich sind, als Stücke einer starken Glasflasche.

Wenn man nicht im Besitze einer derartig geformten dünnwandigen Glaskugel ist, so schmelze man eine möglichst dünnwandige Glasröhre von etwa 30 cm Länge und 3,5 cm Weite an einem Ende zu und benutze sie statt der Kugel genau in der angegebenen Weise. Selbstverständlich ist es, dass die Röhre durch eine Klammer über der Bleischale befestigt werden muss. Wegen der geringeren Flüssigkeitsoberfläche dauert die Absorption des Chlorgases etwas länger wie bei Anwendung einer Glaskugel.

Bunsen verwandte eine derartige dünnwandige Glasröhre, welche 2 cm Weite und 40 cm Höhe besass, jedoch in der Mitte zu einer 4 cm weiten Kugel aufgeblasen war. Das Volumen der Vorrichtung betrug 200 ccm. Er füllte dieselbe über warmer Salmiaklösung in der Porcellanschale mit Chlor an, welches in raschem Strome zugeleitet wurde. Sobald die Kugelröhre völlig mit Gas gefüllt war, entfernte man den Chlorapparat.

Immerhin darf die beschriebene Darstellungsweise des Chlorstickstoffs nur von experimentell durchgebildeten Chemikern von Fach und niemals von Dilettanten ausgeführt werden, denn allein erstere besitzen jene Erfahrung und ruhige Umsicht, welche auch im kritischen Falle befähigt, zur rechten Zeit das Richtige zu treffen.

Folgende, die bedeutende Explosionskraft des Chlorstickstoffs dem Studirenden nachdrücklicher vor Augen führende Modification des vorigen Versuches hat Vict. Meyer beschrieben. Wenn auch bei richtigem Operiren trotz der Gewaltsamkeit des Vorganges jede Gefahr ausgeschlossen ist, so gilt doch im höchsten Grade die Voraussetzung, dass der Experimentator ein durchaus geübter Chemiker sein muss. Derartige Versuche dürfen überhaupt nur in wohl ausgestatteten Hochschulhörsälen ausgeführt werden, in welchen zwischen Experimentirtisch und Zuhörerbänken genügende Entfernung ist.

In einem birnförmigen, aus besonders dünnem Glase bestehenden Kolben (Fig. 187) von etwa 1 Liter Inhalt wird in der oben beschriebenen Weise Chlorstickstoff bereitet. Gleich nach dem Eintauchen des Chlorkolbenhalses in die Salmiaklösung wird in den Hals eine hakenförmig aufgebogene Glasröhre eingeschoben, welche durch einen langen Gummischlauch mit der unteren Oeffnung eines Scheidetrichters in Verbindung steht. Letzterer, sowie der ganze Schlauch und das Hakenrohr sind mit Salmiaklösung zu füllen, ehe man das Hakenrohr in den Kolbenhals einführt, damit keine Luft in den Kolben kommt. Nun stülpt man einen mit dicken, am besten doppelten Spiegelscheiben versehenen Glaskasten über den Chlorkolben, sorgt aber dafür, dass der zum aussenstehenden Scheidetrichter führende Gummischlauch nicht zugequetscht wird. Der Scheidetrichter wird in einer die Kuppe des Chlorkolbens überragenden Höhe festgeklemmt. Haben sich erbsengrosse Tropfen von Chlorstickstoff auf der Oberfläche der Flüssigkeit im Kolben schwimmend gebildet, so öffnet man die Thüren des Glaskastens nach einer Seite, auf welcher sich Niemand befindet, giesst eine beträchtliche Menge Terpentinöl auf die Salmiaklösung im Scheidetrichter und öffnet ein wenig dessen Hahn.

Das Terpentinöl sinkt langsam herab, gelangt in das Hakenrohr und steigt in der Salmiaklösung des Chlorkolbens in die Höhe. Sobald es (nach etwa einer Minute) mit den Chlorstickstofftropfen in Berührung kommt, erglüht der obere, von Flüssigkeit freie Theil des Kolbens, der Chlorstickstoff explodirt mit donnerähnlichem Knall und die Salmiaklösung, sowie die Trümmer des Kolbens werden in dem Glaskasten umhergeschleudert. Die Glasscheiben des letzteren bleiben unversehrt, weil in Folge des Oeffnens der seitlichen Thüren kein starker Druck im Kasten entstand. Uebrigens wird durch die Thüren etwas Salmiaklösung hinausgespritzt.

Der Kolben zerspringt nur in mässig grosse Stücke, nicht in Splitter, wie bei Knallgasexplosionen, weil er nicht geschlossen ist. Ein Theil des Chlorstickstoffs entgeht der Explosion und fällt in kleinen Tröpfchen in die untergestellte kleine oder grosse Bleischale, in welcher er noch ein minutenlanges Pelotonfeuer unterhält. Zuletzt müssen die letzten Chlorstickstofftröpfchen vernichtet werden, indem man mit einer langen, in Terpentinöl getauchten Federfahne in der Bleischale herumrührt.

2. Ganz im Kleinen und völlig gefahrlos lässt sich die Bildung und Verpuffung des Chlorstickstoffs in folgender, sehr zu empfehlender Weise ausführen.

Der auch zur Elektrolyse des Wassers benutzte Apparat, Fig. 78, S. 115 (ohne die beiden Gasauffangröhren!), wird mit concentrirter und auf 28 bis 30° erwärmter Salmiaklösung bis über die Platinplatten gefüllt und dann noch eine liniendicke Schicht Terpentinöl aufgegossen. Verbindet man nun die Platinplatten mit den Poldrähten einer Batterie, deren Stärke derjenigen von etwa vier Bunsen'schen Elementen ge-

wöhnlicher Grösse gleichkommt, so entwickelt sich an der positiven Polplatte Chlorgas, welches mit überschüssiger Salmiaklösung zusammentrifft und Chlorstickstoff bildet. Sobald die Oeltröpfchen Stecknadelkopfgrösse erlangt haben, steigen sie in der Flüssigkeit in die Höhe und explodiren bei der Berührung mit der Terpentinölschicht unter Feuererscheinung.

Ist die Batterie stark und die Lösung warm, so entzündet sich häufig das aufschwimmende Terpentinöl; es ist deshalb eine grosse Glasplatte bereit zu halten, mit welcher man den Trichter bedeckt, um die Flamme auszulöschen.

Nach Beendigung des Versuches ist der Apparat erst dann zu reinigen, wenn man sich überzeugt hat, dass sich am Boden des Trichters nicht etwa ein Oeltropfen abgesetzt hat, welcher bei seiner nachträglichen Explosion vielleicht den Apparat zertrümmern könnte. In der Regel werden die Oeltröpfchen durch die Gasentwickelung sämmtlich in die Höhe gerissen und verpuffen im Terpentinöl; die Spuren von Chlorstickstoff, welche an den Platinplatten hängen bleiben, sind durchaus nicht zu fürchten. Sollte indess durch irgend welchen Zufall sich ein grösserer Oeltropfen am Boden des Trichters abgesetzt haben, so lässt man den Apparat an einem unzugänglichen Orte einige Tage stehen, bis sich der Chlorstickstoff von selbst zersetzt hat.

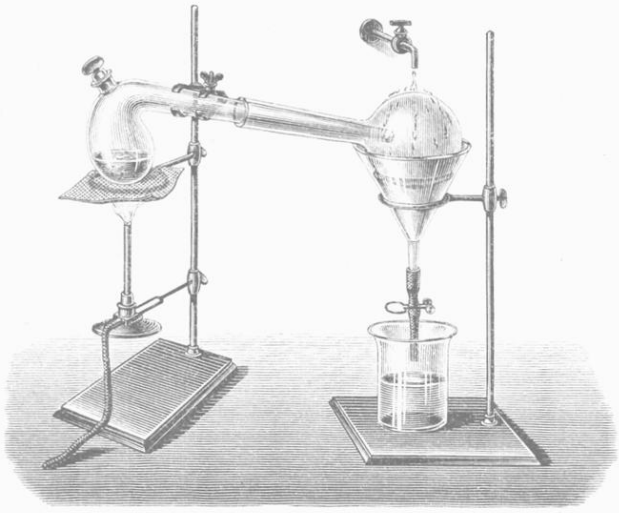
Brom.

§. 1.

Gewinnung des Broms.

Etwa 3,5 g Bromkalium, welches die eingedampfte Mutterlauge bromhaltiger Salzsoolen repräsentiren mag, wird mit 7 g fein gepulvertem Braunstein gemengt und in einer mit Glasstopfen versehenen Retorte mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche vorher mit 90 ccm Wasser [1]) verdünnt wurde.

Fig. 188.



Es ist nöthig, den Inhalt der Retorte vor dem Erhitzen mittelst eines Glasstabes gut durcheinander zu rühren, damit der Braunstein nicht fest am Boden liegen bleibt und Springen der Retorte verursacht.

Die Vorlage ist durch kaltes Wasser abzukühlen, etwa in der Art, wie es Fig. 188 zeigt.

---

[1]) Dem Gewichte nach etwa 30 g Schwefelsäure und 90 g Wasser.

Die Retorte ruht auf einem Drahtnetz und wird in der Vorlesung durch eine Gaslampe erhitzt. Der Dampf des frei gemachten Broms erfüllt bald den ganzen Apparat und in der Vorlage verdichtet sich eine schwarzbraune, schwere Flüssigkeit, das Brom, über welchem sich etwas rothgelb gefärbtes, bromhaltiges Wasser befindet.

§. 2.

Versuche über Eigenschaften und Reactionen des Broms.

1. Festes Brom.

Bei — 24,5° erstarrt das vollkommen wasserfreie Brom zu einer braunen, krystallinischen und glänzenden Masse.

Das gewöhnliche, stets etwas Feuchtigkeit enthaltende Brom des Handels wird dagegen schon bei etwas höherer Temperatur, — 18° bis — 20°, fest und es genügt somit eine gewöhnliche Kältemischung aus Eis oder Schnee und Kochsalz, um eine kleine Menge erstarrten Broms zu erhalten.

Der Versuch lässt sich am raschesten in einem dünnwandigen Probirröhrchen ausführen, welches etwas Brom enthält und locker verstopft wird, um die lästigen Dämpfe zurückzuhalten.

Das Röhrchen stellt man hierauf in eine Kältemischung aus Schnee resp. gestossenem Eis und Kochsalz, bis das Brom fest geworden ist. Durch gelindes Erwärmen der Probirröhre mit der Hand löst sich das Bromstück von der Glaswand los und kann auf eine Schale oder in einen Kolben gebracht werden, so dass die gewölbte Fläche des Bromklumpen oben liegt. Man sieht dann ganz deutlich einen braungrauen, metallähnlichen Glanz.

2. Verdampfen des Broms.

Ein Tropfen flüssiges Brom in einen grossen, locker zu verkorkenden Glaskolben gebracht, füllt denselben fast momentan mit dichtem, gelbrothem Gas, dessen Färbung noch intensiver wird, wenn man den Kolben gelinde erwärmt.

3. Physikalische Eigenschaften des Bromdampfes.

Am gasförmigen Brom kann man einige allgemeine Eigenschaften der Gase ganz besonders gut beobachten, weil die Farbe des Bromdampfes eine sehr intensive ist.

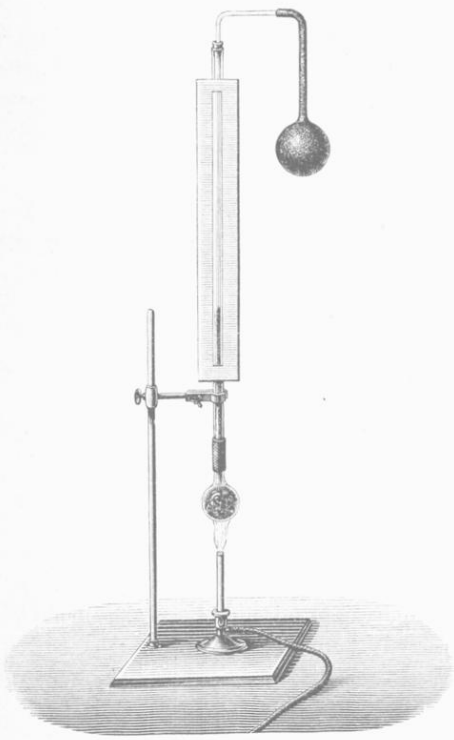
So z. B. die Diffusion durch einen Gypsstopfen oder die Zusammendrückbarkeit der Gase.

Um letzteren Versuch auszuführen, verbindet man (nach Bunsen) die Röhre einer etwas Brom enthaltenden, circa 3 cm Durchmesser be-

sitzenden Glaskugel mittelst Kautschuk mit einer ungefähr 1 m langen und 1 bis 1,5 cm weiten Glasröhre und befestigt den ganzen Apparat in aufrechter Stellung, Fig. 189.

Durch gelindes Erwärmen der Kugel und der langen Röhre mit einer Gaslampe treibt man den Bromdampf bis in die Mitte der Röhre und entfernt dann die Wärmequelle.

Fig. 189.



Hat das Brom in der langen Röhre eine stationäre Höhe erreicht, so verbindet man das obere Ende der Röhre mit einem genügend langen Kautschukschlauch und bläst mit dem Munde oder weit besser mit Hülfe einer Kautschukkugel von oben herab Luft in die Röhre. In Folge des Druckes comprimiren sich die im Apparat enthaltenen Gasarten und die Bromsäule wird kleiner; hört man auf zu blasen, so nehmen Luft und Bromdampf ihr früheres Volumen wieder ein, die Bromsäule steigt also wieder. Somit verhält sich der Bromdampf ganz ebenso wie ein elastisches Kissen.

Befindet sich der Apparat vor einem dunklen Hintergrunde, so empfiehlt es sich, längs der ganzen Röhre einen Streifen von weissem Carton zu befestigen, damit die Bromsäule auch für entfernt Sitzende deutlich sichtbar ist.

4. Brom und Lösungsmittel.

a) Brom und Wasser. Bromwasser erhält man durch Schütteln von Wasser mit einigen Tropfen Brom. Die rothgelbe Flüssigkeit wird im Sonnenlicht allmälig entfärbt und reagirt dann — ihres Gehaltes an Bromwasserstoff wegen — sauer.

Starkes Bromwasser scheidet unterhalb + 4° C. gelbrothe Krystalle von sogenanntem Bromhydrat aus ($Br + 10\,H_2O$).

Man stellt einen mit Bromwasser gefüllten Cylinder in Schnee oder Eis, bis die Krystallbildung erfolgt ist. Einmal entstanden, halten sich die Krystalle auch ausserhalb des Eises längere Zeit.

Chemisches Institut Innsbruck

b) Brom und Aether. Aether entzieht dem Bromwasser das Brom. Man schüttelt Bromwasser mit Aether, bis es farblos geworden ist, worauf die obenauf schwimmende, dunkelgelb gefärbte Aetherschicht alles Brom enthält.

c) Brom und Schwefelkohlenstoff. Schwefelkohlenstoff verhält sich wie Aether. Seines höheren specifischen Gewichtes wegen lagert er sich aber, durch das Brom braungelb gefärbt, am Boden des Gefässes. Vermittelst eines Scheidetrichters kann man das Wasser von den Bromlösungen trennen.

5. Brom und Arsen.

Einige Tropfen Brom werden in einem Kolben durch gelindes Erwärmen in dichten Dampf verwandelt und dann mit Hülfe der Vorrichtung Fig. 159, S. 224, fein gepulvertes Arsen eingeschüttet, gerade wie beim Verbrennen des Arsens in Chlorgas. Unter schwacher Feuererscheinung entstehen dichte Dämpfe von Arsenbromid.

6. Brom und Antimon.

Man verfährt mit sehr fein gepulvertem Antimon ebenso wie vorstehend. Feuererscheinung ist bei diesem Versuche nur selten wahrzunehmen (Unterschied von Chlor).

7. Brom und Zinn.

In ein Kölbchen, welches etwas flüssiges Brom enthält und schwach erwärmt wurde, wirft man erhitzte Streifchen von Stanniol, oder taucht ein zusammengerolltes Päckchen desselben, welches, an einem Draht hängend, über der Gasflamme erwärmt wurde, in das Bromgefäss. Unter Feuererscheinung findet die Vereinigung statt.

8. Brom und Kalium [1]).

Die von lebhafter Verpuffung begleitete Reaction beim Zusammentreffen beider Körper muss mit der gehörigen Vorsicht ausgeführt werden.

In ein kleines Becherglas, welches in der Regel bei dem Versuche zu Grunde geht, giesst man ein wenig Brom und stellt das Glas auf etwas Papier in ein hohes und grosses Becherglas.

Ein nicht ganz erbsengrosses, wohl abgetrocknetes und von der Rinde befreites Kaliumstückchen wird nun in einen langstieligen Löffel gelegt und dieser über dem Bromgefässe umgedreht. Sobald das Kalium herabfallend mit dem Brom in Berührung kommt, verpufft es mit Feuererscheinung. Wird zu viel Kalium auf einmal verwendet, so fliegen Stücke desselben in Folge der Explosion brennend in die Luft. Das äussere Gefäss soll nur zum Schutze gegen solches umhergespritztes Kalium dienen und kann auch durch anderweitige Vorsichtsmaassregeln,

[1]) Merkwürdigerweise wird Natrium von trockenem Brom durchaus nicht angegriffen.

z. B. durch Ausführen des Versuches im Glaskasten des Abzuges, oder am besten in dem die Dunstabzugsöffnung im Experimentirtisch überdeckenden Cylinder, ersetzt werden. Jedenfalls ist aber das Brom enthaltende Becherglaschen in ein zweites Gefäss zu stellen, welches beim Springen des Becherglases das Brom aufnimmt.

9. Brom und Stärkemehl.

Auf angefeuchtete Stärke lässt man Bromdämpfe aus einer flüssiges Brom enthaltenden Flasche herabfallen, wobei sich die Stärke nach kurzer Einwirkung orangegelb färbt.

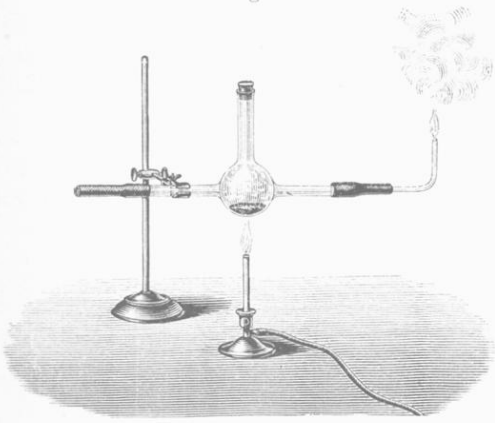
§. 3.

Bromwasserstoff, HBr.

1. Bildungsweisen des Bromwasserstoffs.

a) Qualitative Synthese des Bromwasserstoffgases. Eine Glaskugel, deren Durchmesser etwa 3 cm beträgt, ist mit drei Röhren versehen, von welchen die verticale Ansatzröhre ungefähr 1 cm Weite und 4 bis 5 cm Länge besitzt und durch einen Korkstopfen oben verschlossen werden kann. Die beiden seitlichen, in einer Linie liegenden Röhren mögen dagegen etwas enger und jede 9 bis 10 cm lang genommen werden.

Fig. 190.



Dieser kleine Apparat, Fig. 190, eignet sich zu vielen Versuchen, bei welchen es gilt, das Verhalten von festen Körpern oder Flüssigkeiten in einem Gasstrome bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur zu prüfen. Für manche Zwecke ist es gut, wenn das Glas dieser Vorrichtung schwer schmelzbar ist; jedenfalls muss es gut gekühlt sein.

Für den vorliegenden Zweck ist das eine Ende dieser Kugelröhre mit einem Wasserstoffapparat, das andere aber mit einer nach oben gerichteten, zur offenen, etwas weiten Spitze ausgezogenen Glasröhre zu verbinden.

Soll der Versuch ausgeführt werden, so giesst man durch die verticale Röhre einige Tropfen Brom in die Kugel, setzt den Kork auf und

lässt den Wasserstoffstrom die Kugel passiren. Ist die Luft aus dem Apparat ausgetrieben, so entzündet man das austretende Gas und erwärmt die Kugel gelinde; es entsteht eine gelbliche Flamme, aus welcher sich dichte, feuchtes Lackmuspapier energisch röthende Dämpfe von Bromwasserstoff erheben.

Statt mit jener dreiarmigen Kugelröhre lässt sich der Versuch auch mit einem kurzen Probirröhrchen ausführen, in welches man zunächst das Brom giesst und dann einen zwei Gasleitungsröhren tragenden Kork aufsetzt. Die Röhre, durch welche das Wasserstoffgas eintreten soll, muss bis in den unteren Theil des Probirröhrchens herabreichen, an der anderen, vertical aufwärts führenden Ausströmungsröhre zündet man das Gas an, nachdem alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist. Durch gelindes Erwärmen kann man die Verdampfung des Broms beschleunigen.

b) Bildung von Bromwasserstoff aus Schwefelwasserstoff und Brom. Schwefelwasserstoffwasser scheidet mit Bromwasser versetzt unter Entfärbung desselben Schwefel ab, welcher sehr fein zertheilt ist und darum der Flüssigkeit ein milchiges Ansehen verleiht.

c) Bildung von Bromwasserstoff bei der Zersetzung von Brommetallen durch Schwefelsäure. Um darzuthun, dass eine der Darstellungsweise des Chlorwasserstoffs analoge Gewinnungsmethode für Bromwasserstoff dieses Gas mit Bromdampf gemengt liefert, übergiesst man Krystalle von Bromnatrium oder Bromkalium mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure. Es entwickeln sich gleichzeitig braune und weisse Dämpfe, welche angefeuchtetes blaues Lackmuspapier röthen.

2. Darstellungsmethoden des Bromwasserstoffgases.

a) Aus Bromkalium und Schwefelsäure. Bekanntlich wird bei dieser Reaction ein Theil des Bromwasserstoffs zersetzt, indem derselbe Schwefelsäure reducirt, und sich dadurch mit Schwefligsäure-Anhydrid und Bromdampf verunreinigt. Bei Anwendung von etwas verdünnter Schwefelsäure sind diese Verunreinigungen jedoch sehr gering und können dadurch fast vollständig beseitigt werden, dass man das Gas eine Röhre passiren lässt, welche mit concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure benetzte Bimssteinstücke enthält. Die Säure selbst wirkt nur als Wasser, welches sowohl Bromdampf als auch Schwefligsäure-Anhydrid zurückhält (es entsteht Schwefelsäure und Bromwasserstoff), ohne das entwickelte Bromwasserstoffgas selbst zu absorbiren.

Füllt man die Röhre (statt wie angegeben) mit feuchtem, amorphem Phosphor, so werden die Bromdämpfe ebenfalls mit Leichtigkeit zurückgehalten und es resultirt ein ungefärbtes, für Vorlesungszwecke hinreichend reines Bromwasserstoffgas. Ich empfehle daher, folgendermaassen zu verfahren.

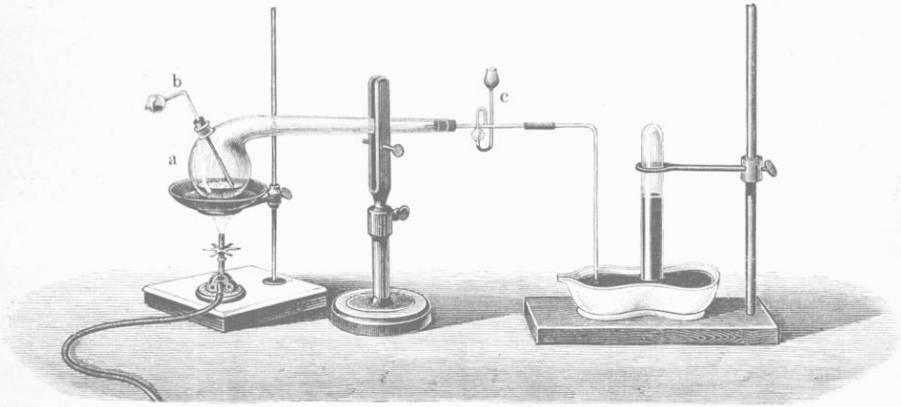
In einem kleinen Kölbchen, welches mit Gasleitungs- und Trichterrohr versehen ist, übergiesst man krystallisirtes Bromkalium mit einem erkalteten Gemisch von 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol.

Wasser. Zweckmässig ist es, wie auch bei Chlorwasserstoff angegeben wurde, das untere Ende der Trichterröhre in ein kleines Präparatengläschen oder Wiegröhrchen zu stellen, wodurch die Trichterröhre stets mit Säure abgesperrt bleibt, ohne dass allzu viel derselben in das Entwickelungsgefäss gegossen zu werden braucht.

Im ersten Moment findet ein leichtes Aufbrausen statt, doch ohne dass eine regelmässige Gasentwickelung beginnt; dieselbe tritt erst bei gelindem Erwärmen des Kolbeninhaltes ein und hört sehr rasch wieder auf, wenn die Lampe entfernt wird; hierdurch hat man die Regulirung des Gasstromes vollkommen in der Gewalt. Das entweichende Gas ist schwach gelblich gefärbt und wird deshalb durch eine 20 cm lange und 1 bis 1,5 cm weite Glasröhre geleitet, welche entweder mit concentrirter Bromwasserstoffsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthält oder locker mit amorphem Phosphor gefüllt ist. Das jenseits dieser Röhre austretende Gas ist vollständig farblos. Man leitet es durch eine lange Glasröhre bis auf den Boden eines etwas engen Cylinders. Die Füllung ist in wenigen Augenblicken vollendet, wie mit Hülfe eines brennenden Spanes zu erkennen ist, der an der Mündung des Cylinders sofort erlöschen wird.

b) Darstellung reinen Bromwasserstoffgases aus amorphem Phosphor, Brom und Wasser. Dieses Verfahren ist umständlicher als das vorhergehende und giebt nur geringe Mengen allerdings reinen Bromwasserstoffgases. In die Retorte *a* des zu verwendenden Apparates Fig. 191 wird amorpher Phosphor gebracht (1 Thl.) und hier-

Fig. 191.



auf die Kugelröhre *b*, welche in concentrirter Bromkaliumlösung (7,5 Thln. Bromkalium) aufgelöstes Brom (12 Thle.) enthält und deren etwas weite Röhre rechtwinklig gebogen ist, in der Weise in dem Tubulus der Retorte luftdicht befestigt, dass die Kugel abwärts hängt und keine Flüssigkeit in die Retorte gelangen kann. In den Hals der letzteren legt man

etwas feuchten (aber nicht nassen), amorphen Phosphor, welcher das Entweichen von Bromdämpfen verhindern soll, und fügt dann eine mit wenig Quecksilber abgesperrte Sicherheitsröhre *c* an, deren Zweck ist, das Zurücksteigen des Quecksilbers der pneumatischen Wanne in die Retorte zu verhindern. Durch Umdrehen der Kugelröhre lässt man etwas Bromlösung auf den Phosphor fliessen und erwärmt. Das Bromwasserstoffgas wird, wenn die Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, über Quecksilber aufgefangen. Wird die Gasentwickelung schwächer, so lässt man eine neue Portion der Bromlösung zufliessen.

Fig. 192.

Statt der Kugelröhre kann man recht zweckmässig auch eine mit Glashahn versehene Trichterröhre (Fig. 192) mit langer Röhre verwenden.

Es erleichtert das Einfliessen der Bromlösung sehr, wenn man die Gasleitungsröhre möglichst weit in dem Quecksilber der Wanne in die Höhe hebt, so dass der Druck schwächer wird.

a) Darstellung wässeriger Säure.

α) Aus Schwefelwasserstoff und Brom. Schwefelwasserstoffgas wird in starkes Bromwasser geleitet, welchem man von Zeit zu Zeit, wenn es entfärbt ist, einige Tropfen Brom zufügt.

Unter Schwefelabscheidung verschwindet die Farbe des Broms.

β) Aus Phosphor, Brom und Wasser. Zur Gewinnung der zu den Reactionen nöthigen Säure verfährt man folgendermaassen:

In einer Retorte übergiesst man 1 Thl. amorphen Phosphor mit 15 Thln. Wasser und lässt allmälig aus einer Hahntrichterröhre (s. o.) 10 Thle. Brom in kleinen Portionen unter Umschwenken zufliessen.

Die Reaction findet anfangs ziemlich heftig statt, gegen Ende der Operation muss aber meist gelinde erwärmt werden, um alles Brom an Wasserstoff zu binden. Schliesslich destillirt man, nachdem an Stelle des Hahntrichters ein Thermometer eingeschoben wurde, die Bromwasserstoffsäure ab, wobei sich der Siedepunkt allmälig bis auf 125° erhöht. Die hier übergehende Säure ist die concentrirteste.

Die Destillation ist zu zeitraubend, um in der Vorlesung selbst ausgeführt zu werden.

3. Eigenschaften und Zersetzungen der Bromwasserstoffsäure.

a) Reaction auf Lackmus. Das Bromwasserstoffgas bildet an feuchter Luft dichte, weisse Nebel, welche blaues Lackmuspapier stark röthen.

b) Löslichkeit in Wasser. Ein mit Bromwasserstoffgas gefülltes Gefäss wird unter Wasser geöffnet. Letzteres stürzt in das Gefäss ein wie in den leeren Raum, indem das Gas absorbirt wird.

Oder man lässt in einen mit Gas gefüllten, über Quecksilber abgesperrten Cylinder mit Hülfe einer Hakenpipette etwas Wasser eintreten. Das Gas wird absorbirt und das Quecksilber steigt rasch in dem Cylinder in die Höhe.

c) Zerlegung durch Chlor. In ein mit Bromwasserstoffgas gefülltes Gefäss lässt man einen langsamen Chlorstrom eintreten; sofort entstehen braunrothe Bromdämpfe.

4. Brommetalle; Bildung derselben.

a) Aus Brom und Metall. Die Vereinigung erfolgt bei Kalium unter Explosion, bei Zinn unter Erglühen u. s. w. (s. o.).

Bromwasser löst Eisenfeile oder Zinkpulver ohne Gasentwickelung zu Brommetallen, wobei die gelbrothe Farbe der Bromlösung verschwindet. Bei Zink wird die Flüssigkeit vollständig entfärbt, bei Eisenpulver nimmt sie eine hellbräunliche Farbe an.

b) Aus Brom und Metalloxyd resp. -hydroxyd. Neben bromsaurem resp. unterbromigsaurem Salz bildet sich Brommetall beim Auflösen von Brom in Kali- oder Natronlauge. Hierbei verschwindet die braune Farbe des Broms.

c) Aus Bromwasserstoff und Metall. Starke, wässerige Bromwasserstoffsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Nimmt man die Reaction im Reagenzröhrchen vor, dessen Oeffnung durch einen Kork verschlossen ist, welcher eine Glasröhre trägt, so kann man die Gasentwickelung durch gelindes Erwärmen unterstützen und den entweichenden Wasserstoff oben entzünden. Da man auf weitere Entfernung hin das schwache Flämmchen nicht wahrnehmen wird, so ist es durch Einhalten eines dünnen Platindrahtes kenntlich zu machen, oder dadurch, dass man ein Hölzchen an der Wasserstoffflamme entzündet.

d) Aus Bromwasserstoff und Oxyden oder Hydroxyden. In wässeriger Bromwasserstoffsäure lösen sich Zinkoxyd, gebrannter Kalk oder gebrannte Magnesia leicht und ohne Gasentwickelung (letztere sofern sie kohlensäurefrei sind).

Ebenso lösen sich gleichfalls ohne Gasentwickelung die entsprechenden Hydroxyde.

5. Reactionen der Bromwasserstoffsäure und der löslichen Metallbromide.

Chlorwasser scheidet Brom aus, welches die Flüssigkeit gelb färbt und beim Schütteln mit Aether oder Schwefelkohlenstoff in diese Lösungsmittel übergeht. Ein grosser Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden, da dann in Folge der Bildung von Chlorbrom die gelbe Farbe wieder verschwindet.

Mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, geben alle Brommetalle braunrothe Dämpfe von Brom. Diese Reaction, welche auch zur Darstellung des Broms diente (s. o.), kann in kleinem Maassstabe in einem Probirröhrchen ausgeführt werden.

Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt einen gelblichweissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bromsilber, der sich vom Chlorsilber durch seine Schwerlöslichkeit in Ammoniakflüssigkeit unterscheidet.

§. 4.

Unterbromige Säure, BrOH.

a) Bildungsweise derselben. Diese Säure entsteht bei Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd, analog der unterchlorigen Säure.

b) Bromwasser zu kalter Lösung von salpetersaurem Silber gefügt, scheidet die Hälfte des Broms als Bromsilber ab, während unterbromige Säure gelöst bleibt und der Flüssigkeit bleichende Eigenschaft verleiht.

Das Bromwasser entfärbt sich sofort und die ganz farblose, kalte Flüssigkeit bleicht zugefügte Lackmus- oder Indigotinctur sehr energisch.

c) Brom (Bromwasser) löst sich in verdünnter, kalter Kalilauge unter Bildung von Bromkalium und unterbromigsaurem Kalium nach der Gleichung $2\,KOH + 2\,Br = KBr + KOBr + HOH$.

Die gelbrothe Farbe des Bromwassers verschwindet natürlich vollständig, was als sichtbares Zeichen der Reaction gelten mag.

§ 5.

Bromsäure, BrO_3H.

1. Darstellung bromsaurer Salze.

a) In concentrirte Kalilauge, welche in einem Probirröhrchen oder Kölbchen enthalten ist, wird unter Umschütteln Brom eingegossen, bis sich die Flüssigkeit bleibend gelb färbt. Dieselbe wird hierauf zum Sieden erhitzt und dann das Gefäss durch auffliessendes Wasser abgekühlt. Das entstandene Bromkalium bleibt gelöst, während sich bromsaures Kalium als schwer lösliche Krystallmasse ausscheidet.

b) Eine interessante Umsetzungsweise ist folgende:

Man leitet Chlorgas in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium, bis eben Kohlensäure-Entwickelung eintritt, und trägt dann in die jetzt Chlorkalium, freie unterchlorige Säure und saures kohlensaures Kalium enthaltende Flüssigkeit Brom ein.

Unter Entweichen von Chlorgas entsteht bromsaures Kalium, welches sich als sehr schwer lösliches Salz sehr bald krystallinisch ausscheidet.

Bei diesem Process wird das Chlor durch das Brom aus seiner Verbindung ausgetrieben.

Jod.

§. 1.

Gewinnung des Jods.

1. In der auch zur Bromgewinnung verwendeten Retorte werden 3,5 g Jodkalium (welches eingedampfte Jodlauge repräsentiren mag) mit 7 g Braunsteinpulver und 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 dem Gewicht, 1 : 6 dem Volumen nach) erhitzt, nachdem die Masse mit einem Glasstabe gut durchgerührt worden war.

In dem Halse der Retorte und in der nur wenig abzukühlenden Vorlage verdichten sich die violetten Joddämpfe zu Krystallen.

2. Eine concentrirte Jodkaliumlösung, welche die Jodlauge vorstellt, wird mit wenig starkem Chlorwasser versetzt. Es tritt Braunfärbung der Flüssigkeit ein, und festes Jod scheidet sich aus, welches durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen ist.

§. 2.

Versuche über Eigenschaften und Reactionen des Jods.

1. Schmelzen des Jods.

Um das Schmelzen des Jods zu zeigen, erwärmt man in einem trockenen Glaskolben über directer Gasflamme vorsichtig etwa eine Messerspitze voll Jod, bis dasselbe zur braunen Flüssigkeit geschmolzen ist, was bei 113° eintritt.

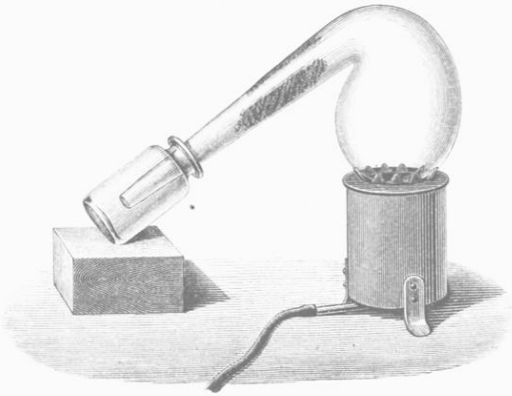
2. Verdampfen des Jods.

In einer Retorte, Fig. 193, erhitzt man (einige Messerspitzen voll) Jod vorsichtig über der Gaslampe. Die Joddämpfe condensiren sich anfangs im oberen Theil der Retorte, treten aber schliesslich grösstentheils in deren Hals oder in die angeschobene Vorlage.

Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis der Retortenbauch unten ganz leer und farblos ist.

Schöner und dichter erhält man den Joddampf, wenn man etwas

Fig. 193.



gepulvertes Jod in einen (nicht bis zum Glühen) erhitzten kleinen Porcellantiegel streut.

3. Jod und Lösungsmittel.

Wasser wird mit gepulvertem Jod in einer Flasche geschüttelt. Die sehr geringe Menge des gelösten Jods färbt das Wasser bräunlich (Jodwasser).

Alkohol löst viel Jod zur dunkelbraunen Flüssigkeit (Jodtinctur); desgleichen Aether.

Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen das Jod zu prächtig dunkelvioletten Flüssigkeiten.

Jodkaliumlösung vermag eine ziemlich grosse Menge Jod aufzunehmen und erhält dabei eine dunkelbraune Farbe.

4. Krystallisation.

a) Durch Sublimation siehe oben.

b) Aus Lösungen. Eine Lösung von Jod in Aether (braun) oder Schwefelkohlenstoff (violett) wird in ein grosses Uhrglas gegossen. Nach wenigen Minuten ist das Lösungsmittel verdunstet und es haben sich prächtige Jodkrystalle abgeschieden.

5. Jod und Stärke.

Angefeuchtete Stärke oder besser Stärkekleister wird durch Jod oder freies Jod enthaltende Lösungen intensiv blau gefärbt.

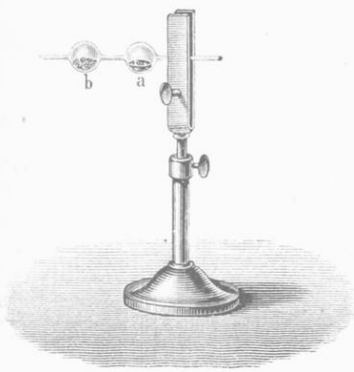
Einige Tropfen dünnen Stärkekleisters versetzt man mit viel Wasser und so viel Jodwasser, dass die Flüssigkeit blau erscheint. Erhitzt man eine Probe dieser hellblauen Flüssigkeit in einem Kölbchen oder Probir-

röhrchen, so verschwindet die blaue Farbe, kehrt aber beim Abkühlen des Gefässes durch kaltes Wasser wiederum zurück [1]).

6. Jod und Quecksilber.

In die eine Kugel *a* der Kugelröhre Fig. 194 wird etwas Quecksilber, in die andere *b* ein wenig Jod gebracht und dann die Röhre links von *b* zugeschmolzen oder auf sonstige Art, z. B. mit Kautschukschlauch und Glasstab, verschlossen. Erhitzt man nun das Jod, bis es verdampft, so gelangt sein Dampf in die Kugel *a* und es findet von Feuererscheinung begleitete Vereinigung des Jods mit dem Quecksilber statt. Das Reactionsproduct Quecksilberjodid bildet eine theils geschmolzene, theils sublimirte rothe oder gelbe Masse.

Fig. 194.



§. 3.

Jodwasserstoff, HJ.

1. Bildungsweisen des Jodwasserstoffes.

a) Synthetische Bildung. Auf gleiche Weise wie bei Bromwasserstoff lässt sich die Bildung des Jodwasserstoffes nicht beobachten, weil dieser durch die Hitze der Flamme, kaum erzeugt, wieder zerlegt wird. Die Vereinigung von Jod und Wasserstoff findet schon bei schwacher Glühhitze statt und daher erhält man den gewünschten Effect, wenn man die rechts befindliche Seitenröhre des Apparates Fig. 190, S. 274 durch eine untergestellte Lampe zum schwachen Glühen erhitzt, während der mit Joddampf beladene Wasserstoff durchströmt [2]). Zuerst wird das Jod in die Kugel gebracht, dann Wasserstoffgas durchgeleitet, hierauf die Röhre stromabwärts erhitzt und erst dann das Jod durch Erwärmen der Kugel in Dampf verwandelt. Es treten dichte, weisse, sauer reagirende Nebel auf, wenn ein feuchter blauer Lackmuspapierstreifen in den unentzündet austretenden Gasstrom gehalten wird.

---

[1]) Jodirte Stärkelösung von grosser Haltbarkeit bereitet man nach R. Böttger folgendermaassen: 5 g Arrowroot, 500 ccm Wasser und 20 g Chlorzink werden eine halbe Stunde lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht. Nach dem Erkalten ist 1 Liter Wasser zuzufügen, in welchem 2 g Jodcadmium oder Jodzink gelöst sind. Die Flüssigkeit schimmelt nicht und ist ein empfindliches Reagenz auf salpetrige Säure, Chlor u. s. w.

[2]) Auch eine gewöhnliche, einfache Kugelröhre eignet sich recht gut zu diesem Versuch; nur ist das Jod weniger bequem nachzufüllen.

Dass die starke Hitze das Jodwasserstoffgas wieder zerlegt, ist einfach durch Entzünden des Gasstromes zu zeigen. Aus der gelben Flamme erheben sich keine weissen, sondern violette Dämpfe und eine in die Flamme gehaltene, kalte Porcellanschale bedeckt sich mit braungelbem Jod.

b) Bei Zersetzung von Jodmetallen durch Säuren erhält man kein reines Jodwasserstoffgas.

α) Jodkaliumkrystalle übergiesst man mit etwas concentrirter Schwefelsäure. Es entwickeln sich weisse, sauer reagirende Dämpfe von Jodwasserstoff, gleichzeitig aber auch violetter Joddampf. In Folge der Zersetzung der Schwefelsäure durch Jodwasserstoff bildet sich ausserdem schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas, welches letztere, wenn die erste Dampfwolke verflogen ist, mit Hülfe eines mit Bleiacetatlösung getränkten Fliesspapierstreifens nachgewiesen werden kann.

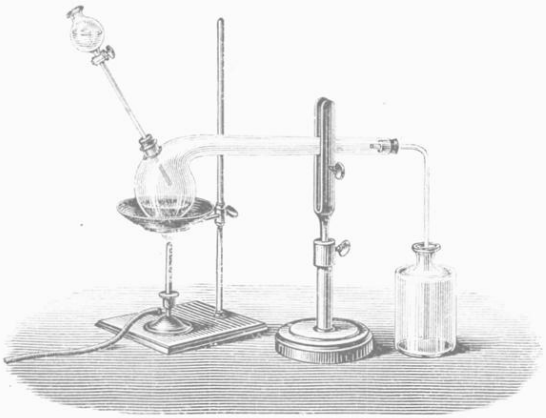
Dieser Versuch zeigt gleichzeitig die bedeutende Reductionskraft des Jodwasserstoffes.

β) Auch eine concentrirte Jodkaliumlösung entwickelt beim Eingiessen von viel concentrirter Schwefelsäure Jodwasserstoff und Joddämpfe.

2. Darstellungsmethoden des Jodwasserstoffes.

a) Jodwasserstoffgas. In eine tubulirte Retorte, Fig. 195, von etwa 300 ccm Inhalt, welche rothen Phosphor enthält, lässt man durch

Fig. 195.



einen Hahntrichter eine Lösung von 2 Thln. Jod in 1 Thl. wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1,7 specifischem Gewicht tropfen.

Anfangs findet die Wirkung ohne äussere Wärmezufuhr statt, später, nachdem Alles eingetragen, ist die Reaction durch gelindes Erwärmen zu unterstützen.

Beginnt man mit dem Erwärmen etwas zu früh, so sublimirt Jodphosphonium, was bei enger Leitungsröhre ein Verstopfen derselben verursachen könnte. Es ist deshalb zweckmässig, eine weite Gasleitungsröhre anzuwenden.

Lässt die Gasentwickelung trotz fortgesetztem Erwärmen nach, so öffnet man den Hahn des Trichters und lässt von Neuem Jodlösung zufliessen u. s. f., so lange noch Phosphor in der Retorte ist. Hat man keine concentrirte Jodwasserstoffsäure zur Verfügung oder will ihre Anwendung vermeiden, so übergiesst man den rothen Phosphor mit einer 2 mm hohen Schicht Wasser und fügt pulverisirtes Jod hinzu. Die Gasentwickelung beginnt oft erst beim Erwärmen.

Jodwasserstoffgas kann weder über Wasser noch Quecksilber aufgefangen werden; man sammelt es, wie bei Chlor angegeben wurde, indem man das Gas bis auf den Boden enghalsiger, trockener Flaschen leitet.

b) Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure.

Fein gepulvertes Jod wird in Wasser suspendirt und in die in einem Kölbchen befindliche Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas in langsamem Strom eingeleitet. Die sich zunächst bildende Jodwasserstoffsäure löst das übrige Jod auf und wenn nun Schwefelwasserstoff in stärkerem Strom eintritt, so findet energische Zersetzung desselben statt.

Das Jod kann man auch gleich anfangs in wässeriger Jodwasserstoffsäure oder in Jodkaliumlösung lösen und sofort Schwefelwasserstoffgas in starkem Strom einleiten. Unter Schwefelabscheidung wird alles Gas absorbirt und die Flüssigkeit entfärbt.

3. Eigenschaften und Zersetzungen der Jodwasserstoffsäure.

a) Reaction auf Lackmus. Jodwasserstoffgas bildet an feuchter Luft dichte, weisse Dämpfe, welche genässtes, blaues Lackmuspapier röthen.

b) Jodwasserstoffgas und Wasser.

Die bedeutende Löslichkeit des Jodwasserstoffgases in Wasser kann durch analoge Versuche wie bei Bromwasserstoffgas constatirt werden.

Wässerige Jodwasserstoffsäure vermag viel Jod aufzulösen; es entsteht alsdann eine dunkelbraune Flüssigkeit.

Die wässerige Jodwasserstoffsäure färbt sich an der Luft bei längerem Stehen in Folge von Jodausscheidung gelb oder braun. Will man solche Säure farblos haben, so sind einige Kupferdrehspähne in dieselbe zu werfen, welche das freie Jod nach kurzer Zeit aufnehmen. Das entstehende Jodkupfer löst sich nicht in der Säure, sondern bleibt an dem übrigen Kupfer haften, oder setzt sich als weisslicher Schlamm zu Boden [1]).

[1]) Ob unter allen Umständen die Flüssigkeit frei von Kupfer bleibt, scheint zweifelhaft. In käuflicher Jodwasserstoffsäure fand ich bedeutende Mengen von Jodkupfer, welches die Reinheit der Reactionen in empfindlichster Weise störte.

c) Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze. Beim Erhitzen zerfällt lufthaltiges Jodwasserstoffgas sehr leicht in seine Bestandtheile.

Es empfiehlt sich, den Gasstrom durch eine leere, zweikugelige Glasröhre zu leiten, deren erste Kugel durch eine Gasflamme zum Glühen erhitzt wird. In der Kugel bildet sich plötzlich eine rothe Flamme, und die zweite, stromabwärts gelegene Kugel füllt sich mit dichten, violetten Dämpfen, welche aus der Röhrenöffnung sammt noch unzersetzten Jodwasserstoffnebeln austreten.

d) Zersetzung des Jodwasserstoffes durch Chlor.

α) In eine Jodwasserstoffgas enthaltende Flasche leitet man Chlorgas in langsamem Strom. Augenblicklich entstehen in Folge der Jodausscheidung tief violette Dämpfe, welche allmälig unter Chloraufnahme in eine braune, flüchtige Flüssigkeit, Chlorjod, übergehen. Der Versuch ist über dem Dunstabzugsrohr vorzunehmen.

β) Wässerige Jodwasserstoffsäure mit ganz wenig Chlorwasser versetzt, färbt sich durch ausgeschiedenes Jod braungelb. Ueberschuss von Chlor bewirkt vollständige Entfärbung.

e) Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases durch rauchende Salpetersäure findet unter Feuererscheinung statt.

Zu Jodwasserstoffgas, welches sich in einem kleinen Glascylinder oder Stöpselglase befindet, giesst man aus einem Probirröhrchen rasch etwas heisse, rothe rauchende Salpetersäure; alsbald schlägt eine rothe Flamme empor und es treten violette Joddämpfe auf.

4. Jodmetalle.

a) Bildung derselben.

α) Durch directe Vereinigung der Elemente. Die Bildung von Jodquecksilber unter Feuererscheinung wurde bereits oben angeführt (S. 282).

Eisenpulver, *ferrum limatum alkoholisatum*, wird mit gepulvertem Jod und etwas Wasser erhitzt, wobei sich das Eisen zu einer braunen Flüssigkeit auflöst.

β) Aus Jod und Metalloxyden resp. -hydroxyden. Neben jodsaurem Salz bildet sich Jodmetall beim Auflösen von Jod in Kali- oder Natronlauge. Alkoholische etc. Jodlösung wird durch Natronlauge entfärbt.

γ) Aus Metall und Jodwasserstoffsäure. Magnesiumdraht oder granulirtes Zink lösen sich mit Leichtigkeit und unter starker Wasserstoffentwickelung in concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Nimmt man die Reaction in einem mit Kork und Gasleitungsröhre versehenen Probirrohr vor, so lässt sich das austretende Wasserstoffgas (nachdem die Luft ausgetrieben ist!) entzünden.

δ) Aus Metalloxyden resp. -hydroxyden und Jodwasserstoff. Zinkoxyd oder gebrannte Magnesia lösen sich leicht in Jodwasserstoffsäure ohne Gasentwickelung. Aetzkalk bewirkt starke Erhitzung, welche Aufschäumen der Jodwasserstoffsäure veranlasst.

Ohne Gasentwickelung erfolgt die Auflösung der entsprechenden Hydroxyde; ferner Eisenhydroxyd etc.

5. Reactionen der Jodwasserstoffsäure und der löslichen Metalljodide.

a) Lösung von salpetersaurem Silber fällt gelbliches Jodsilber, welches in verdünnter Salpetersäure unlöslich und in Salmiakgeist sehr schwer löslich ist.

b) Chlorwasser scheidet Jod aus, welches die Flüssigkeit bräunt und beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform diese Lösungsmittel violett färbt, indem es in dieselben übertritt und dem Wasser entzogen wird.

Ein grosser Ueberschuss von Chlorwasser ist zu vermeiden, da sonst Entfärbung eintritt.

c) Fügt man der auf ein Jodmetall etc. zu prüfenden, kalten Flüssigkeit einige Tropfen Stärkekleister zu und hierauf wenig Chlorwasser, so bewirkt das frei werdende Jod intensive Blaufärbung der Flüssigkeit in Folge der Bildung von Jodstärke. Ueberschüssiges Chlor zerstört die Farbe.

Schärfer noch wird die Reaction, wenn man statt des Chlorwassers eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium verwendet und die etwas Jodmetall (Jodkalium z. B.) enthaltende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure sauer macht.

d) Jodmetalle entwickeln, wenn sie mit fein gepulvertem Braunstein und concentrirter Schwefelsäure erwärmt werden, violette Joddämpfe (siehe oben: Gewinnungsweise des Jods). Der Versuch kann als Reaction in ganz kleinem Maassstabe in einem Probirröhrchen ausgeführt werden.

§. 4.

Jodsäure, JO_3H.

1. Bildungsweisen der Jodsäure.

a) Beim Auflösen von Jod in concentrirter, heisser Kalilauge bildet sich jodsaures Salz neben Jodmetall. Ersteres scheidet sich als weisses Krystallpulver sofort oder beim Abkühlen aus. Wird die Flüssigkeit wiederum erhitzt, so dass Alles gelöst ist, und man fügt verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so scheidet sich sämmtliches Jod als

solches aus, indem Jodsäure und Jodwasserstoff sich geradeauf zu Wasser und Jod umsetzen.

b) Beim Zusammentreffen von pulverisirtem Jod mit überschüssigem Chlorwasser und viel Wasser entsteht eine farblose Lösung, welche Chlorwasserstoff und Jodsäure enthält; bei zu wenig Wasser bleibt Chlorjod gelöst.

2. Darstellung der Jodsäure.

Fein gepulvertes Jod wird in einer mit Glasstopfen versehenen Retorte mit sehr concentrirter Salpetersäure (1,5 specif. Gew.) gekocht. Die in die abgekühlte Vorlage überdestillirte Säure giesst man bei wirklicher Gewinnung des Präparates von Zeit zu Zeit wieder in die Retorte zurück. Das Jod löst sich allmälig völlig als Jodsäure auf; die Operation erfordert aber viele Stunden bis zu ihrer Vollendung.

Will man nur die Thatsache der Oxydation constatiren, so ist der Versuch in einem kleinen Kölbchen anzustellen und nach kurzem Kochen die Säure klar abzugiessen, dann zu verdünnen und zu filtriren.

Um das noch unoxydirte, in der bräunlichen Flüssigkeit gelöste Jod zu entfernen, schüttelt man sie mit Schwefelkohlenstoff, welcher alles freie Jod aufnimmt. Die klar abgegossene oder vom suspendirten Schwefelkohlenstoff durch ein nasses Filter abzufiltrirende, farblose Flüssigkeit wird mit einem Tropfen Stärkekleister und dann mit ganz wenig wässeriger, schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Augenblicklich tritt die Bildung von blauer Jodstärke ein (Reaction auf Jodsäure).

3. Eigenschaften und Zersetzungen der Jodsäure, resp. ihres Anhydrids.

a) Wasserfreie[1]) Jodsäure zerfällt beim Erhitzen im trockenen Probirröhrchen in Sauerstoff und violetten Joddampf. Die Anwesenheit des Sauerstoffes lässt sich durch Einführen eines glimmenden Holzspahnes constatiren.

b) Ein inniges Gemisch von etwa gleichen Theilen Kohlenpulver mit Jodsäure-Anhydrid liefert beim Erhitzen in einem trockenen Reagenzröhrchen alles Jod der Jodsäure als violetten Dampf, während die Kohle sich unter schwachem Erglühen des Sauerstoffes bemächtigt.

c) Jodsäure-Anhydrid und Zucker oder Schwefel. Eine Messerspitze voll fein gepulvertes Jodsäure-Anhydrid wird mit etwa gleich viel Schwefelblumen oder pulverisirtem Rohrzucker gemischt und im trockenen Reagenzröhrchen erhitzt. Unter lebhafter Feuererscheinung und Verpuffung tritt die Reaction ein.

---

[1]) Aus wasserhaltiger, krystallisirter Jodsäure lässt sich das Anhydrid leicht durch Erhitzen auf 180° (bis sich Joddämpfe entwickeln) darstellen.

d) Auch die wässerige Lösung des Jodsäurehydrats wirkt energisch oxydirend.

Schwefelwasserstoffgas oder starkes Schwefelwasserstoffwasser giebt mit Jodsäurelösung Ausscheidung von Schwefel und Jod, welches letztere sich mit brauner Farbe in der gebildeten Jodwasserstoffsäure löst. Bei Ueberschuss an Schwefelwasserstoff tritt schliesslich wiederum Entfärbung der anfangs braun gewordenen Flüssigkeit ein, da alles Jod in Jodwasserstoff übergeht.

4. Reactionen der Jodsäure und der löslichen jodsauren Salze.

Die Lösungen der Jodsäure oder ihrer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Salze geben mit Stärkekleister versetzt keine Jodreaction; Zusatz weniger Tropfen eines Reductionsmittels, z. B. von Schwefelwasserstoffwasser oder wässeriger, schwefliger Säure, bewirkt in Folge der Ausscheidung von Jod die Bildung blauer Jodstärke.

Jodsäure und Jodwasserstoff zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung ihres Jodgehaltes.

Die gemischten Lösungen von jodsauren Alkalien und Jodmetallen scheiden auf Zusatz von verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Jod aus, welches bei Gegenwart von Stärkekleister die Bildung blauer Jodstärke verursacht.

§. 5.

Jodstickstoff.

1. Bildungsweise.

Concentrirte alkoholische Jodlösung wird mit concentrirtem Salmiakgeist vermischt. Der entstehende schwarze Niederschlag ist sogenannter Jodstickstoff.

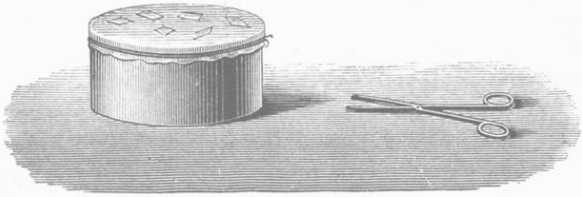
2. Darstellung.

Am Tage vor der betreffenden Vorlesung vertheilt man in etwa 3 bis 4 Porcellanschälchen kleine Portionen (je eine Messerspitze voll) sehr fein gepulverten Jods und übergiesst dasselbe mit concentrirtem Salmiakgeist. Nach einer halben Stunde, währenddessen der Inhalt der Schalen öfters mit einem Glasstabe umgerührt worden war, giesst man die Flüssigkeiten sammt dem schwarzen Bodensatz auf ein Filter von 8 bis 10 cm Radius, wäscht den Jodstickstoff mit etwas Alkohol so lange aus, bis letzterer nur noch stark gelb, aber nicht mehr dunkelbraun (von freiem Jod) gefärbt abläuft und verdrängt schliesslich den Alkohol durch destillirtes Wasser. Ist letzteres gut abgetropft, so nimmt man das Filter aus dem Trichter, legt es auf einer Glasplatte völlig auseinander

und vertheilt den noch überall stark feuchten Jodstickstoff mit Hülfe eines Hornspatels auf der einen Halbkreisfläche. Hierauf deckt man die andere Filterhälfte darüber, drückt sie mit der Hand fest und zerschneidet mit der Scheere das Filter in etwa 2 bis 3 qcm grosse Stückchen. Diese sind sofort auf eine grosse Papiertrommel zu legen, die man durch Bespannen eines 30 bis 40 cm Durchmesser besitzenden, metallenen Topfes oder Kessels mit Fliesspapier hergestellt hat.

Es ist wesentlich, dass die einzelnen, den Jodstickstoff enthaltenden Filterstückchen sich nirgends berühren, sondern möglichst weit von einander auf der Trommel vertheilt sind. Letztere wird nun im Vorlesungssaal an einem Orte aufgestellt, wo kein Unberufener in die Nähe kommt;

Fig. 196.



eine durch ein Brett abgesperrte Ecke des Saales wird sich am besten hierzu eignen.

Ueber Nacht trocknet der Jodstickstoff vollständig aus und man muss daher am anderen Tage vermeiden, in seiner Nähe durch Thürzuschlagen u. s. w. heftige Erschütterungen hervorzubringen, damit er nicht vorzeitig explodirt.

Sollte man genöthigt sein, kurz vor der Vorlesung oder gar während derselben den Jodstickstoff darzustellen, so legt man die ihn enthaltenden Fliesspapierstückchen auf einen warmen Ziegelstein, oder setzt Häufchen des Jodstickstoffes auf unglasirte, poröse Thonteller.

3. Verpuffung des Jodstickstoffes.

Um die einzelnen Filterstückchen von der Papiertrommel, welche nicht bewegt werden darf, abheben zu können, ohne dass Explosion eintritt, ist eine metallene Zange (oder eine Tiegelzange der gewöhnlichen Form), Fig. 197, am geeignetsten, wenn deren Enden zugeschärft sind. Mit etwas sicherer Hand kann man ohne jegliches Risico ein Filterstückchen nach dem andern mit einer solchen Zange wegnehmen.

Fig. 197.

Die äusserst leichte Verpuffung des Jodstickstoffes lässt sich am besten in der Weise zeigen, das man eins jener Papierstückchen $^1/_2$ m hoch über einer Tischplatte herabfallen lässt. Sowie es den Tisch be-

rührt, tritt Explosion mit lautem Knall und dichten braunen und violetten Dämpfen ein.

Ist es gelungen, ein Filterstückchen auf den Tisch zu legen, so kann man es einfach durch Betupfen mit dem Finger zur Verpuffung bringen.

Wird ein Jodstickstoff enthaltendes Papierchen über oder in eine Gasflamme gehalten, so erlöscht diese bei der Explosion.

Berührt man schliesslich die noch auf der Papiertrommel befindlichen Filterstückchen von oben mit der Zange, so explodiren sie und schlagen Löcher in das gespannte Papier.

§. 6.

Einfach-Chlorjod, JCl.

Darstellung. Fein gepulvertes Jod wird in einem Kölbchen mit starkem Königswasser gekocht, wobei Lösung erfolgt. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether.

Die Flüssigkeit wird auf einen Scheidetrichter gegossen und, wenn die untere Schicht abgelaufen ist, eine Glasschale oder grosses Uhrglas untergestellt, um die ätherische Lösung aufzusammeln. Auf einem erwärmten Wasserbade lässt man den Aether verdunsten, zuletzt ohne Erwärmen, und erhält ein braunrothes Oel als Rückstand, welches am besten durch Destillation und Auffangen des zwischen 100 und 102° übergehenden Antheils in Krystallen erhalten werden könnte. Durch Abkühlung allein ist es schwer, ein unreines Rohproduct zum Krystallisiren zu bringen. Der Zeitersparniss halber wird man sich jedenfalls mit der Herstellung des flüssigen Chlorjods begnügen.

Wird durch Chlorcalcium getrocknetes Jodwasserstoffgas in einen mit luftfreiem Chlor gefüllten Cylinder eingeleitet, so findet fast stets Selbstentzündung statt, anderenfalls tritt Entzündung beim Erhitzen der Röhre ein, durch welche das Jodwasserstoffgas passirt. Beim Zusammentreffen der beiden Gase bilden sich zunächst weisse Nebel von Chlorwasserstoff, in welchen goldglänzende Krystallflitter von Jodtrichlorid umherwirbeln, tritt die Entflammung ein, so erfüllt sich das Gefäss mit violettem Joddampf, in welchem die Flamme dunkelroth erscheint. Bei weiter fortgesetztem Einleiten des Jodwasserstoffes zerfliessen die an der Glaswand anhängenden Jodtrichloridkrystalle zu rothbraunem Jodmonochlorid ($HJ + JCl_3 = HCl + 2\,JCl$).

Leitet man umgekehrt Chlorgas in kräftigem Strome bis auf den Boden eines mit Jodwasserstoff gefüllten Cylinders, so entzündet sich das Chlorgas, es treten violette Joddämpfe auf und die Glaswand überzieht sich mit braunem Jodmonochlorid, welches bei weiterem Chlorzuleiten von unten an allmälig in hellgelbes Jodtrichlorid übergeht (Christomanos).

§. 7.

Dreifach-Chlorjod, JCl_3.

Darstellung. In eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche wird etwas gepulvertes Jod eingestreut. Sofort schmilzt dasselbe zu Einfach-Chlorjod, welches man durch Neigen des Gefässes an dessen Wänden sich ausbreiten lässt, wobei es in Folge von weiterer Chloraufnahme zu gelbrothen Krystallen von Dreifach-Chlorjod erstarrt.

Fluor.

§. 1.

Fluorwasserstoff, HFl.

Die Darstellung der Säure selbst bietet nichts Bemerkenswerthes, man wird sich daher mit der Vorzeigung der Platin- und Bleiretorten begnügen, in welchen der Process vorgenommen zu werden pflegt.

Glasätzen.

a) Mit Fluorwasserstoffgas. Eine Glasplatte wird durch Hin- und Herschwenken über einer Gasflamme oder auf sonst eine Weise vorsichtig so weit erhitzt, dass darauf gelegtes Wachs schmilzt. Durch Neigen der Platte bringt man es leicht dahin, dass ein gleichmässiger Wachsüberzug auf der einen Seite des Glases gebildet wird. Nach dem Erkalten zeichnet man mit Hülfe eines metallenen Stiftes (einer Stricknadel z. B.) Schriftzüge in das Wachs oder legt die Platte mit der Wachsseite nach oben auf eine beliebige Zeichnung und fährt deren durch das Wachs durchscheinende Linien mit dem Stift nach.

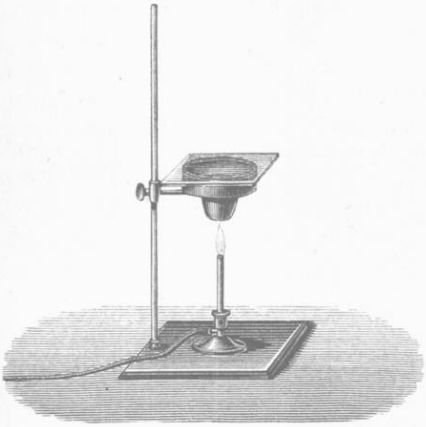
Zu beachten ist hierbei, dass überall in den zu ätzenden Linien das Glas völlig bloss gelegt werden muss.

Damit das Wachs beim Aetzen nicht abschmilzt, versieht man die zu verwendende Bleischale mit einem gut passenden, etwa 4 cm hohen Rande aus Pappendeckel, welcher mit einer Schnur festzubinden ist. Auf diesen Papierrand legt man dann die Glasplatte, nachdem in der Schale fein gepulverter Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnflüssigen Brei angerührt worden ist.

Durch eine kleine Gasflamme wird der Boden der Bleischale gelinde erwärmt.

Statt einer solchen kann man sich auch eines grossen Platintiegels bedienen, der in den Boden einer starken Pappschachtel (runden Apothekerschachtel) eingesetzt ist. Das Loch in dem Boden der Schachtel ist so gross, dass der dicht schliessende Tiegel möglichst weit unten hervorsieht. In den Tiegel bringt man Flussspath nebst Schwefelsäure, legt die Glasplatte oben auf die Oeffnung der Schachtel und erhitzt den Tiegel von unten her durch eine kleine Gasflamme.

Fig. 198.



Nach etwa 5 Minuten ist die Aetzung in der Regel vollendet. Während dieser Zeit treten stets an einzelnen Stellen des Apparates, Fig. 198, Flusssäuredämpfe aus, deren saure Reaction man mit Hülfe angefeuchteten Lackmuspapieres zeigen kann.

Da beim Wegnehmen der fertig geätzten Platte eine grosse Menge dichter Flusssäuredämpfe in das Zimmer gelangen würde, so ist es zweckmässig, vorher den Apparat in einen Abzugsschrank zu stellen. Damit dessen Glasfenster jedoch nicht trüb geätzt werden, so lasse man den Apparat nicht offen stehen, sondern bedecke ihn mit irgend einer Platte.

Die geätzte Glasplatte wird zunächst mit Wasser abgespült, worauf mit Hülfe eines Messers die Hauptmenge des Wachses wegzuschaben ist. Vollständig lässt sich dann das übrige Wachs durch Reiben mit einem in Terpentinöl getauchten Tuche entfernen.

Um die Zeichnung gut sichtbar zu machen, kann man schliesslich noch mit einem in Indigo oder Berlinerblau getauchten Läppchen Farbe in die geätzten Striche einreiben.

b) Um mit wässeriger Flusssäure, oder mit einem Brei aus Flussspath und Schwefelsäure direct zu ätzen, versieht man die mit Wachs überzogene und radirte Glasplatte mit einem Wachsrande und giesst die wässerige Flusssäure oder einen dünnflüssigen Brei aus gepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure in das so gebildete flache Gefäss. Diese Aetzung erfordert mehr Zeit wie jene mit Fluorwasserstoffgas; die geätzten Stellen des Glases werden bei Anwendung wässeriger Flusssäure nicht matt, sondern bleiben durchsichtig.

Ueber Siliciumfluorid und Siliciumfluorwasserstoff siehe bei Silicium.

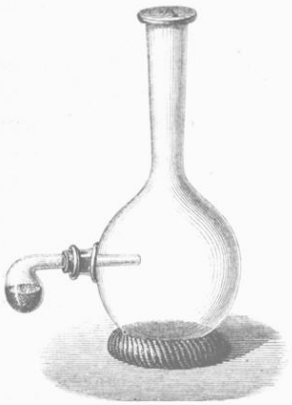
Schwefel.

§. 1.

Gewinnungsweise desselben.

1. Um diese zu versinnlichen und zugleich die Darstellung von Schwefelblumen zu zeigen, erhitzt man in einer kleinen weithalsigen Retorte [1]), welche, wie Fig. 199 zeigt, in die seitliche Tubulatur eines grösseren Kolbens eingeführt ist, Schwefelstückchen vorsichtig mit Hülfe der directen, anfangs durch Zudrehen der Luftöffnungen etwas leuchtend gemachten Gasflamme (Dreibrenner).

Fig. 199.



Der Schwefel schmilzt und geräth schliesslich bei 420° ins Kochen, wobei manchmal eine schwache, ungefährliche Verpuffung eintritt; seine Dämpfe gelangen, sobald sich der Retortenhals hinreichend erwärmt hat, direct in die Mitte des Kolbens, an dessen Wandung sie sich als feines Mehl niederschlagen. Um das Entweichen der Schwefeldämpfe etwas zu vermeiden, kann man die Oeffnung des Kolbenhalses lose mit einem Porcellantiegeldeckel verschliessen.

Um das Hereinfliessen flüssigen Schwefels in den Kolben zu vermeiden, ist es zweckmässig, den Apparat nach links zu neigen, so dass der im Retortenhals condensirte Schwefel wieder in die Retorte zurückfliesst.

§. 2.

Versuche über Eigenschaften des Schwefels.

1. Schmelzen und Krystallisiren.

In einen etwa 8 cm hohen und 6 cm weiten Porcellantiegel, welcher über der Gaslampe erhitzt wird, bringt man Schwefelstückchen zum

[1]) In der Regel haben kleine Retorten ziemlich enge und lange Hälse, welche sich leicht bei obigem Versuch verstopfen würden; dann ist es am zweckmässigsten, den Retortenhals um die Hälfte zu verkürzen.

Schmelzen und trägt so lange von denselben ein, dass der Tiegel zu $^2/_3$ mit flüssigem Schwefel gefüllt ist. Sollte Entzündung eintreten, so legt man einige Augenblicke den Deckel auf. Der Tiegel wird dann vom Feuer entfernt und auf ein ungeheiztes Sandbad gestellt, nicht aber auf die kalte Tischplatte. Nun ist derselbe bei aufgelegtem Deckel so lange ruhig stehen zu lassen, bis der Schwefel an der Oberfläche völlig erstarrt und die Tiegelwand aussen so weit abgekühlt ist, dass ein daran gehaltenes Schwefelstück nicht im Geringsten mehr erweicht wird; hierauf durchstösst man die feste Schwefeldecke mit einem heissen Stab oder schneidet mit dem Messer eine Oeffnung in dieselbe und lässt den noch flüssigen Theil des Schwefels durch Umkehren des Gefässes möglichst vollständig in eine mit Wasser gefüllte Porcellanschale fliessen.

Mit Hülfe des Messers entfernt man die obere Schwefeldecke völlig und findet dann die innere Wandung des Tiegels mit honiggelben, durchsichtigen, prismatischen Krystallen überdeckt. Nach einigen Tagen — oft schon nach wenigen Stunden — werden diese Krystalle undurchsichtig und mehr weissgelb, indem sie in die octaëdrische Modification übergehen, aber äusserlich ihre prismatische Form beibehalten.

Die Ausführung des ganzen Versuches erfordert mehr Zeit, als man in der Vorlesung auf ihn verwenden wird.

2. Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff.

Gepulverter Stangenschwefel wird in einem gut zu verkorkenden Kolben in Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung desselben gelöst. Wann dieser Punkt eingetreten ist, lässt sich nicht danach beurtheilen, dass noch Schwefel ungelöst bleibt, weil der Stangenschwefel stets mehr oder weniger von der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification enthält. Wenn ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf einem Uhrglase oder an dem Stabe sofort erstarrt, so lässt man den Kolbeninhalt so lange ruhig stehen, bis sich die ungelösten Schwefeltheilchen abgesetzt haben, und giesst dann die klare Lösung in eine lose zu bedeckende Glas- oder Porcellanschale.

Nach einiger Zeit (je nach der Menge der Lösung etc.) wird aller Schwefelkohlenstoff verdunstet sein, und es hinterbleiben dann glänzende, octaëdrische Krystalle des rhombischen Systems.

3. Schwefelstangen.

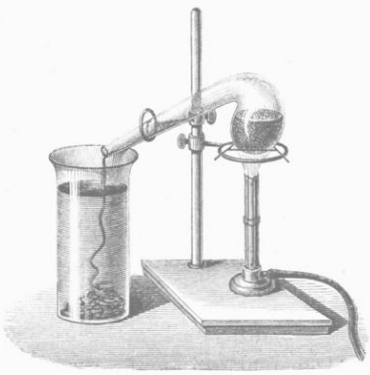
Die im Handel vorkommenden gegossenen Schwefelstangen zeigen ein krystallinisches Gefüge. In Folge der geringen Wärmeleitungsfähigkeit und der bedeutenden Sprödigkeit des Schwefels knistern die Stangen oft lebhaft, wenn man sie in der warmen Hand hält, und fallen sehr häufig dabei von selbst auseinander in Folge der durch die ungleiche Ausdehnung hervorgerufenen Sprünge.

Durch gelindes Erwärmen einer Schwefelstange über der Gasflamme lässt sich diese Erscheinung mitunter in einem Augenblicke hervorrufen.

4. Plastischer Schwefel.

a) In einer kleinen, aber weit- und kurzhalsigen Retorte, Fig. 200, erhitzt man Schwefel vorsichtig zum Schmelzen und dann mit Hülfe eines Dreibrenners zum Sieden. Sobald letzteres beginnt, findet meist ein momentanes Verpuffen statt, welches ganz ungefährlich ist, wenn die Retorte in einem Halter fest eingeklemmt wurde: anderenfalls kann sie sich an ihrer vielleicht harten Unterlage zerstossen. Der Dampf verdichtet sich in dem nach abwärts geneigten Retortenhalse anfangs zu Blumen, bald aber zu flüssigem Schwefel, welcher in dünnem Strahl in ein untergestelltes, mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas fliesst.

Fig. 200.



Rührt man das Wasser manchmal mit einem Glasstabe um, so bilden sich statt der kugeligen Masse wirre Netze von lauter dünnen, höchst elastischen Schwefelfäden.

b) Einfacher und wegen Vermeidung einer Retorte auch sicherer lässt sich der plastische Schwefel in folgender instructiver Weise darstellen.

In einem etwas weiten, mit einer Klammer gefassten Probirrohr erhitzt man erbsengrosse Schwefelstückchen (nicht Schwefelblumen[1]) hoch über der Gasflamme langsam zum Schmelzen. Wird ein wenig des gerade geschmolzenen Schwefels, der eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit bildet, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss gegossen, so erstarrt sie sofort zu einer harten, hellgelben und undurchsichtigen Masse.

Hierauf erhitzt man den übrigen geschmolzenen Schwefel immer stärker, bis er dickflüssig und braun geworden ist. Eine nun in kaltes Wasser gegossene Probe fliesst als zäher Strahl langsam herab und erhärtet unter Wasser nicht vollständig.

Steigert man die Temperatur des zähflüssigen Schwefels noch weiter, so wird er wieder dünnflüssig, beweglich und kann leicht in feinem Strahl in kaltes Wasser gegossen werden, wobei man das Röhrchen in Kreisbewegung über der Schale hinführt, damit der Schwefel keine dichten Klumpen, sondern ein verwirrtes Netz aus lauter dünnen, elastischen Fäden bildet.

5. Schwefelmilch. Siehe bei Schwefelleber.

[1]) Bei Anwendung von Schwefelblumen, welche ihrer lockeren Beschaffenheit wegen nicht so rasch zusammenschmelzen, ist es fast unmöglich, Ueberhitzung zu vermeiden, durch welche gleich anfangs eine braune, zähe Masse gebildet wird.

§. 3.

Versuche über Reactionen des Schwefels.

1. Schwefel und Sauerstoff.

a) In atmosphärischer Luft wie auch im reinen Sauerstoffgas verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid.

Verbrennungsversuch des Schwefels im Sauerstoffgas siehe S. 70, 3.

b) Verbrennung des Sauerstoffs im Schwefeldampf. Die Natur der Flammen überhaupt lässt voraussehen, dass auch umgekehrt Sauerstoffgas in einer Atmosphäre von Schwefeldampf verbrennen kann.

Dieser Versuch wird am einfachsten in der Weise angestellt, dass man in die Oeffnung des Abzugsrohres S. 9, Fig. 5 ein weitbauchiges Kölbchen einklemmt [1]), in welchem durch einen dreifachen Gasbrenner (ohne Drahtnetz) Schwefelblumen geschmolzen und in Dampf verwandelt werden. Zeigt sich der Kolben mit braungelbem Schwefeldampf erfüllt [2]), so entzündet man den aus dem Kolbenhalse austretenden Dampf von oben herab und führt dann auf gleichem Wege eine Glasröhre [3]), aus welcher Sauerstoffgas in schwachem Strome austritt, in den Kolben ein. Beim Passiren der Schwefelflamme entzündet sich der Sauerstoffstrom und brennt im Inneren des Kolbens mit ausserordentlich hellem, fast weissem Lichte fort. Nähert man die Flamme der Kolbenwand, so ist die Schicht des gelben Schwefeldampfes, welche die Lichtstrahlen durchdringen müssen, viel dünner und die Flamme zeigt eine brillante blaue Farbe.

2. Bildung von Schwefelmetallen.

a) Aus Schwefel und Metallen. Manche Metalle vereinigen sich unter Feuererscheinung mit Schwefel, wenn sie mit diesem erhitzt werden.

α) Eisenpulver (*ferrum alkoholisatum*) wird in einem Mörser mit etwa dem doppelten Volumen an Schwefelblumen gemischt und dann in einem dünnwandigen Reagenzröhrchen über der Gaslampe erwärmt. Man fasst das Röhrchen mit einer Zange und erhitzt es, wenn eine grössere

[1]) Steht ein solches Abzugsrohr nicht zur Verfügung, so stellt man den Apparat womöglich in den Abzugsschrank und hängt das Kölbchen in einem Drahtdreieck, das seinen Hals umschliesst, über dem Dreibrenner auf. — [2]) Wobei oft eine ganz ungefährliche, schwache Verpuffung stattfindet. — [3]) Um die Färbung der Flamme durch Glasbestandtheile und das leichte Springen der Glasröhre zu vermeiden, empfiehlt es sich, an diese eine enge Porcellanröhre, wie solche zu den Rose'schen Tiegeln in der analytischen Chemie benutzt werden, durch ein Schlauchstück zu befestigen.

Fläche desselben genügend angewärmt ist, einige Augenblicke stark an einem Punkte seines Bodens.

Hier beginnt die Vereinigung der beiden Elemente unter Erglühen, eine Erscheinung, die sich auch nach Entfernung der Lampe von selbst durch den ganzen Inhalt des Röhrchens fortpflanzt. Da letzteres häufig springt oder abschmilzt, so stelle man einen Porcellanteller unter, welcher das herabfallende glühende Schwefeleisen aufnimmt.

β) Kupferblech erglüht im Schwefeldampf. In einem weiten Reagenzröhrchen erhitzt man Schwefel so stark über der dreifachen Gaslampe, dass sein Dampf den oberen Theil des Gefässes erfüllt. Ein Streifen dünnen, blanken Kupferblechs oder ein Bündel zusammengewundener, dünner Kupferdrähte wird hierauf rasch bis in den flüssigen Schwefel in das Röhrchen eingeschoben.

Unter lebhaftem Erglühen findet die Vereinigung der beiden Elemente statt. Die wieder hervorgezogenen Kupferstreifen etc. sind nun grösstentheils in schwarzblaues Kupfersulfid verwandelt.

γ) Directe Verbindung von Eisen mit Schwefel bei niederer Temperatur. In einer Porcellanschale werden 22 g Eisenfeilspäne und 15 g Schwefelblumen mit etwa 7 ccm Wasser innig zusammengerührt, worauf man die Masse ruhig stehen lässt. Nach einiger Zeit erhitzt sie sich, das Wasser verdampft, und nach einer halben Stunde ist der Inhalt der Schale in ein schwarzes, gleichförmiges Pulver, in Schwefeleisen, verwandelt.

Dieser Process lässt sich durch ganz schwaches Erwärmen der Schale bedeutend beschleunigen, nichtsdestoweniger wird man doch, im Falle die Mischung der Ingredienzien erst in der zweiten Hälfte der Stunde zur Ausführung gelangte, das fertige Product erst in der folgenden Vorlesung vorzeigen können.

b) Bildung von Schwefelmetallen aus Schwefel und Metalloxyden. Bleioxyd (Bleiglätte) wird mit Schwefelblumen gemengt und das Gemisch in einem bedeckten Porcellantiegel erhitzt. Ein Theil des Schwefels verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd, während ein anderer Theil des Schwefels mit dem Blei schwarzes Bleisulfid bildet.

c) Aus Schwefel und Hydroxyden oder kohlensauren Salzen. Schwefelblumen werden in heisser Kali- oder Natronlauge gelöst; es entsteht eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche neben Kaliumpolysulfiden auch Kaliumthiosulfat enthält (siehe Thiosulfate).

Ebenso verhält sich Schwefel beim Schmelzen mit vielen Hydroxyden und Carbonaten.

Bei starker Glühhitze enthält das Schmelzproduct neben Kaliumpolysulfiden schwefelsaures Salz an Stelle des durch die hohe Temperatur zerstörten Thiosulfates.

Weiteres über Bildung und Zersetzung von Schwefelmetallen siehe bei Schwefelwasserstoff u. f.

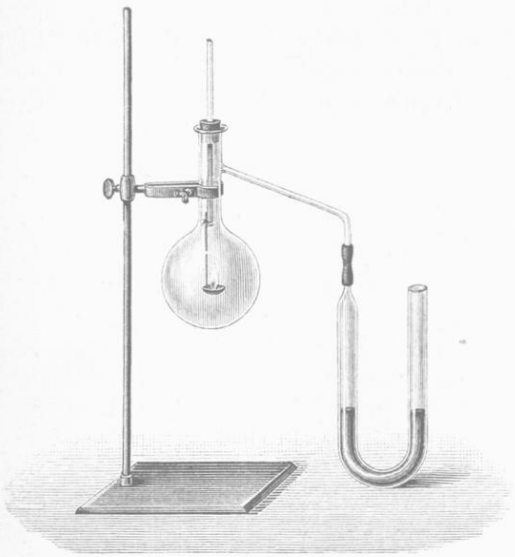
§. 4.

Schwefligsäure-Anhydrid, SO_2.

1. Volumetrische Synthese von SO_2.

a) Apparat nach Vict. Meyer (Privatmittheilung). Die Condensationsröhre eines Fractionirkolbens (Fig. 201) von 400 ccm Inhalt ist nach unten gebogen und mit einer U-Röhre von $1^1/_2$ cm Weite und 25 cm Länge durch ein Schlauchstück verbunden. Die U-Röhre wird zur Hälfte mit Quecksilber und der Kolben durch Luftverdrängung mit trockenem Sauerstoff gefüllt. Um den Schwefel zu verbrennen, bedient man sich eines kleinen Platinlöffels mit kurzem Stiele, welcher an einem Glasstabe mit Hülfe von Platindraht befestigt ist. Der Glasstab ist an seinem oberen Theile in einem gut schliessenden Korke befestigt. Nachdem man mit Hülfe eines glimmenden Spahnes demonstrirt hat, dass der Kolben mit Sauerstoff gefüllt ist, erhitzt man mit Hülfe eines Brenners ein kleines Stückchen Schwefel in dem Platinlöffel, bis es lebhaft brennt, und führt es dann schnell in den Kolben ein, indem man diesen durch den Kork fest verschliesst. Anfangs steigt in Folge der durch die Verbrennung entwickelten Wärme das Quecksilber in dem äusseren Schenkel. Nach der Abkühlung stellt sich dasselbe wieder ins Niveau.

Fig. 201.



b) Dem gleichen Zwecke dient nach J. Volhard (Privatmittheilung) folgende Vorrichtung: An eine etwa 60 cm lange Glasröhre ist ein retortenartiger Ballon von ungefähr 200 ccm Inhalt angeblasen (Fig. 202). In denselben wird ein Stückchen Schwefel gebracht und dasselbe durch Erwärmen von aussen bei *a* angeschmolzen. Hierauf füllt man das ganze Gefäss mit Quecksilber, taucht die Röhrenöffnung in die Quecksilber-

wanne und füllt Sauerstoff ein, sodass das Quecksilber etwas unter der Retorte steht. Dieser Stand wird durch einen Faden markirt. In der Vorlesung erwärmt man durch eine Gaslampe den Schwefel bis zur Entzündung. Anfangs sinkt das Quecksilber, nimmt aber nach beendeter Verbrennung und genügender Abkühlung den früheren Stand wieder ein.

c) Apparat nach Hofmann. Eine circa 50 cm lange U-förmige Röhre, Fig. 203, trägt in der Nähe ihrer Biegung am offenen Schenkel

Fig. 202.

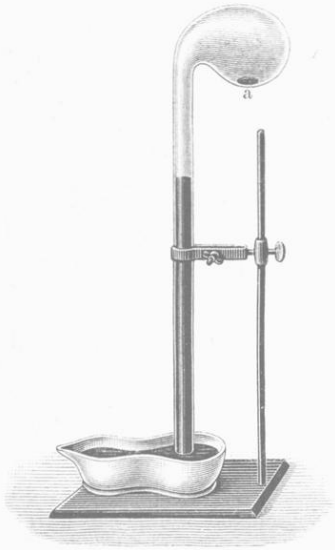
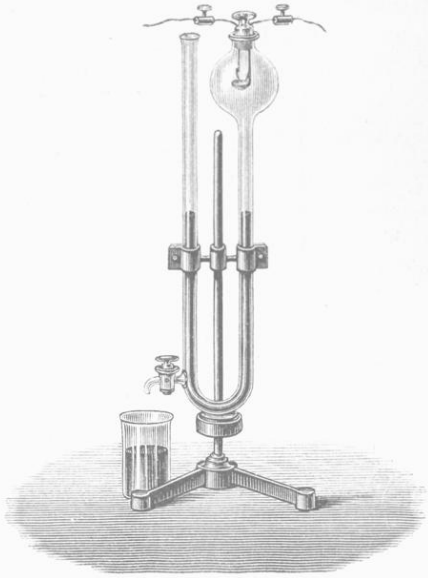


Fig. 203.



ein Ausflussröhrchen mit Glashahn, der andere Schenkel endigt oben in eine Kugel von etwa 10 cm Durchmesser, die durch einen eingeschliffenen Glasstopfen zu verschliessen ist, in welchen zwei Kupferdrähte eingegypst sind. Der eine derselben trägt im Inneren der Kugel ein kupfernes Löffelchen, der andere einen feinen Platindraht.

Die U-Röhre wird bis etwa doppelte Fingerbreite unterhalb der Kugel mit Quecksilber gefüllt, dann ist durch eine von oben her eingeführte Glasröhre ein starker Sauerstoffstrom in die Kugel zu leiten, so dass die Luft aus derselben ausgetrieben wird. Hierauf setzt man sofort den Pfropf auf, in dessen Löffelchen ein etwa bohnengrosses Schwefelstückchen gelegt worden war, und bezeichnet die Höhe der Quecksilbersäule im geschlossenen Schenkel durch eine umgebundene Schnur.

Soweit kann der Versuch vor der Vorlesung hergerichtet werden; dann muss durch den Glashahn so viel Quecksilber unten abgelassen

werden, dass dasselbe etwa die Hälfte des geschlossenen Schenkels einnimmt[1]), da sonst die Reaction zu heftig wird. Zur Ausführung der Verbrennung verbindet man dann die an den Kupferdrähten befestigten Klemmschrauben mit den Drähten eines etwa 1 bis 2 cm lange Funken gebenden Inductionsapparates und bewirkt hierdurch die Entzündung des Schwefels.

Nach der Verbrennung füllt man das abgelassene Quecksilber wieder in den offenen Röhrenschenkel ein, so dass das Niveau des Quecksilbers, wenn die Gase sich abgekühlt haben, in beiden Schenkeln gleich hoch steht.

Es ergiebt sich, dass das Gasvolumen nicht geändert wurde und der Process durch die Gleichung:

$$S + \underset{2\ \text{Vol.}}{[O|O]} = \underset{2\ \text{Vol.}}{[S|O_2]}$$

auszudrücken ist.

d) Derselbe Versuch kann auch mit dem Bunsen'schen volumetrischen Verbrennungsapparat Fig. 51, S. 79 ausgeführt werden, wie S. 84 angegeben wurde.

2. Darstellung des gasförmigen Schwefligsäure-Anhydrids.

a) Aus Schwefel und Braunstein. 1 Thl. Schwefelblumen wird mit 8 Thln. sehr fein gepulvertem Braunstein innig gemischt. Das Gemenge ist in ein weites, trockenes Reagenzrohr zu füllen, welches hierauf mit Kork nebst Gasleitungsröhre versehen wird. Durch Aufklopfen des Gefässes seiner ganzen Länge nach stellt man über der Füllung einen Canal her, befestigt dann das Reagenzrohr horizontal an einem Stativ und erhitzt die Mischung, vorn beginnend, vorsichtig durch eine kräftige Gaslampe. Ist die Luft ausgetrieben, so fängt man das entweichende Gas über Quecksilber auf.

Um grössere Gasmengen mit Hülfe dieser Reaction darzustellen, empfiehlt es sich, den Versuch in einer weiten Verbrennungsröhre auszuführen, welche man nur zur Hälfte mit jenem Gemisch gefüllt hat, worauf nach dem offenen Ende der Röhre zu eine handbreite Schicht reinen Braunsteins gebracht wird. Durch Aufklopfen der Röhre ihrer ganzen Länge nach erzeugt man auch hier einen breiten Canal über dem Gemenge.

Die Röhre wird vorn durch einen Kork verschlossen, welcher die Gasleitungsröhre trägt. Zunächst erhitzt man im Lampenofen (Fig. 39, S. 63) die Schicht des reinen Braunsteins nicht ganz bis zum Glühen und rückt dann allmälig mit der Erhitzung weiter zurück.

---

[1]) Es versteht sich von selbst, dass durch Vorversuche das vollkommen luftdichte Schliessen des durchbohrten Glasstopfens constatirt sein muss; bei schlechtem Verschluss dringt nach dem Ablassen des Quecksilbers Luft ein, was daran zu erkennen ist, dass das Niveau sich allmälig wieder ausgleicht.

Es dient zur Sicherheit gegen das etwaige Zurücksteigen des Quecksilbers der Wanne in die glühende Verbrennungsröhre, wenn man das Gas nicht direct in das Quecksilber eintreten, sondern erst eine doppelt tubulirte Glaskugel passiren lässt, wie solche bei Fig. 39, S. 63 gezeichnet ist.

Will man sich damit begnügen, nur die Bildung des Schwefligsäure-Anhydrids auf diesem Wege zu zeigen, so ist dieser Zweck sehr einfach zu erreichen, indem man das Gemenge aus Braunstein und Schwefel im weiten, aber offenen (natürlich trockenen) Reagenzrohre, wie oben angegeben, erhitzt und in seinen Hals einen schwach angefeuchteten Streifen blauen Lackmuspapieres einschiebt. Dasselbe wird sofort roth und nach längerer Zeit gebleicht.

b) Aus Schwefel und Kupferoxyd. Man verfährt mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelblumen und 3 bis 4 Thln. fein gepulvertem Kupferoxyd in ganz analoger Weise, wie oben angegeben wurde. Die Gasentwickelung beginnt bei viel niederer Temperatur als bei Anwendung von Braunstein.

c) Aus Schwefelsäure und Kupfer. In einem mit Trichter und Gasleitungsrohr versehenen, geräumigen (1 Liter fassenden) Kolben (Fig. 40, S. 65) erwärmt man Kupferdrehspäne oder Kupferblechschnitzel mit concentrirter, englischer Schwefelsäure [1]).

Es empfiehlt sich, den Kolben auf ein nicht zu weitmaschiges Drahtnetz zu stellen und der Gasflamme anfangs durch theilweises Zudrehen der Luftöffnungen eine leuchtende Spitze zu geben, damit das Anwärmen langsam geschieht und das Gefäss nicht springt. Die Gasentwickelung tritt erst bei höherer Temperatur ein, und man muss sich bis dahin gedulden und darf nicht, um die Wirkung zu beschleunigen, die Hitze der Gasflamme allzu rasch steigern. Sobald eine regelmässige Gasentwickelung eingetreten ist, muss die Gasflamme verkleinert werden, da sonst Aufschäumen und Uebersteigen des Kolbeninhaltes erfolgen kann. Die Operation ist zu beendigen, wenn letzterer anfängt teigig zu werden.

Das Schwefligsäuregas muss über Quecksilber aufgefangen werden, und es ist deshalb darauf zu sehen, dass die Trichterröhre im Entwickelungskolben genügend hoch ist, um eine dem Quecksilberdruck das Gleichgewicht haltende Flüssigkeitssäule fassen zu können.

d) Aus Schwefelsäure und Kohle. Der Versuch wird analog dem vorstehenden ausgeführt; an Stelle der Kupferspäne dient Holzkohlenpulver als Reductionsmittel. Selbstverständlich ist das entwickelte Gas ein Gemenge von Schwefligsäure- mit Kohlensäure-Anhydrid und viel Kohlenoxyd und daher nur zu solchen Zwecken verwendbar, bei

[1]) Um in der Vorlesung selbst die Darstellung des Gases zu zeigen und einige Gläschen oder Cylinder damit zu füllen, genügt es, in einem kleinen (etwa 200 bis 300 ccm fassenden) Kölbchen einige Kupferschnitzel mit wenig Schwefelsäure zu erhitzen.

welchen die anwesende Kohlensäure und das Kohlenoxyd, die nicht auf einfache Weise zu entfernen sind, kein Hinderniss bilden.

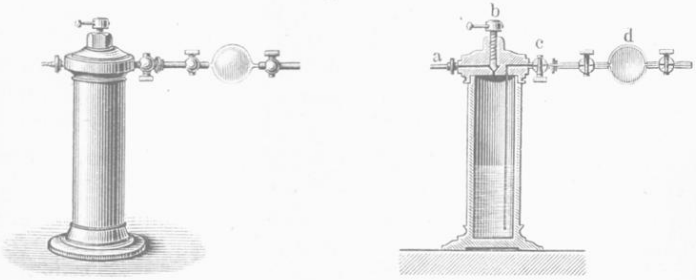
e) Aus Schwefelsäure und Schwefel. Diese scheinbar vortheilhafteste Methode liefert nur einen langsamen, aber gleichmässigen Gasstrom. Die Ausführung des Versuches ist genau wie oben, nur bringt man statt des Kupfers Schwefelblumen oder -Stückchen zu der Säure.

Der Schwefel schmilzt und verschwindet unter Gasentwickelung nur allmälig in der fast siedenden Schwefelsäure, weil er dieser in seinem geschmolzenen Zustande verhältnissmässig wenig Angriffspunkte bietet.

f) Zur Entwickelung von Schwefligsäuregas im Kipp'schen Apparat empfahl Neumann, denselben mit Würfeln zu füllen, welche aus 3 Thln. Calciumsulfit und 1 Thl. Gyps dargestellt sind. (Im Handel zu haben). Als Entwickelungsflüssigkeit dient rohe concentrirte Schwefelsäure. $^1/_2$ kg obigen Gemisches giebt einen etwa 30 Stunden dauernden regelmässigen Gasstrom, welcher nach Belieben durch Schliessen des Hahnes abgestellt und wieder in Gang gesetzt werden kann.

Es ist zweckmässig, von Anfang an nicht mehr Würfel durch die heraufsteigende Schwefelsäure benetzen zu lassen, als zur gewünschten

Fig. 204.



Stromstärke nöthig ist. Man beachte, dass die Haltbarkeit des schwefligsauren Kalkes eine geringe ist und prüfe ihn vor der Verwendung.

g) Statt das Gas erst zu entwickeln, ist es oft weit bequemer, dasselbe einem mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllten Gefäss zu entnehmen. Statt des früher hierzu empfohlenen Glasapparates (S. 305) ist es besser, ein Gefäss aus Kupfer anzuwenden, da dann eine Explosionsgefahr völlig ausgeschlossen ist. A. W Hofmann hat ein solches von folgender Construction beschrieben [1]).

Der Cylinder, Fig. 204, hat eine Höhe von 18 cm und einen Durchmesser von 5,2 cm. Die Dicke des Metalles ist 0,60 cm, so dass jede Gefahr einer Explosion ausgeschlossen ist. Der massive Deckel des Apparates ist aufgeschraubt. Die Mündung *a*, welche durch die Schraube *b* verschlossen wird, liefert einen Strom gasförmiger Säure. Die Beschickung

[1]) Berl. Ber. **15**, 2667.

erfolgt durch die Mündung *c*, welche nach innen mit einem bis unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchenden Rohre in Verbindung steht; sie liefert daher beim Oeffnen einen Strahl des verflüssigten Gases. Zur Aufsammlung begrenzter Mengen der Flüssigkeit dient eine Glaskugel *d* mit zwei angekitteten Metallhähnen, welche an die Mündung *c* angeschraubt werden kann.

Ein Apparat von den angegebenen Dimensionen hat eine Capacität von 382 ccm. Wenn er mit 350 g flüssigen Schwefeldioxyds gefüllt ist, so bleiben 139 ccm frei, da 350 g der flüssigen Säure (Vol.-Gew. = 1,44) nur 243 ccm erfüllen; man hat daher $\frac{350}{2,87} = 122$ Normalliter Gas zur Verfügung, welcher Vorrath mehr als den Jahresbedarf deckt. — Das Gewicht des leeren Apparates sollte auf demselben notirt sein, damit man jederzeit weiss, wie viel Schwefeldioxyd er noch enthält.

Der aus dem Apparat zu erhaltende Gasstrom ist schwach bei wenig geöffnetem Hahn und wenn der Apparat in der Kältemischung aus Eis oder Schnee und Kochsalz steht; die Gasentwickelung wird sofort lebhaft, wenn man die Vorrichtung aus der Kältemischung entfernt und wird stürmisch, sobald man den unteren, die Flüssigkeit enthaltenden Theil des Apparates von aussen durch die Hand erwärmt.

Man erhält einen so kräftigen Gasstrom, dass derselbe im Stande ist, jeden Quecksilberdruck, der sich beim Auffangen des Gases u. s. w. in der pneumatischen Wanne einstellen mag, mit Leichtigkeit zu überwinden und man hat gleichzeitig den Vortheil, kein Gas unbenutzt verlieren zu müssen, da der Hahn geschlossen wird, sobald der Zweck erreicht ist.

Das Füllen des Apparates mit flüssigem Säure-Anhydrid muss natürlich vor der Vorlesung geschehen und kann deshalb mit grösster Ruhe und Bequemlichkeit ausgeführt werden. Zur Herstellung der Säure ist Schwefelsäure und Kupfer zu verwenden und das Gas durch concentrirte Schwefelsäure gut zu trocknen.

3. Flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid.

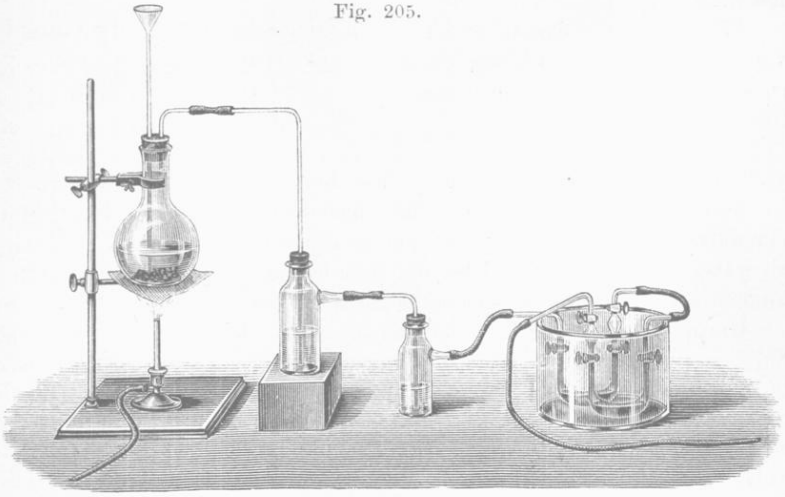
a) Darstellung. Das Princip des gewöhnlich benutzten Verfahrens ist, dass gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid von aller Feuchtigkeit befreit und hierauf in Gefässe geleitet wird, welche von aussen durch ein Gemisch von 2 bis 3 Thln. Schnee oder gestossenem Eis und 1 Thl. Kochsalz abgekühlt sind.

In dem Kolben, Fig. 205 (a. f. S.), wird aus Kupferspähnen und concentrirter Schwefelsäure Schwefligsäuregas entwickelt, welches zwei mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen passirt und hierdurch für den zu erreichenden Zweck hinreichend gereinigt und getrocknet wird. Von hier aus gelangt das Gas in die Condensationsvorrichtung, welche aus mehreren U-förmigen Röhren besteht, wie eine solche in Fig. 206 besonders abgebildet ist. Diese Röhren sind aus sehr starkem Glas gefertigt und besitzen drei gut eingeschliffene Glas-

hähne. Zwischen den Hähnen *b* und *c* erweitert sich die Röhre etwas, um ein kleineres Flüssigkeitsquantum, wie später beschrieben wird, für sich absperren zu können.

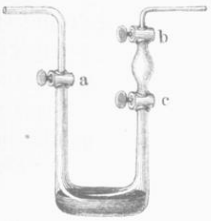
Zwei oder drei solcher Röhren sind mit Kautschukschläuchen verbunden und stehen neben einander in einem mit der Kältemischung aus

Fig. 205.



gestossenem Eis oder Schnee und Kochsalz gefüllten Gefäss (vier Löffel voll Schnee, ein Löffel Kochsalz). Sämmtliche Hähne müssen geöffnet sein und es ist genau nachzusehen, ob wirklich die Durchbohrungen der Hähne mit den Röhrenöffnungen communiciren. Sollte dies nicht der Fall sein, so steigt die Schwefelsäure sofort beim Erhitzen des Kolbens oben aus der Trichterröhre über. Das offene Ende der letzten U-Röhre wird mit einem Kautschukschlauch verbunden, der etwa nicht verdichtetes Gas in den Abzug oder ins Freie leitet, resp. in einen Absorptionsthurm, welcher mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält.

Fig. 206.



Der Gasstrom darf ein ziemlich lebhafter sein, dennoch wird es fast eine Stunde dauern, bis sich in den Vorlagen so viel Flüssigkeit angesammelt hat, dass man die unten beschriebenen Versuche damit ausführen kann.

Wenn die Kältemischung geschmolzen ist, so hebt man die U-Röhren in ein anderes Gefäss, welches frische Kältemischung enthält. Sollte der Kolbeninhalt dickflüssig und verbraucht sein und die Gasentwickelung daher trotz gesteigerter Hitze nachlassen, so vertauscht man den Entwickelungskolben mit einem anderen, der neu beschickt und angewärmt worden war.

Soll die Operation beendigt werden, so entfernt man zunächst den Gasentwickelungskolben und schliesst dann die Hähne *a* und *b* an jedem U-Rohre. Die Kautschukschläuche, welche die Condensationsröhren verbanden, können nun abgestreift werden.

Bis zum Gebrauch lässt man die Condensationsröhren in der Kältemischung.

Wie mit Hülfe des in diese Apparate eingeschlossenen Schwefligsäure-Anhydrids ein kräftiger, beliebig zu unterbrechender Gasstrom erhalten werden kann, wurde oben erwähnt. Soll jedoch das flüssige Anhydrid selbst zur Verwendung kommen und daher ausgegossen werden, so muss der Apparat vorher durch die Kältemischung gut abgekühlt sein.

Wenn man den aus dem Eise herausgenommenen Apparat neigt oder umkehrt, so spritzt beim Oeffnen des Hahnes in Folge des herrschenden Gasdruckes in der Regel zu viel Flüssigkeit aus, da man den Hahn kaum in so kurzer Zeit wiederum schliessen kann.

Um daher eine kleinere Menge der Flüssigkeit ausgiessen zu können, öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* ein wenig flüssiges Anhydrid eintreten, schliesst dann *c* wieder und öffnet bei aufrecht gestelltem Apparat den Hahn *b* einen Augenblick, damit die in der Ausbuchtung enthaltene Luft ausgetrieben wird. Wenn nunmehr nach dem Schliessen von *b* der Apparat umgekehrt und der Hahn *c* geöffnet wird, so füllt sich die ganze Ausbuchtung mit Flüssigkeit, worauf *c* zu schliessen ist. Der so abgemessene Theil des flüssigen Anhydrids drückt sich dann beim Oeffnen des Hahnes *b* selbst mit Gewalt aus der Röhre.

Ebensogut wie aus dem erwähnten Apparat kann man auch aus der einfacheren U-Röhre A und der sehr starkwandigen Kugelröhre B,

Fig. 207.

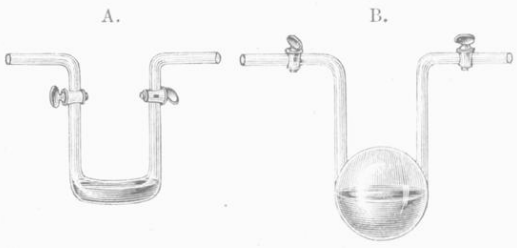


Fig. 207, ohne jene Ausbuchtung mit aller Ruhe beliebig kleine Flüssigkeitsmengen ausgiessen, wenn man nur beide Hähne öffnet und durch einen derselben ausfliessen lässt. Da hierbei das verdampfende Anhydrid durch den jenseitigen Hahn entweichen kann, so herrscht gar kein Ueberdruck auf der Flüssigkeit und diese fliesst ganz ruhig aus.

Man beachte, dass beim Schliessen der Hähne, was ja nicht momentan gleichzeitig ausgeführt werden wird, der Flüssigkeitsspiegel im Apparat nicht die nach oben gehenden Röhren absperrt, weil sonst, sobald der eine Hahn geschlossen wird, das flüssige Anhydrid zum anderen Hahn

hinausspritzt. Bei der Form *B* ist diese Gefahr beseitigt. Derselbe ist möglichst tief in die Kältemischung einzutauchen.

Das Aufbewahren des verdichteten Gases geschieht häufig auch in zugeschmolzenen Röhren. Man schmilzt eine starkwandige, 1 bis 2 cm weite Glasröhre einerseits (gleichmässig dick im Glase) zu und zieht am anderen Ende ein Stückchen der Röhre trichterartig aus (Fig. 208), wobei aber der obere Theil der unteren Röhre nicht zu dünnwandig werden darf. Dies erreicht man durch öfteres Zusammenschieben der immer nur wenig ausgezogenen Röhre. Letztere stellt man in die Kältemischung und giesst das flüssige Schwefligsäure-Anhydrid durch den Trichter *A* in das untere Gefäss. Sollte die Röhre *a* etwas eng ausgefallen sein, so dass die Luft von unten nicht austreten kann, so nimmt man die Vorrichtung aus der Kältemischung heraus und erwärmt den Theil *B* einen Augenblick mit der Hand. Einige Gasblasen werden durch den Trichter in die Höhe steigen, und wenn dann die Röhre wieder in die Kältemischung getaucht wird, so verdichtet sich das in *B* befindliche Schwefligsäuregas und das flüssige Anhydrid wird herunterfliessen, besonders wenn man die Oeffnung bei *A* mit dem Daumen verschliesst.

Fig. 208.

Ist die Röhre etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt und der Trichter leer, so schmilzt man bei *a* zu, während der untere Theil der Röhre durch Eis und Kochsalz möglichst stark abgekühlt wird.

b) Versuche über die Verdunstungskälte des flüssigen Schwefligsäure-Anhydrids. Hierbei ist das Entweichen des höchst lästigen Schwefligsäuregases kaum zu vermeiden; können die Versuche nicht unter der Abzugsvorrichtung ausgeführt werden, so stelle man sie erst am Ende der Vorlesung an.

α) Auf ein wenig [1]) Wasser, welches sich in einem kleinen Becherglase befindet, giesst man flüssiges Anhydrid. Unter Aufschäumen erstarrt der Inhalt des Gefässes zu Eis.

β) Statt in einem kalten Becherglase wird der Versuch auch vielfach (um den Effect zu erhöhen) in einer glühenden Platinschale mit demselben Erfolg ausgeführt. Hierzu giesst man zuerst flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid in die glühende Platinschale, worin es sich zu einem hin- und hertanzenden, grossen Tropfen abrundet. Auf diesen spritzt man aus einer Spritzflasche (an deren Blasrohr ein längerer Kautschukschlauch befestigt wurde), etwa ein gleich grosses Volumen Wasser und wirft durch Umkehren der mit einer Zange gefassten Platinschale das gebildete Eisstückchen heraus.

---

[1]) Etwa 10 ccm. Bei verhältnissmässig vielem Wasser findet kein Gefrieren, sondern einfache Auflösung statt.

4. Eigenschaften des gasförmigen Schwefligsäure-Anhydrids.

a) Unterhält nicht das Verbrennen einer Kerze.

α) Eine an Draht befestigte brennende Kerze erlöscht sofort, wenn sie in einen über Quecksilber mit Schwefligsäure-Anhydrid gefüllten Cylinder getaucht wird.

β) Eine im oberen Theil eines beiderseits offenen, etwa 3 cm weiten Glascylinders brennende Wachskerze, welche an langem, umgebogenem Draht eingeführt worden war, erlöscht alsbald, wenn ein brennender Schwefelspahn an die untere Oeffnung des Cylinders gebracht wird. (Auslöschen brennenden Russes in Kaminen durch brennenden Schwefel.)

b) Löslichkeit in Wasser.

α) In einen mit dem Gase gefüllten und über Quecksilber abgesperrten Glascylinder lässt man mit Hülfe einer Hakenpipette etwas Wasser eintreten. Das Gas wird absorbirt und das in die Höhe steigende Quecksilber erfüllt in einigen Augenblicken den ganzen Cylinder.

β) Ein mit Schwefligsäuregas gefülltes Stöpselglas wird unter Wasser geöffnet. Sofort stürzt das Wasser in das Gefäss fast wie in einen leeren Raum.

γ) Man leitet das Gas in einen Woulf'schen Flaschenapparat, Fig. 154, S. 220.

c) Saure Reaction der schwefligen Säure. Angefeuchtetes blaues Lackmuspapier wird von dem schwefligsauren Gas lebhaft geröthet, nach längerer Zeit aber gebleicht. Die wässerige Lösung des Gases reagirt ebenso.

d) Bleichende Wirkung der schwefligen Säure.

α) Unter eine grosse, auf einem Teller stehende Glocke bringt man einige rothe Rosen und stellt ein Schälchen mit brennendem Schwefel daneben, Fig. 209 (a. f. S.). Oder man legt die Rosen auf ein grobes Drahtnetz, welches von einem hohen Dreifuss getragen wird, stellt das Schälchen mit brennendem Schwefel unter denselben und stülpt eine Glasglocke über das Ganze. Nach einiger Zeit werden die Rosen gebleicht erscheinen.

Durch momentanes Einhängen in Chlorgas [1]) oder den Dampf von rother, rauchender Salpetersäure kann das ursprüngliche Roth der Rosenblätter wieder hervorgerufen werden, da die aufgenommene schweflige Säure hierbei zu Schwefelsäure oxydirt wird.

β) Verdünnte Lackmustinctur wird durch wässerige Lösung der schwefligen Säure geröthet und späterhin entfärbt.

[1]) Es genügt, etwas Chlorkalk in einem Becherglase mit concentrirter Salzsäure zu übergiessen und die gebleichte Rose einige Augenblicke in das entwickelte Gas zu halten.

Sehr verdünnte, frische Blauholzabkochung wird durch einen Tropfen Natronlauge tief dunkelbraunroth gefärbt. Solche Flüssigkeit bleicht sich leicht auf Zusatz von wässeriger, schwefliger Säure.

Fig. 209.

γ) Um zu zeigen, dass bei manchen Farbstoffen, so auch bei Blauholzabkochung, das Bleichen die Folge einer Verbindung der Farbstoffe mit schwefliger Säure zu sein scheint, wird die so gebildete, fast farblose Flüssigkeit mit nicht zu wenig Natronlauge versetzt, hierdurch tritt wiederum die frühere Farbe auf (Unterschied von der Chlorbleiche).

e) Schweflige Säure als Reductionsmittel.

α) Schwefligsäure-Anhydrid und Bleihyperoxyd. Das Anhydrid der Säure vereinigt sich mit Hyperoxyden oft unter Erglühen direct zu schwefelsaurem Salz.

Ein nicht zu enger Cylinder wird mit vollkommen trockenem Schwefligsäuregas gefüllt, was über Quecksilber oder auch bei starkem Gasstrom, wie bei Chlorgas angegeben wurde (Fig. 152, S. 218), geschehen kann. Der gefüllte Cylinder wird dann durch einen mit Fett bestrichenen Glasstopfen oder eine ebenso präparirte, abgeschliffene Glasplatte wohl verschlossen bis zur Ausführung des Versuches aufbewahrt. Einige Messerspitzen voll vollkommen getrocknetes, fein gepulvertes Bleihyperoxyd [1]) hüllt man in ein Stück Flor ein, legt das so gebildete Säckchen auf einen schmalen Streifen Drahtnetz und bindet das Ganze an einen dünnen Metalldraht. Um den Versuch auszuführen, taucht man diese Vorrichtung von oben herab in den Cylinder, worauf die erwähnte Reaction unter lebhafter Feuererscheinung stattfindet.

Das Product ist ein weisses Pulver, schwefelsaures Blei. Das der Gazehülle untergelegte Drahtnetz soll das Herabfallen des glühenden Pulvers verhindern, welches sonst leicht Veranlassung zum Springen des Cylinders geben kann.

β) Die Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch wässerige, schweflige Säure sofort entfärbt und Manganoxydulsalz gebildet.

Die gelbrothe Lösung des dichromsauren Kaliums wird beim Erwärmen mit wässeriger, schwefliger Säure grün in Folge der Reduction jener Verbindung zu Chromoxydsalz.

---

[1]) v. Gorup-Besanez empfiehlt, Bleihyperoxyd zu verwenden, welches nicht aus Mennige, sondern aus kohlensaurem Blei und Chlor dargestellt wurde. Aber auch aus Mennige gewonnenes Hyperoxyd giebt sehr lebhafte Glüherscheinung, vorausgesetzt, dass es vollständig rein ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet worden war.

Eisenoxydsalze werden zu Oxydulsalzen reducirt. Die braungelbe kochendheisse Lösung von Eisenchlorid, welche mit Ammoniak braunes Eisenhydroxyd abscheidet, wird bei genügendem Zusatz von wässeriger, schwefliger Säure hellgrün und giebt dann mit Ammoniak einen blaugrünen Niederschlag, wie ihn die Eisenoxydulsalze liefern.

Aus Goldchloridlösung scheidet die wässerige Säure beim Erwärmen metallisches Gold als bräunliches Pulver ab; im durchfallenden Lichte erscheint alsdann die Flüssigkeit blau.

Jodsäure wird unter Jodabscheidung zersetzt; ein Ueberschuss von wässeriger, schwefliger Säure löst das Jod wieder auf, indem dieses zu Jodwasserstoff hydrirt wird.

Versuch über Reactionsgeschwindigkeit.

Die Zeitdauer der Reaction zwischen schwefliger Säure und Jodsäure lässt sich nach H. Landolt's[1]) interessanten Untersuchungen, welche einen überraschenden Einblick in den Verlauf einer so einfach scheinenden Reaction gestatten, in folgender Weise demonstriren.

Mischt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure mit überschüssiger Jodsäurelösung, so tritt sofort Jodabscheidung ein und das Endresultat lässt sich durch die Gleichung erklären

$$5\,SO_2 + 2\,HJO_3 + 4\,H_2O = 5\,H_2SO_4 + J.$$

Lässt man dagegen diese Körper in verdünnter Lösung auf einander wirken, so vergeht eine gewisse Zeit, bis plötzlich das Freiwerden des Jods eintritt.

Die anscheinend so einfache Reaction besteht, wie Landolt nachwies, aus drei verschiedenen, nach einander eintretenden Reactionen:

$$\text{I.}\quad 3\,SO_2 + HJO_3 = 3\,SO_3 + HJ;$$

$$\text{II.}\quad 5\,HJ + HJO_3 = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Das hierdurch frei werdende Jod kann aber nicht erscheinen, so lange in der Flüssigkeit noch schweflige Säure enthalten ist, da sogleich der Process

$$\text{III.}\quad 2\,J + SO_2 + H_2O = SO_3 + 2\,HJ$$

stattfindet. Diese drei Reactionen wiederholen sich also in jener Reihenfolge so lange, bis durch die Processe I. und III. die schweflige Säure verbraucht ist; im nächsten Augenblick tritt freies Jod auf.

Der Eintritt dieser Reaction wird durch beigefügte Stärkekleisterlösung sichtbar gemacht, welche intensive Blaufärbung der Flüssigkeit bewirkt, sobald Jod abgeschieden wird. Die Zeit, welche vergeht, bis diese Reaction eintritt, ist grösser, wenn die Wassermenge vermehrt oder wenn die Menge der Jodsäure vergrössert wird, kleiner bei höherer

[1]) Berl. Ber. **19**, 1317; **20**, 745.

Temperatur, sie ist aber für dieselben Mischungsverhältnisse bei gleicher Temperatur bis auf die Secunde constant.

Vor der Vorlesung muss ein geeignetes Mischungs- und Verdünnungsverhältniss der Reagentien festgestellt werden. (Z. B. 0,1262 g SO_2 + 0,3811 g HJO_3 + 709,4 g H_2O. Molecularverhältniss 3 SO_2 : 3,3 HJO_3 : 60 000 H_2O. Dauer 32,59 Sec., s. Citat.)

Die Schwefligsäurelösung soll solche Concentration haben, dass in 1 Liter der Mischung etwa 0,12 bis 0,35 g SO_2 sind, und auf 3 Mol. SO_2 muss mehr als 1 Mol. Jodsäure kommen. Da die Schwefligsäure ihre Stärke beim Aufbewahren ändert, so ist das Mischungsverhältniss vor der Vorlesung auszuprobiren. Als Zeitmaass dient ein Metronom (in jeder Clavierhandlung zu haben). Man misst die beiden Lösungen in Cylindern ab und mischt sie rasch in einem Becherglase. Vom Moment des Mischens an beginnt man zu zählen und regulirt den Wasserzusatz zu den Lösungen so, dass etwa nach 30 Secunden plötzlich die Blaufärbung eintritt. In der Vorlesung führt man den gleichen Versuch aus und wiederholt ihn. Genau nach der gleichen Zeit ist das blitzschnelle Erscheinen der Bläuung zu beobachten.

f) Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Bei vorstehenden Reactionen fand diese Oxydation gleichzeitig mit der Reduction der Oxydationsmittel statt. Sie erfolgt auch schon allmälig durch den Sauerstoff der Luft und darum enthält die wässerige, schweflige Säure fast stets mehr oder weniger Schwefelsäure, wie durch Chlorbaryumlösung nachzuweisen ist.

Weitere Versuche über dieses Thema siehe bei Schwefelsäurebildung.

5. Schwefligsäure-Salze.

a) Bildung derselben. Aus schwefliger Säure und in Wasser löslichen Hydroxyden oder kohlensauren Salzen.

Saures Salz erhält man durch vollständiges Sättigen einer concentrirten Lösung von Natron mit Schwefligsäuregas.

b) Reactionen der schwefligsauren Salze. Starke Säuren, wie Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, treiben schweflige Säure aus, welche bei Gegenwart von wenig Wasser zum Theil als Anhydrid gasförmig entweicht. Das Auftreten dieses Gases erkennt man durch feuchtes, blaues Lackmuspapier, welches zuerst geröthet, später aber gebleicht wird, sowie durch eine eingetauchte brennende Wachskerze (event. subjectiv durch den Geruch).

Wasserstoff im status nascens verwandelt schweflige Säure in Schwefelwasserstoff. Siehe bei Schwefelwasserstoff.

§. 5.

Hydroschweflige Säure, SO_2H_2.

1. Darstellung. Granulirtes Zink wird in einem Kölbchen mit wässeriger, schwefliger Säure übergossen und ein Kork lose aufgesetzt. Unter Erwärmung, aber ohne bedeutende Gasentwickelung nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und ist schon nach wenigen Augenblicken zum grossen Theil in hydroschweflige Säure überführt. Nach kurzer Zeit zersetzt sich die Säure übrigens und wird deshalb am besten, wie angegeben, erst in der Vorlesung selbst dargestellt.

2. Eigenschaften.

a) Reductionskraft. Zu Kupfersulfatlösung, welche sich in einem Kölbchen befindet, giesst man einige Tropfen der wie beschrieben erhaltenen gelben Flüssigkeit. Es entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher aus Kupferwasserstoff, Cu_2H_2, und metallischem Kupfer besteht. Wässerige, schweflige Säure fällt Kupfersulfatlösung unter diesen Bedingungen nicht.

b) Bleichende Wirkung. Die Bleichkraft der hydroschwefligen Säure ist eine ausserordentlich starke. Indigo- oder Lackmuslösung wird durch wenige Tropfen der gelblichen Flüssigkeit vollständig entfärbt (hydrirt); ebenso Lackmuspapier, welches in dieselbe getaucht wird. Gegenversuche mit wässeriger, schwefliger Säure zeigen aufs Deutlichste das bedeutend höhere Bleichvermögen der hydroschwefligen Säure.

§. 6.

Thioschwefelsäure (unterschweflige Säure), $S_2O_3H_2$.

1. Bildung und Gewinnungsweisen ihrer Salze.

a) Eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Natrium wird in einer Porcellanschale oder einem Kölbchen mit etwas Schwefelblumen einige Augenblicke gekocht und dann filtrirt. Das Filtrat giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausser der Entwickelung von Schwefligsäuregas gleichzeitig eine kräftige Abscheidung von Schwefel, wodurch, wie unten angeführt wird, die Thiosulfate besonders charakterisirt sind.

b) Schwefligsäuregas wird in eine Lösung von Natriummonosulfid, Na_2S, eingeleitet. Unter Schwefelabscheidung erfolgt die Bildung von Natriumthiosulfat nach der Gleichung $2\,Na_2S + 3\,SO_2 = 2\,Na_2S_2O_3 + S$.

Auch die wässerige Lösung der schwefligen Säure bewirkt mit Natriummonosulfid diese Zersetzung. Man erhitzt die vermischten Flüssigkeiten einige Augenblicke, filtrirt und zeigt, dass Salzsäure aus dem klaren Filtrat Schwefel abscheidet.

c) In siedende, mässig concentrirte Kali- oder Natronlauge, welche sich in einer Porcellanschale befindet, trägt man so lange Schwefelblumen ein, als diese noch gelöst werden, und filtrirt die etwas zu verdünnende, braungelbe Flüssigkeit. Sie enthält Thiosulfat und Schwefelmetall.

d) In einem Porcellantiegel schmilzt man ein inniges Gemenge von 15 g trockenem kohlensaurem Kalium mit 7,5 g Schwefelblumen. Unter Aufschäumen entweicht die Kohlensäure, welche hierbei sich an der Luft entzündende, kleine Antheile der geschmolzenen Masse mit in die Höhe spritzt. Fliesst der Inhalt des zugedeckten Tiegels ruhig, so ist die Operation beendet und man giesst die Masse auf eine mit etwas Oel bestrichene Metallplatte aus. Wenn sich die so erhaltene Schwefelleber entzündet, so decke man ein kleines Bechergläschen bis zum Erkalten über dieselbe. Das Product löst sich in Wasser mit gelber Farbe.

Diese Lösung, sowie die durch Kochen von Schwefelblumen mit Kali- oder Natronlauge erhaltene, braungelbe Flüssigkeit (c) scheidet auf Zusatz von Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel als Schwefelmilch ab. Es ist zweckmässig, die Lösung vorher in einem grossen Becherglase mit viel Wasser zu verdünnen, ehe man mit roher Salzsäure versetzt, damit das Schwefelwasserstoffgas in der Flüssigkeit grösstentheils gelöst bleibt und nicht die Luft verdirbt.

Trotzdem führt man die Fällung unter einer Abzugsvorrichtung aus.

2. Reactionen der thioschwefelsauren Salze.

a) Starke Säuren, wie Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, zerlegen jene Salze unter Abscheidung von Thioschwefelsäure, welche jedoch alsbald in schweflige Säure und Schwefel zerfällt.

Festes oder in wenig Wasser gelöstes Natriumthiosulfat braust beim Uebergiessen mit den genannten Säuren auf, indem sich bei gleichzeitiger Schwefelausscheidung gasförmiges, durch blaues Lackmuspapier oder eine brennende Wachskerze zu erkennendes Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt.

Verdünnte Lösungen jener Salze geben mit Säuren nicht momentan jene Erscheinung, es dauert einige Augenblicke, bis der Schwefelniederschlag und der Geruch des Schwefligsäuregases auftritt. Erwärmen begünstigt die Reaction.

b) Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt in den Lösungen der Thiosulfate einen weissen, im Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes löslichen Niederschlag von thioschwefelsaurem Silber, welcher aber nach kurzer Zeit, fast augenblicklich beim Erwärmen, schwarz wird, indem er in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt.

c) Lösung eines Kupfersalzes, welche mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, giebt mit Lösung von thioschwefelsaurem Kalium oder Natrium sofort einen Niederschlag von schwarzem Kupfersulfür, Cu_2S.

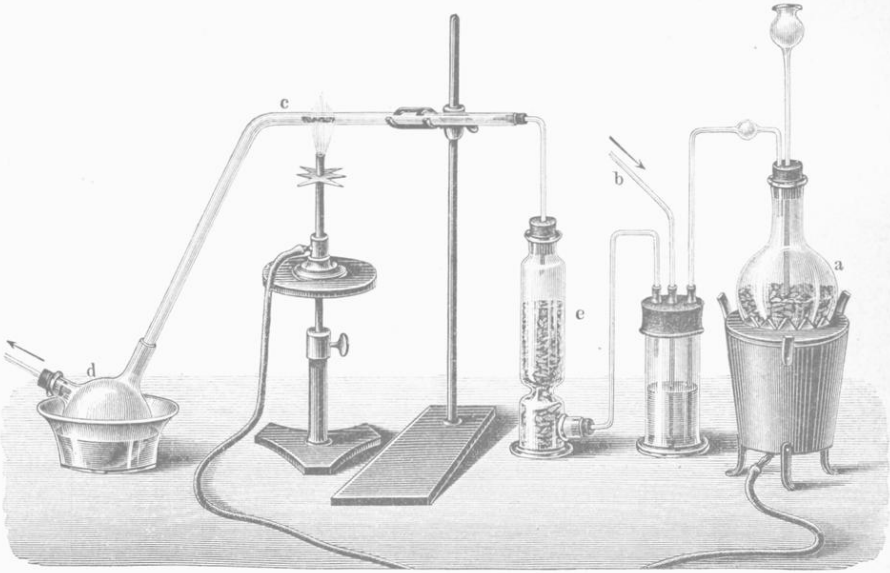
§. 7.

Schwefelsäure-Anhydrid, SO_3.

1. Bildungsweise und Darstellung desselben.

a) Wenn mit Sauerstoffgas vermischtes Schwefligsäure-Anhydrid über erhitztes, fein zertheiltes Platin oder glühendes Chromoxyd, Eisenoxyd etc. geleitet wird, so findet Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid statt.

Fig. 210.



Zu diesem Versuch kann man sich eines der Fig. 210 nachgebildeten Apparates bedienen. In einem Kolben wird aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt (hierfür könnte man sich noch bequemer eines constanten Entwickelungsapparates bedienen). Das Gas tritt in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Wasch- und Trockenflasche, in welche gleichzeitig durch die Röhre *b* aus einem Gasometer ein wohlgetrockneter und mit Hülfe des Gasometerhahnes leicht zu regulirender Sauerstoffstrom eintritt. Um dem Gasgemenge alle Feuchtigkeit zu entziehen, lässt man es noch einen Trocken-

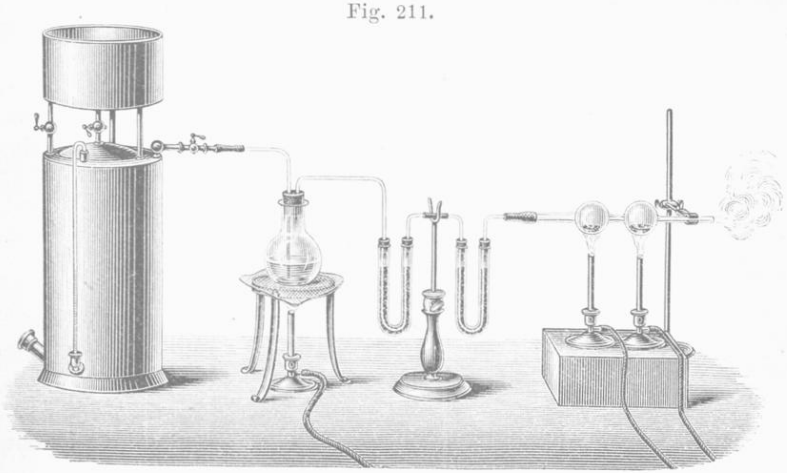
thurm *c* passiren, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält.

Von hier aus gelangen die gemischten Gase in das bei *c* abwärts gebogene Glasrohr, welches ein etwa 5 cm langes Bündel platinirten Asbests[1]) enthält. Von aussen wird derselbe mittelst einer Lampe erhitzt und man beobachtet, dass alsbald aus dem offenen Ende der gebogenen Röhre dichte Nebel von Schwefelsäure-Anhydrid entweichen.

Man leitet diese Dämpfe in eine durch Eis gut abgekühlte Vorlage *d* und erhält in derselben nach einigen Minuten das Anhydrid in Gestalt langer, ungefärbter, durchsichtiger Prismen oder seideglänzender, verfilzter Krystallnadeln. Die Dichtung zwischen dem unteren Ende der Röhre *c* und dem Hals der Vorlage ist durch Asbestpapier und nicht durch Kork oder Kautschuk zu bewirken.

Nicht condensirte Gase und Dämpfe werden dem Abzug zugeführt. Hauptbedingung für das Gelingen dieses Versuchs ist ein nicht zu rascher Gasstrom, genügendes Vorwalten des Sauerstoffgases und vollkommenste

Fig. 211.



Trockenheit der beiden Gase, aller zur Verwendung kommenden Röhren und der Vorlage selbst.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, wie mit Hülfe einer zweikugeligen, gewöhnlichen Kugelröhre (Fig. 211) der Versuch auszuführen ist. Beide Kugeln werden mit platinirtem Asbest gefüllt und durch zwei Lampen erhitzt, während das getrocknete Gasgemisch durchstreicht. Das offene Ende der etwas abwärts geneigten Kugelröhre schiebt man möglichst tief in ein enghalsiges, späterhin mit Glasstopfen zu verschliessendes Präparatenglas, welches durch Eis gut abgekühlt wird.

---

[1]) Die Bereitung desselben siehe bei Platin.

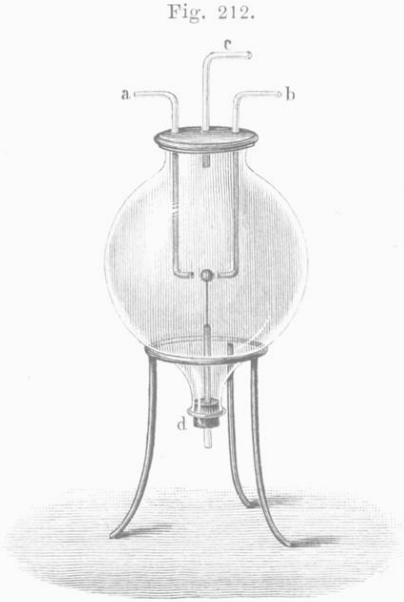
b) Will man sich damit begnügen, das Entstehen der dichten Anhydriddämpfe zu zeigen, so kann das Experiment bedeutend bequemer in folgender Weise angestellt werden:

In einem kleinen Glaskolben, Fig. 211, erwärmt man gesättigte, wässerige, schweflige Säure zum ganz gelinden Aufperlen und lässt einen langsamen Sauerstoffstrom aus einem Gasometer oder constanten Entwickelungsapparat durch die Flüssigkeit streichen. Die entweichenden Gase sind nun auf irgend eine Weise, am besten mit Hülfe zweier U-Röhren, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthalten, möglichst von Feuchtigkeit zu befreien und hierauf in eine mit zwei Kugeln versehene, schwer schmelzbare Röhre zu leiten, deren Kugeln Platinschwamm oder Chromoxyd enthalten.

Zunächst constatirt man, dass aus dem offenen Ende der Kugelröhre die unveränderten Gase austreten, und erhitzt dann mittelst zweier Gaslampen die beiden Kugeln. Fast augenblicklich entweichen dichte, weisse Nebel, verursacht durch das Zusammentreffen von gebildetem Schwefelsäure-Anhydrid mit der Feuchtigkeit der Luft.

Einen den gleichen Vorgang etwas charakteristischer zeigenden Apparat haben Hodgkinson und Lowndes neuerdings angegeben. Derselbe besteht aus einer mehrere Liter fassenden Glasglocke (Fig. 212), deren weitere Oeffnung einen aufgekitteten Holzdeckel trägt, durch welchen drei Glasröhren geführt sind. Durch die Röhre *a* lässt man trockenen Sauerstoff, durch die Röhre *b* trockenes Schwefeldioxyd eintreten. Die Röhre *c* führt die Gase dem Abzug zu. Durch den unteren Tubus der Glocke schiebt man ein von Platindraht umwickeltes Stückchen Platinschwamm ein. Das Ende des Platindrahtes ist in einen Glasstab eingeschmolzen, welcher mittelst des Stopfens *d* in der richtigen Stellung festgehalten wird. Unmittelbar vor dem Einführen des Platinschwamms in die Glocke erhitzt man ihn in einer Gasflamme zum Glühen. Sobald der Platinschwamm seinen Platz eingenommen hat, umhüllt er sich mit dicken weissen Dämpfen, welche rasch die Glocke erfüllen.

Fig. 212.



c) Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid aus rauchendem Vitriolöl. Hierzu ist vor Allem ein stark rauchendes Vitriolöl

nöthig. Schwach rauchende Säure giebt in der Regel sehr geringe Ausbeute an Anhydrid, und es empfiehlt sich dann, aus einer grösseren Menge solcher Säure das Anhydrid abzudestilliren und dieses in wenig der schwach rauchenden Säure aufzulösen. So erhält man ein sehr stark rauchendes Vitriolöl, welches bei gelindem Erwärmen in einer Retorte eine grosse Menge Anhydrid liefert.

Es ist gut, Vorlagen zu verwenden, deren Hälse durch eingeschliffene Glasstopfen luftdicht verschlossen werden können, weil man dann das Anhydrid in der Vorlage selbst aufbewahren kann.

Die Destillation erfordert nur ganz kurze Zeit, wenn es sich darum handelt, zu zeigen, dass auf diesem Wege Anhydrid zu erhalten ist, und der Versuch kann daher ganz gut in der Vorlesung selbst ausgeführt werden.

Durch den später mit eingeschliffenem Glasstopfen zu verschliessenden Tubulus der Retorte giesst man mittelst eines langröhrigen Glastrichters etwa $^1/_2$ kg rauchendes Vitriolöl ein, schiebt die Vorlage lose über den Retortenhals und bedeckt ihre Kugel vollständig mit Eisstückchen.

Die auf Sandbad ruhende Retorte wird nun durch eine Gasflamme langsam erwärmt.

Hat sich genug Anhydrid angesammelt, so ersetzt man die Vorlage durch eine andere.

Wurde das gewonnene Anhydrid nicht verbraucht, so löse man dasselbe nach der Vorlesung in der zur Destillation benutzten Säure wieder auf, indem man letztere in die Vorlage giesst. Bei vollkommen dichtem Verschluss (der Glasstopfen der Flasche ist mit Wachs oder Siegellack zu verkitten) kann die so behandelte Säure jahrelang aufbewahrt werden und wiederholt demselben Experimente dienen.

2. Eigenschaften des Schwefelsäure-Anhydrids und Versuche mit demselben.

a) Schwefelsäure-Anhydrid und Wasser. Das Anhydrid raucht sehr stark an der Luft, sobald man den Glasstopfen wegnimmt, welcher ein mit jener Substanz gefülltes Gefäss verschliesst.

Auf Wasser geworfen, entsteht unter starkem Zischen und öfter unter Lichterscheinung Schwefelsäurehydrat.

Da das zusammengeballte Anhydrid sich meist nicht aus der Vorlage ausschütten lässt, so nimmt man es mit einem Glasstabe oder einer Pincette heraus und taucht diese sammt dem anhängenden Anhydrid sofort in Wasser.

Man hüte sich, Wasser in ein mit Schwefelsäure-Anhydrid gefülltes Gefäss gelangen zu lassen, weil äusserst heftige Explosion dabei eintritt.

b) Schwefelsäure-Anhydrid und Baryumoxyd. Ein wenig Anhydrid wird in ein trockenes Reagenzröhrchen gebracht und dann eine Messerspitze voll wasserfreies Baryumoxyd nachgeschüttet. Alsbald,

eventuell bei gelindem Erwärmen, findet heftiges Erglühen statt, während Baryumsulfat gebildet wird.

c) Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefel. Schwefelsesquioxyd, S_2O_3. Kurz vor der Vorlesung wird etwas Schwefelsäure-Anhydrid in ein mit Glasstopfen verschliessbares Fläschchen gebracht und mit ganz wenig Schwefelblumen überstreut. Der Inhalt des wohl verschlossenen Gefässes schmilzt bald zu einer indigoblauen Flüssigkeit. War zu viel Schwefel eingebracht worden, so entstehen braune Verbindungen. Nach einiger Zeit tritt Zersetzung ein und die Farbe verschwindet.

d) Schwefelsäure-Anhydrid und Phosphor. Zu dem Anhydrid, welches sich in einem trockenen Reagenzrohr befindet, bringt man ein höchstens erbsengrosses Stück wohl abgetrockneten Phosphors.

Derselbe entzündet sich meist von selbst nach kurzer Zeit, eventuell bei gelindem Erwärmen, und verbrennt mit grünlicher Flamme auf Kosten des Sauerstoffs des Anhydrids. Es entsteht in der Röhre ein dichter weissgelber Beschlag, welcher aus abgeschiedenem Schwefel und etwas Phosphorsäure-Anhydrid besteht. Nach beendigter Verbrennung taucht man die mit der Zange gehaltene Röhre (Vorsicht!) völlig in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss, wobei die vorhandenen Anhydride nach dem Zerspringen des Röhrchens aufgelöst werden und nur der Schwefel als gelbliches Pulver zurückbleibt.

§. 8.

Schwefelsäure, SO_4H_2.

1. Bildungsweisen derselben.

a) Aus Schwefel und Salpetersäure. In einem Kölbchen oder Reagenzrohr erhitzt man Schwefelblumen mit etwas concentrirter, rauchender Salpetersäure einige Augenblicke zum Sieden, verdünnt mit Wasser, giesst oder filtrirt vom ungelösten Schwefel ab und fügt Chlorbaryumlösung zu der klaren Flüssigkeit. Es entsteht sofort, nöthigenfalls beim Erwärmen, ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

b) Aus Schwefelmetall und Salpetersäure. Schwefelkupfer wird mit concentrirter Salpetersäure gekocht und im Uebrigen verfahren wie oben.

c) Aus Schwefel und schmelzendem Salpeter. In einem starken, schwer schmelzbaren und nicht zu engen Reagenzröhrchen, welches mit einer Klammer gefasst ist, wird Salpeter geschmolzen und auf die etwa 3 cm hohe Flüssigkeitsschicht ein erbsengrosses Schwefelstück-

chen geworfen. Bei fortgesetztem Erhitzen tritt bei einer bestimmten Temperatur heftige Reaction ein und der Schwefel verbrennt mit äusserst hellem, sonnenähnlichem, weissem Licht. Man halte das Röhrchen über eine leere Eisenschale, damit der Tisch bei etwaigem Springen des Gefässes geschont wird. Ist das erste Schwefelstückchen verbrannt, so wirft man ein zweites auf den geschmolzenen Salpeter, löst schliesslich die erkaltete [1]) Salzmasse in Wasser auf und ruft in der etwas verdünnten Flüssigkeit durch Chlorbaryumlösung den Niederschlag von schwefelsaurem Baryum hervor, welcher das Vorhandensein der Schwefelsäure beweist.

d) Aus Schwefel oder Schwefelmetallen und Königswasser. Schwefelblumen oder fein gepulverter Zinnober lösen sich beim Erhitzen mit Königswasser unter Bildung von Schwefelsäure. Der Zinnober wird dabei fast momentan zersetzt, es erscheint aber doch nöthig, noch einige Augenblicke zu kochen, damit der ausgeschiedene Schwefel auch wirklich zum Theil wenigstens oxydirt wird; anderenfalls fällt die Reaction mit Chlorbaryum zu schwach aus.

e) Aus schwefliger Säure und Luft. Dass die wässerige Lösung des Schwefligsäure-Anhydrids durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt wird, lässt sich dadurch zeigen, dass man nicht ganz frische, wässerige Säure mit Chlorbaryumlösung versetzt und nöthigenfalls erwärmt. Es wird stets ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum gebildet werden.

f) Aus wässeriger schwefliger Säure und Oxydationsmitteln. Um die Entstehung der Schwefelsäure hierbei nachweisen zu können, bedarf man einer schwefelsäurefreien Lösung von schwefliger Säure. Eine solche wird erhalten, wenn zu wässeriger schwefliger Säure etwas Chlorbaryumlösung gefügt wird, wodurch alle Schwefelsäure in Form des weissen Baryumniederschlages abgeschieden wird. Da die Luft stets wieder oxydirend wirkt, so muss diese Fällung in einem gut zu verschliessenden Gefäss vorgenommen werden; die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit (hierzu sind mehrere Stunden Zeit erforderlich) wird vorsichtig in eine andere Flasche abgegossen, welche vollständig angefüllt und wohl verkorkt werden muss.

Die so dargestellte schwefelsäurefreie, schweflige Säure enthält natürlich etwas Chlorbaryumlösung beigemischt und wird derart zu den folgenden Versuchen benutzt, dass man zuerst überschüssige Chlorbaryumlösung zufügt und dann zeigt, dass Oxydationsmittel eine Fällung von schwefelsaurem Baryum verursachen.

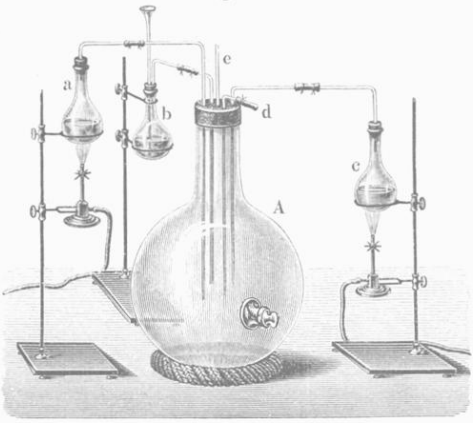
---

[1]) Die Salzmasse muss mindestens bereits vollkommen erstarrt sein, ehe man das Röhrchen in eine mit Wasser gefüllte Schale taucht, so dass es zerspringt. Ist der Salpeter noch flüssig, so kann er weggespritzt werden und gefährliche Verwundungen veranlassen.

Als Oxydationsmittel können dienen rauchende Salpetersäure, Wasserstoffhyperoxyd, übermangansaures oder dichromsaures Kalium mit etwas Salzsäure versetzt, ferner Chlorwasser, Bromwasser etc.

g) Aus Schwefligsäure-Anhydrid, Stickoxyd, Luft und Wasserdampf. Der hierfür oft benutzte einfache Apparat, Fig. 213, besteht aus einem grossen Ballon von weissem Glas, dessen Hals durch einen mehrfach durchbohrten Kork geschlossen ist. Von den bis in die Mitte des Ballons herabreichenden Glasröhren steht die eine mit einem Apparat in Verbindung, in welchem aus Kupferspähnen und concentrirter Schwefelsäure gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt wird, während die zweite Röhre das in einem anderen Kolben aus Kupferspähnen und Salpetersäure dargestellte Stickoxydgas zuführt. (Weit bequemer ist es aber, Schwefeldioxyd und Stickoxyd aus constanten Entwickelungsapparaten zuzuleiten.) Eine dritte Glasröhre gestattet, im geeigneten Moment Wasserdampf zutreten zu lassen, während durch die Röhre *d* mit einem Blasebalg oder einer sonstigen Gebläsevorrichtung Luft eingeführt werden kann. Durch die nur bis zur unteren Fläche des Korkes reichende Röhre *e* ist den überflüssigen Gasen der Austritt gestattet. Um nicht von den hier entweichenden Gasen belästigt zu werden, ist es zweckmässig, diese durch einen Kautschukschlauch in den nächsten Abzug zu leiten.

Fig. 213.



Soll mittelst dieses Apparates die Schwefelsäurebildung gezeigt werden, so kann man gleichzeitig Schwefligsäure-Anhydrid, Stickoxyd und Wasserdampf eintreten lassen und wird das Verschwinden der anfangs entstandenen rothbraunen Dämpfe alsbald wahrnehmen, wenn genügend Schwefligsäuregas eingetreten ist. Durch Einblasen von Luft oxydirt sich das regenerirte Stickoxyd von Neuem und es wird wieder eine gewisse Menge Schwefelsäurehydrat gebildet.

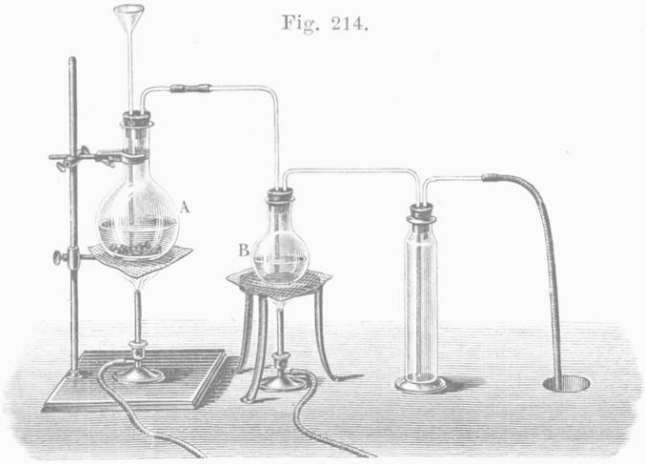
Um den ganzen Vorgang in einzelne Processe zerlegen und hierbei das Auftreten von Bleikammerkrystallen zeigen zu können, erscheint es vortheilhaft, zunächst nur Stickoxyd in den Ballon treten zu lassen, bis derselbe mit dichten rothbraunen Dämpfen erfüllt ist. Der das Stickoxyd liefernde Kolben *b* wird hierauf entfernt resp. der Hahn des Entwickelungsapparates geschlossen.

Mittlerweile wurde in *a* das Kupfer mit der concentrirten Schwefelsäure soweit vorgewärmt, dass es zur richtigen Zeit einen lebhaften Strom von Schwefligsäuregas liefert. Man lässt so viel des Schwefligsäuregases nebst sehr wenig Wasserdampf in den Ballon treten, dass die Bildung der eisblumenartigen Bleikammerkrystalle deutlich beobachtet werden kann.

Diese Krystalle entstehen zunächst am Boden des Ballons und überziehen dann bald seine ganze innere Wand. Gleichzeitig verschwinden die rothbraunen Dämpfe. Nunmehr entfernt man den Schwefligsäuregas liefernden Entwickelungsapparat oder führt seinen Gasstrom mittelst der früher (Fig. 150, S. 217) beschriebenen Vorrichtung dem Abzug oder einer Absorptionsflasche zu und lässt wiederum Wasserdampf, jetzt aber in starkem Strahl, in den Ballon treten.

Hierdurch werden die Krystalle zersetzt, sie verschwinden unter Aufbrausen und es sammelt sich dafür eine wasserhelle oder schwach

Fig. 214.



gelblich gefärbte Flüssigkeit auf dem Boden des Ballons, während Stickoxydgas aus den Krystallen bei ihrer Zerstörung in Freiheit gesetzt wird. Einblasen von Luft bewirkt wiederum die Bildung rothbrauner Dämpfe im Inneren des Ballons, ein Beweis, dass das Stickoxyd regenerirt wurde.

Schliesslich giesst man die angesammelte Flüssigkeit in ein Becherglas, verdünnt mit etwas Wasser und constatirt durch den Niederschlag, welchen Chlorbaryumlösung in der Flüssigkeit hervorbringt, dass in der That Schwefelsäure gebildet worden ist.

h) Schwefelsäure aus Schwefligsäure-Anhydrid und Salpetersäure. Schwefligsäure-Anhydrid (in *A* entwickelt [1]), Fig. 214,

[1]) Oder aus der flüssiges Anhydrid enthaltenden Condensationsröhre zugeleitet.

wird in einen erwärmte, concentrirte Salpetersäure enthaltenden Kolben (*B*) geleitet. Derselbe trägt einen Kautschukstopfen, durch welchen zwei Glasröhren geschoben sind. Die das Schwefligsäure-Anhydrid einführende Röhre reicht bis in die Salpetersäure herab, die andere dagegen endigt dicht unter dem Stopfen und leitet das Gas ohne Kautschukverbindung bis auf den Boden eines engen, trockenen Glascylinders, und von da der Abzugsvorrichtung zu.

Entsprechend der Gleichung $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$ entwickelt sich Stickstoffdioxyd in dichten rothen Dämpfen, während allmälig an die Stelle der Salpetersäure Schwefelsäure tritt. Schon nach wenigen Augenblicken kann der Versuch unterbrochen werden und eine mit Wasser verdünnte Probe des Kolbeninhaltes (aus *B*) giebt mit Chlorbaryumlösung eine charakteristische Fällung von schwefelsaurem Baryum.

Wird statt concentrirter Salpetersäure verdünntere, von etwa 1,15 specif. Gew. verwendet und diese mässig stark erhitzt, so bildet sich zwar gleichfalls Schwefelsäure, es entweicht aber kein Stickstoffdioxyd, sondern Stickoxydgas, welches in mit Wasser gefüllten Cylindern aufzusammeln und durch ein brennendes Hölzchen, sowie durch die bei der Berührung mit Luft entstehenden rothen Dämpfe zu charakterisiren ist. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$.

i) Continuirliche Schwefelsäurebildung aus Schwefligsäure-Anhydrid, rauchender Salpetersäure, Luft und Wasserdampf. Einen zur Darstellung dieses Processes verwendbaren Apparat hat v. Gorup-Besanez beschrieben.

In die Kugel *B* des Apparates, Fig. 215 (a. f. S.), giesst man etwas rauchende Salpetersäure und entwickelt im Kölbchen *a* aus Kupferspähnen und concentrirter Schwefelsäure gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid, welches zunächst ein wenig Wasser enthaltendes Waschfläschchen zu passiren hat und dann in die Kugel *A* tritt. Im Kölbchen *b* wird Wasser zum Kochen erhitzt, dessen Dampf man je nach Belieben sogleich in die Kugel *B* treten lässt, in welchem Falle dann keine Bildung von Bleikammerkrystallen eintritt, oder man wartet letzteres ab und zersetzt dann erst die fertig gebildeten Krystalle durch den zuströmenden Wasserdampf.

Die Kugeln *C* und *D* sollen die weiteren Bleikammern repräsentiren, in welchen sich der Process fortsetzt.

k) Apparat zur Demonstration der fabrikmässigen Gewinnung englischer Schwefelsäure. Unstreitig ist es von Interesse, im Grossen ausgeführte, wichtige chemische Processe so viel als möglich durch instructive Apparate erläutern zu können, welche wenigstens die Grundzüge der Fabrikationsmethode beobachten lassen.

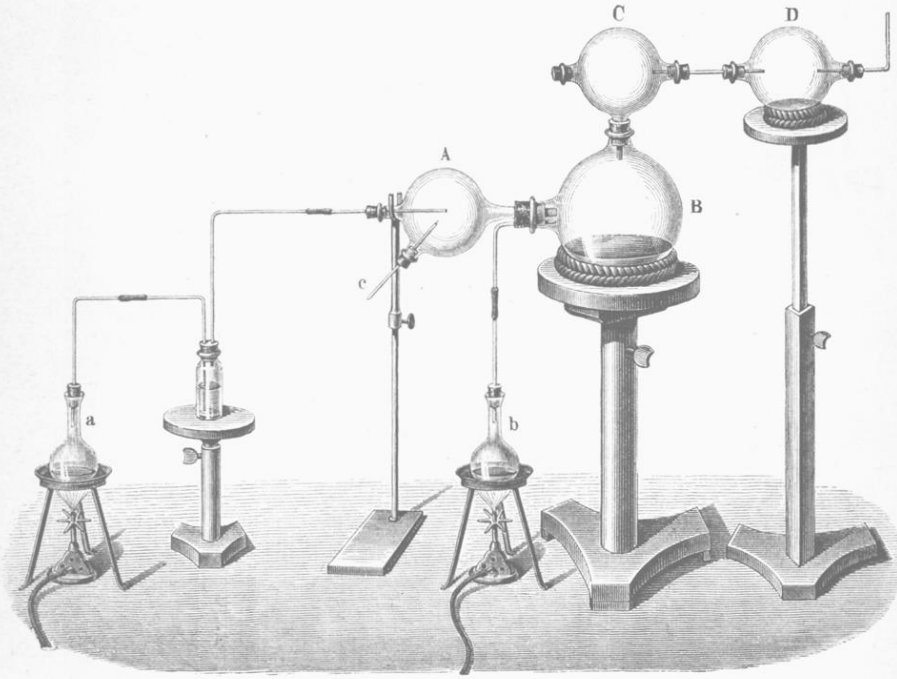
Von diesem Gedanken ausgehend, habe ich den Apparat Fig. 216 (auf S. 323) zusammengestellt, dessen Leistungen vollkommen zufriedenstellend sind.

Wer die mehrfach tubulirten Glaskugeln nicht zur Verfügung hat, kann sich leicht aus grossen Kolben und mehrmals durchbohrten Kautschukstopfen eine ähnliche Vorrichtung construiren, nur lässt sich dann die erhaltene nitrose Säure nicht gut continuirlich in den Denitrificationsthurm leiten.

Das Princip des Apparates ist folgendes:

Schwefligsäure-Anhydrid, entstanden durch Verbrennen von Schwefel, trifft nebst überschüssiger Luft mit den Dämpfen von rauchender Sal-

Fig. 215.



petersäure und mit Wasserdampf zusammen. Die gebildete Säure fliesst zurück in einen mit Coaks gefüllten Thurm, durch welchen das Schwefligsäure-Anhydrid streicht und wird hierdurch von den aufgenommenen Nitroseverbindungen befreit. Die aus der letzten Kugel austretenden Gase und Dämpfe werden ihres werthvollen Gehaltes an salpetrigen Verbindungen dadurch beraubt, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° B. befeuchtete Coaksstücke zu passiren haben, ehe sie in den Aspirator [1]) treten, welcher die Stelle des Fabrikschornsteins vertritt.

[1]) Derselbe zeigt den Missstand, dass die Fallhöhe des abfliessenden Wassers und somit die Saugkraft sich stetig vermindert, was aber bei etwas grossen

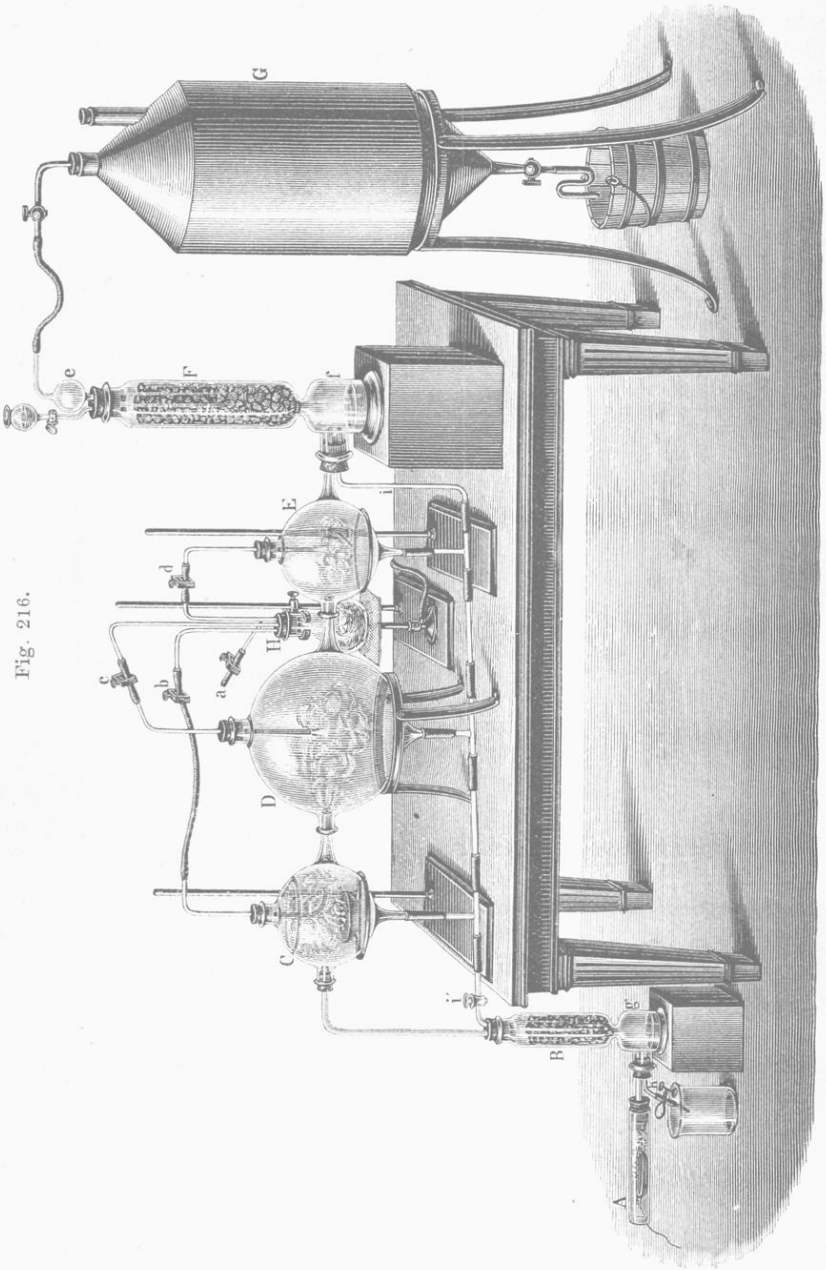


Fig. 216.

Die als Mittel zur Absorption der salpetrigen Gase benutzte concentrirte Schwefelsäure wird gleichfalls in den Denitrificationsthurm geleitet und mit der Kammersäure vereinigt.

Der Apparat selbst ist aus der Zeichnung leicht verständlich; er besteht aus Glasgefässen und Röhren, welche zum Theil entweder luftdicht eingeschliffen, oder mittelst Kautschukstopfen und -schläuchen in Verbindung gesetzt sind. Kork ist zu vermeiden, da derselbe rasch zerstört wird und aus dem gleichen Grunde sind auch in den Kautschukverbindungsschläuchen der Röhrenleitung *i i* die Glasröhren möglichst dicht an einander zu schieben, damit die concentrirte, nitrose Schwefelsäure ohne Wirkung bleibt.

In die etwa 3 cm weite Glasröhre *A* wird ein brennenden Schwefel enthaltendes Porcellanschiffchen (wie solche zur Elementaranalyse benutzt werden) eingeschoben, nachdem der Aspirator in Thätigkeit gesetzt ist. Luft und Schwefligsäure-Anhydrid passiren den mit Coaksstücken locker gefüllten Glasthurm *B* und gelangen in die Kugel *C*, in welcher sich eine mit roth rauchender Salpetersäure gefüllte, flache Glas- oder Porcellanschale befindet. Dieselbe ruht auf einem aus Glasstäben gebogenen Dreieck. Um letzteres, sowie die Schale in die Kugel zu bringen, ist deren oberer Theil abgesprengt und kann wie eine Kappe abgenommen und luftdicht wieder aufgesetzt werden. Zu diesem Zwecke sind die Ränder eben geschliffen und mit etwas Talg eingefettet.

Im Kolben *H* wird Wasser zum Sieden erhitzt, dessen Dämpfe durch die oberen Tubulaturen in die drei Glaskugeln *C*, *D* und *E* treten. Anfangs lässt man nur ganz wenig Wasserdampf in die Kugeln *D* und *E* eintreten, sobald sich die Kugeln mit gelblichen Dämpfen erfüllt haben; dann ist die Zuleitung des Wasserdampfes zu unterbrechen, indem man zuerst den Hahn *a* öffnet, damit der Dampf austreten kann, und hierauf die Hähne *c* und *d* schliesst.

In Folge des Zuströmens von wenig Wasserdampf bilden sich nach wenigen Augenblicken die Eisblumen ähnlichen Bleikammerkrystalle und überziehen die Innenwände der Kugeln *D* und *E*. Um diese Krystalle, welche sich bei der Schwefelsäurefabrikation im Grossen niemals einstellen dürfen, zu zersetzen, werden hierauf kräftige Dampfstrahlen in alle drei Kugeln geleitet, wobei zuerst die Hähne *b*, *c* und *d* zu öffnen sind, worauf der Hahn *a* zu schliessen ist. Die Krystalle verschwinden unter Aufbrausen und es entsteht ziemlich verdünnte Schwefelsäure, welche noch salpetrige Verbindungen gelöst enthält. Um die Säure hiervon zu befreien, gelangt sie durch eine geneigte Glasröhre in den Thurm *B*, welcher Coaksstücke enthält [1]). Ueber letztere herabfliessend, trifft die

Dimensionen des Aspirators nur wenig in Betracht kommt. Statt seiner kann auch jede andere leicht zu regulirende Saugvorrichtung (Filtrirpumpe etc.) verwendet werden. — [1]) Das Herabfliessen der Säure wird durch den saugenden Aspirator nicht gehindert, da die Schwefelverbrennungsröhre offen steht und somit keine Luftverdünnung im Apparat eintreten kann.

Säure mit dem von unten einströmenden Schwefligsäure-Anhydrid zusammen und wird hierdurch ihrer nitrosen Bestandtheile beraubt. Die fertige „Kammersäure" sammelt sich in *g* und wird von Zeit zu Zeit in ein untergestelltes Gefäss abgelassen oder fliesst continuirlich in dasselbe ab, wenn man die Röhre *h* bis in das etwas Wasser oder Säure enthaltende Becherglas eintaucht, so dass ihre Oeffnung abgesperrt ist; anderenfalls würde Luft eingesaugt werden.

Die in der Kugel *E* nicht condensirten Gase und Dämpfe enthalten gleichfalls Stickstoffverbindungen, deren Entweichen bei der Fabrikation bedeutenden Salpetersäureverlust zur Folge haben würde. Dieser Verlust wird dadurch vermindert, dass man die Gase zunächst noch einen recht hohen und mit Coaks gefüllten Thurm *F* passiren lässt, auf dessen Coaksstücke von Zeit zu Zeit concentrirte Schwefelsäure von 66° B. (1,84 specif. Gew.) herabfliesst. Sobald die mit nitrosen Dämpfen beladene Säure im Reservoir *f* eine gewisse Höhe erreicht hat, gelangt sie durch die Röhre *i* gemeinschaftlich mit der Kammersäure in den Denitrificator *B*.

Die Farbe der Gase lässt sich in der Kugel *f* und oben in *e* beobachten und ist hiernach gerade wie im Fabrikbetriebe der Zug zu reguliren.

Der durch Drehen des Aspiratorhahns zu ändernde Luftzug im ganzen Apparat muss so beschaffen sein, dass in die Röhre *A* etwas mehr Luft eingesaugt wird, als zur Verbrennung des Schwefels und zur Ueberführung des Schwefligsäuregases in Schwefelsäure nöthig ist, und zwar damit möglichst alles gebildete Stickoxyd sich in der Kugel *E* und in *f* wieder zu rothen Dämpfen oxydirt, welche allein von der Schwefelsäure im Gay-Lussac'schen Absorptionsthurm aufgenommen werden. Die Luftzufuhr ist somit dahin zu reguliren, dass in *f* noch gelbliche Dämpfe enthalten sind, dagegen die nach *e* gelangenden Gase farblos erscheinen.

Absichtlich können Betriebsfehler leicht durch falsche Stellung des Aspiratorhahns herbeigeführt werden; so verschwinden bei zu geringem Luftzug nach ganz kurzer Zeit alle rothgelben Gase in den Kugeln, welche dann als Stickstoff-Sauerstoffverbindung nur Stickoxyd enthalten, das nicht im Stande ist, das Schwefligsäure-Anhydrid zu oxydiren. Bei hierauf bewirkter Vermehrung des Luftzuges zeigt sich zuerst in *C* und dann auch in den hinteren Kugeln Rothgelbfärbung der Gase; bei übertrieben starkem Luftzug geht eine Menge nitroser Verbindungen verloren, wie sich an der dunkelgelben Färbung des Gases in *e* wahrnehmen lässt.

2. Eigenschaften der Schwefelsäure.

a) Temperaturerhöhung beim Verdünnen der concentrirten Säure. Eine etwa 1 Liter fassende Kochflasche wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dann etwas Aether hinzugefügt. Eine an die Kolbenmündung gebrachte Flamme bewirkt keine Entzündung, giesst man aber

concentrirte Schwefelsäure unter Umschwenken zu dem Wasser, so bringt die frei werdende Wärme den Aether zum Kochen und die Aetherdämpfe, welche aus dem Kolbenhalse entweichen, brennen, wenn sie entzündet werden, mit grosser, leuchtender Flamme.

Zweckmässiger als die Anwendung des Aethers ist wohl die Benutzung eines grossen Luftthermometers (s. Fig. 30, S. 44).

Wird die Säure rasch unter Umrühren zu verhältnissmässig wenig Wasser gegossen, welches sich in einem Becherglase befindet, so zeigt die Dampfentwickelung auch ohne Zuhülfenahme des Aethers die bedeutende Temperaturerhöhung.

b) Volumverminderung beim Mischen der Säure mit Wasser. Eine etwa 70 cm lange und 1 cm weite, einerseits zugeschmolzene Glasröhre wird etwa zu $^2/_3$ mit concentrirter englischer Schwefelsäure gefüllt; dann giesst man so viel Wasser, welches sich über der Säure lagert, nach, dass die Röhre beinahe voll wird, und bezeichnet die Höhe der ganzen Flüssigkeitssäule durch einen über die Röhre geschobenen Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt).

Das offene Ende der Röhre wird nun verkorkt und durch gelindes Schütteln und dann durch Neigen der mittelst dicker Handschuhe gefassten Röhre die Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten bewerkstelligt. Hierbei tritt ziemlich starke Erhitzung ein; ein Springen der Röhre ist aber bei richtigem Mischen nicht zu befürchten [1]), nur muss man besorgt sein, die besonders stark erhitzten Flüssigkeitsschichten durch Schütteln möglichst rasch zu vertheilen.

Ist die Mischung vollendet, so lässt man die Röhre vorsichtig durch auffliessendes Wasser erkalten und findet dann, dass das Niveau der gemengten Flüssigkeiten etwa 4 bis 5 cm weit unter dem durch den Kautschukring bezeichneten, früheren Stand zurückbleibt.

c) Trocknen von Gasen durch concentrirte Schwefelsäure. Das Vermögen der concentrirten Säure, den Wasserdampf aus feuchten Luftarten an sich zu ziehen, kann in folgender Weise verdeutlicht werden:

Unter eine Glasglocke stellt man irgend ein nicht zu unempfindliches Hygroskop, welches auch aus der Entfernung zu beobachten ist, etwa ein Wettermännchen oder dergleichen, und daneben eine Schale mit warmem Wasser. Nach einigen Augenblicken zeigt das Hygroskop feuchte Luft an; dann vertauscht man die Wasserschale mit einem flachen Gefäss, welches concentrirte Schwefelsäure enthält, und nach einiger Zeit wird das Hygroskop anzeigen, dass die Luft unter der Glocke wieder trocken geworden ist.

---

[1]) Immerhin empfiehlt es sich, die Röhre beim Mischen über den Brunnentrog oder über eine grosse Porcellanschale zu halten, damit event. die Säure nicht den Tisch überfluthet.

d) Verkohlung organischer Substanzen durch Schwefelsäure. Da die Verkohlung hierbei eine Folge der Wasserentziehung ist, so wirkt die Schwefelsäure um so energischer, je mehr sich ihre Zusammensetzung dem Anhydrid nähert.

Schwefelsäure-Anhydrid verwandelt Sägespähne, Leinwand, Zucker etc. sofort in eine kohlige Masse.

Rauchendes Vitriolöl wirkt fast ebenso, concentrirte englische Schwefelsäure weniger heftig. Doch werden eingetauchte Holzspähne in kürzester Zeit schwarz, wenn sie in concentrirte Schwefelsäure gebracht werden. Rohrzucker, mit etwas concentrirter Schwefelsäure in einem Kölbchen oder Reagenzrohr erwärmt, wird unter Gasentwickelung in eine aufgeblähte, kohlige Masse verwandelt.

Hierauf gründet sich auch die Methode, freie Schwefelsäure in Essig nachzuweisen, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zucker versetzt und in gelinder Wärme abdampft. Hierdurch wird die vorhandene Schwefelsäure immer concentrirter und erlangt schliesslich die Fähigkeit, den zugefügten Zucker zu verkohlen.

Dieser Versuch lässt sich in ganz kurzer Zeit ausführen, indem man ein wenig ungefärbte Essigsäure mit etwas Schwefelsäure und Zucker versetzt und in einer Porcellanschale über der directen Flamme rasch abdampft. Der Inhalt der Schale nimmt alsbald eine schwarze Farbe an.

Zerlegung der Schwefelsäure durch Glühhitze. Der zur Zerlegung der Salpetersäure dienende, von Vict. Meyer angewendete Apparat, Fig. 115, S. 166, lässt sich auch zur Zerlegung der Schwefelsäure benutzen. Dass Schwefeldioxyd gebildet wird, weist man durch Einleiten des Gases in mit Permanganat roth gefärbtes Wasser nach und fängt den Sauerstoff in einem kleinen Cylinder auf.

e) Schwefelsäure und Metalle.

α) Verhalten der verdünnten Schwefelsäure zu Eisen und Zink siehe bei Wasserstoff.

β) Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu Kupfer, Quecksilber (Kohle und Schwefel) siehe bei Schwefligsäure-Anhydrid.

f) Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff siehe bei letzterem.

3. Bildung der schwefelsauren Salze.

a) Durch Oxydation von Schwefelmetallen. Die Ueberführung der Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze erfolgt häufig schon durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur (beim Rösten der Erze); sie kann aber durch kräftige Oxydationsmittel in kürzester Zeit bewirkt werden.

α) Gefälltes, trockenes Schwefelblei oder sehr fein gepulverter Bleiglanz wird in einem Kölbchen mit roth rauchender Salpetersäure

übergossen und erwärmt. Es entsteht schwefelsaures Blei als weisses Pulver.

β) Gefälltes und getrocknetes Schwefelkupfer löst man in rauchender Salpetersäure unter Erwärmen auf. Der anfangs theilweise abgeschiedene Schwefel wird bald grösstentheils oxydirt sein. Die blaue Flüssigkeit würde beim Abdampfen Krystalle von Kupfervitriol liefern; mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryumlösung versetzt, scheidet sie schwefelsaures Bayrum aus.

b) Aus Schwefel und schmelzendem Salpeter siehe bei Salpeter (Kalium).

c) Durch Glühen thioschwefelsaurer Salze. Natriumthiosulfat wird in einem Porcellantiegel (oder auf Platinblech, welches jedoch angegriffen wird) zuerst entwässert und hierauf zum Glühen erhitzt. Ist die Schwefelflamme erloschen, so giebt der in Wasser gelöste Rückstand mit Chlorbaryum die Schwefelsäurereaction.

Bei starkem Glühen des Gemenges aus kohlensaurem Kalium und Schwefel (siehe S. 312 d) entsteht gleichfalls in Folge der Zersetzung des anfänglich gebildeten thioschwefelsauren Kaliums schwefelsaures Salz.

d) Aus Schwefligsäure-Anhydrid und Hyperoxyden. Bleihyperoxyd erhitzt sich in einer Atmosphäre von Schwefligsäure-Anhydrid bis zum Erglühen, indem weisses, schwefelsaures Blei gebildet wird. Die Ausführung dieses Versuches wurde S. 308, e), α) besprochen.

e) Durch Oxydation schwefligsaurer Salze. Als Oxydationsmittel kann übermangansaures Kalium dienen, welches in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von schwefligsaurem Natrium eingegossen wird. Die Entfärbung der rothen Flüssigkeit hört auf, sobald alles schwefligsaure Salz in schwefelsaures überführt ist.

Chlorwasser verwandelt das aufgelöste schwefligsaure Natrium gleichfalls mit Leichtigkeit in Sulfat, wie durch Chlorbaryumlösung erkannt werden kann (nur müsste bei dieser Reaction vorausgesetzt werden können, dass das schwefligsaure Natrium vorher frei von Sulfat war).

f) Aus Schwefelsäure-Anhydrid und Metalloxyden. Hierbei findet die Vereinigung meist mit bedeutender Wärmeentwickelung, oft sogar unter Erglühen statt. Die Oxyde des Baryums und Calciums verhalten sich in dieser Weise.

Am einfachsten und sichersten wird der Versuch mit wasserfreiem Baryumoxyd angestellt, indem man eine Messerspitze der gepulverten Substanz auf etwas Schwefelsäure-Anhydrid herabfallen lässt, welches sich auf dem Boden eines trockenen Reagenzröhrchens befindet. Heftiges Glühen tritt von selbst ein (eventuell bei ganz gelindem Erwärmen) und der Baryt wird in unlösliches Baryumsulfat verwandelt.

Steht kein Anhydrid, sondern nur rauchende Schwefelsäure zur Verfügung, so erwärmt man diese in einer Retorte und leitet die Anhydrid-

dämpfe durch eine Kugelröhre, welche etwas erhitztes, wasserfreies Baryumoxyd enthält; auch hierbei findet Glüherscheinung statt. Die erst angegebene Verfahrungsweise ist jedoch unbedingt empfehlenswerther.

g) Aus Schwefelsäure und Metalloxyden oder -hydroxyden. Zinkoxyd, Magnesiumoxyd lösen sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; ebenso die entsprechenden Hydroxyde.

Calciumoxyd oder Hydroxyd, welches von Chlorwasserstoffsäur leicht gelöst wird, wie an einer Probe jener Substanz nachgewiesen werden kann, geht bei der Digestion mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium über, welches von Salzsäure nicht gelöst wird.

h) Aus Schwefelsäure und Salzen schwächerer Säuren. Kohlensaures Natrium wird beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz überführt, während Kohlensäure-Anhydrid unter Aufbrausen entweicht.

Salpetersaures Blei, welches in Wasser gelöst ist, wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Schwefelsaures Blei scheidet sich als schwerlöslich aus.

Auf der Zersetzung des salpetersauren Kaliums durch Schwefelsäure beruht die Gewinnung der Salpetersäure; siehe diese.

Saure Sulfate. 10 ccm Normalnatronlauge werden mit Normalschwefelsäure titrirt, bis neutrale Reaction eintritt; dann fügt man noch ebenso viele Cubikcentimeter Normalsäure hinzu, als gebraucht worden waren.

4. Eigenschaften und Zersetzungen der schwefelsauren Salze.

a) Verhalten vieler schwefelsauren Salze in der Glühhitze. In einem trockenen Reagenzröhrchen erhitzt man wasserfreies (weisses) schwefelsaures Kupfer vorsichtig bis zum schwachen Glühen. Das entweichende Schwefligsäure-Anhydrid kann durch ein schwach angefeuchtetes blaues Lackmuspapier charakterisirt werden. Der Inhalt des Röhrchens färbt sich braunschwarz, weil er in Kupferoxyd umgewandelt wird.

b) Reduction vieler Sulfate zu Sulfiden durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrome.

α) In einem bedeckten Porcellantiegel glüht man ein Gemenge von wasserfreiem, schwefelsaurem Natrium mit Kienruss ziemlich stark über der Gebläseflamme, taucht den Tiegel in eine Schale mit Wasser (wobei er natürlich zerspringt, wenn man ihm keine Zeit zur Abkühlung geben konnte) und zeigt, dass die filtrirte Lösung der geschmolzenen Masse durch die Lösung eines Bleisalzes in Folge der Bildung von Schwefelblei geschwärzt wird.

Rascher kann diese Reduction in kleinem Maassstabe in der Art ausgeführt werden, dass man einige Messerspitzen des obigen Gemenges in eine Höhlung legt, welche in einem genügend grossen Stück guter Holzkohle hergestellt worden war, und nun die keinen allzu grossen Luftüberschuss enthaltende Flamme eines Gasgebläses darauf richtet.

Sobald die Masse nicht mehr sehr stark aufschäumt, beendigt man das Erhitzen, da sonst das Schwefelnatrium sich zu sehr in die Kohle ziehen würde, schneidet das Product sammt der anhängenden Kohle mit dem Messer heraus, löst in Wasser, filtrirt und prüft mit Bleilösung.

In noch kleinerem Maassstabe lässt sich auch die Reduction auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohrs ausführen, worauf dann die Masse auf ein blankes Silberblech oder eine gescheuerte Silbermünze gelegt und mit einem Tropfen Wasser verrührt wird. Das Silber schwärzt sich an der betreffenden Stelle in Folge der Bildung von Schwefelsilber.

β) Trockenes schwefelsaures Blei wird in einer Kugelröhre, durch welche ein langsamer Strom von getrocknetem Wasserstoffgas passirt, zum Glühen erhitzt, nachdem alle Luft ausgetrieben ist. Das weisse Pulver nimmt eine schwarze Farbe an, indem es zu Bleisulfid reducirt wird; gleichzeitig condensiren sich Wasserdämpfe weiter stromabwärts in der Röhre, und es treten auch Dampfwolken aus derselben heraus.

5. Reactionen der Schwefelsäure und ihrer Salze.

Chlorbaryumlösung scheidet aus verdünnter Schwefelsäure oder der Lösung ihrer Salze einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum aus, der sich auch nicht beim Kochen in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure löst.

Salpetersaures Blei oder die Lösung eines anderen Bleisalzes giebt einen schweren, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei, insofern die Flüssigkeiten nicht allzu verdünnt waren. Der Niederschlag wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständig gelöst.

Unlösliche schwefelsaure Salze werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium oder Natrium oder auch wohl beim Kochen mit den Lösungen dieser Carbonate in der Weise zersetzt, dass lösliches schwefelsaures Kalium resp. Natrium entsteht, während das anfänglich an Schwefelsäure gebundene Metall nunmehr als kohlensaures Salz den Rückstand bildet.

Gefälltes schwefelsaures Blei wird in einer Porcellanschale mit concentrirter Natriumcarbonatlösung gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und im Filtrat, nach Vertreibung der Kohlensäure durch Zusatz von Salpetersäure, mittelst Chlorbaryum die Schwefelsäure nachgewiesen. Der ausgewaschene Rückstand wird auf dem Filter mit Salpetersäure übergossen, wobei Aufbrausen erfolgt und sich das kohlensaure Blei löst. Die ablaufende Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure die für Blei charakteristischen Niederschläge.

War der Rückstand auf dem Filter nicht gut ausgewaschen, so wird beim Aufgiessen von Salpetersäure die Flüssigkeit trübe ablaufen; man muss sie dann noch ein zweites Filter passiren lassen und kann die hierfür nöthige Zeit sehr gut mit der Erklärung dieser Rückzersetzung ausfüllen.

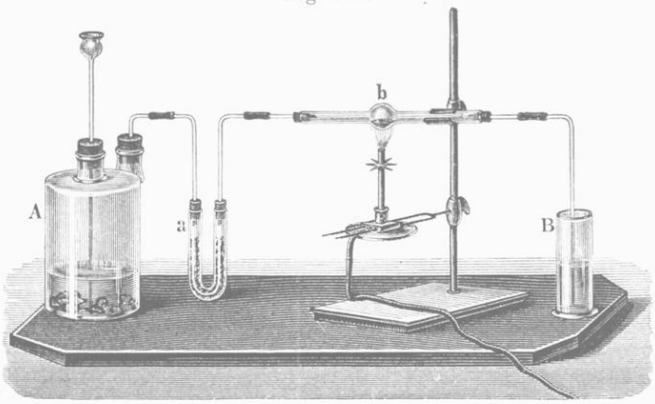
§. 9.

Schwefelwasserstoff, H_2S.

1. Bildungsweisen.

a) Aus Wasserstoff und erhitztem Schwefel. Durch die etwas Schwefel enthaltende Kugelröhre *b*, Fig. 217, wird ein langsamer Strom von Wasserstoffgas geleitet, welches aus Zink und vorher ver-

Fig. 217.



dünnter Schwefelsäure entwickelt und durch Chlorcalcium getrocknet wird. In *B* befindet sich eine Bleilösung (essigsaures oder salpetersaures Blei), welche vom durchstreichenden Wasserstoff nicht getrübt werden darf. Erhitzt man dann den Schwefel in *b* bis nahe zu seinem Siedepunkt, so bildet sich Schwefelwasserstoff, welcher aus der Bleilösung sofort schwarzes Bleisulfid abscheidet.

Auch dadurch lässt sich die Anwesenheit dieses Gases erkennen, dass man einen mit Bleilösung befeuchteten Fliesspapierstreifen in den Gasstrom hält. Das Papier schwärzt sich augenblicklich.

b) Aus Wasserstoff und glühenden Schwefelmetallen. Die Sulfide vieler schweren Metalle werden beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in der Weise zersetzt, dass Schwefelwasserstoffgas entweicht und Metall oder ein niedrigeres Sulfid zurückbleibt.

Der Versuch kann in derselben Weise wie der vorstehende ausgeführt werden.

Trockenes Schwefelsilber oder gepulverter Zinnober[1]) oder gefälltes und getrocknetes Schwefelkupfer werden in der Kugelröhre zum Glühen erhitzt, nachdem vorher durch den Wasserstoffstrom sämmtliche Luft aus dem ganzen Apparat ausgetrieben worden war.

Bei Schwefelsilber bleibt grauweisses, moosartiges Silber, bei Kupfersulfid schwarzes, in Octaëdern krystallisirtes Kupfersulfür zurück und bei Zinnober sublimiren kleine Quecksilberkügelchen, welche als grauer Beschlag erscheinen.

c) Aus schwefliger Säure, Sulfiten und Thiosulfaten durch Reduction und Hydrirung. In einem mit Trichterrohr und Gasleitungsröhre versehenen Entwickelungskolben wird schwefelfreies Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen.

Das entweichende Wasserstoffgas wird direct in ein mit Bleilösung gefülltes Gefäss geleitet, wobei keine Schwärzung der Bleilösung eintreten darf. Dies geschieht aber sofort, wenn man durch das Trichterrohr wässerige schweflige Säure oder die Lösung eines schwefligsauren oder thioschwefelsauren Salzes einfliessen lässt.

Der nascirende Wasserstoff verursacht in diesem Falle die Reduction der Sauerstoffverbindung des Schwefels und die gleichzeitige Hydrirung desselben.

Statt den Gasstrom in Bleilösung zu leiten, kann man ihn auch gegen einen mit Bleilösung getränkten Fliesspapierstreifen richten und wird fast augenblickliche Schwärzung des Papieres in Folge der Bildung von Schwefelblei wahrnehmen.

d) Aus Schwefelsäure durch Reduction und Hydrirung. Wenn aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird und man fügt, wie häufig geschieht, concentrirte Schwefelsäure zu, um die Entwickelung zu beschleunigen, so zeigt sich das Gas in der Regel schwefelwasserstoffhaltig, besonders dann, wenn sich die concentrirte, durch das Trichterrohr nachgegossene Säure unvermischt am Boden des Entwickelungskolbens gelagert oder die Flüssigkeit sich erhitzt hat.

Um diese Verunreinigung des Wasserstoffgases durch Schwefelwasserstoff absichtlich hervorzurufen, benutze man einen, wenigstens ein Liter fassenden, dünnwandigen Glaskolben (dicke Flaschen könnten in Folge der bedeutenden Hitze springen) als Entwickelungsgefäss und leite das aus etwas Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Gas durch eine 1 cm weite Röhre in Bleilösung. Es wird keine Schwärzung eintreten. Hierauf lässt man, ohne umzuschwenken, langsam concen-

[1]) Bei Anwendung von Zinnober empfiehlt es sich, eine zweikugelige Röhre zu verwenden, in deren erste Kugel das Schwefelmetall gebracht wird. In der zweiten, mehr stromabwärts gelegenen Kugel sammelt sich schliesslich metallisches Quecksilber an.

trirte Schwefelsäure durch das Trichterrohr, welches tief in den Kolben herabreicht, auf den Boden desselben fliessen, so dass sich unten eine dünne Schicht der concentrirten Säure bildet. Der Kolbeninhalt erhitzt sich bedeutend und daher kann aus der heissen, concentrirten Schwefelsäure durch das Zink schweflige Säure entwickelt werden, welche alsbald mit nascentem Wasserstoff in Berührung kommt und in Schwefelwasserstoff überführt wird.

Die vorgelegte Bleilösung oder ein in den Gasstrom gehaltener, mit Bleilösung benetzter Fliesspapierstreifen schwärzen sich sogleich.

Da das Springen des Entwickelungskolbens immerhin nicht zu den Unmöglichkeiten gehört, so dürfte die Vorsicht, denselben in eine mit etwas Papier ausgelegte Schale zu stellen, nicht als ganz unnöthig erscheinen. Auch hüte man sich, allzu viel concentrirte Schwefelsäure zuzufügen, weil sonst die Gasentwickelung so heftig wird, dass das eine Gasleitungsrohr nicht ausreichend ist und die kochende Säure durch die Trichterröhre oben herausgepresst wird; event. könnte bei Verstopfung derselben auch Explosion eintreten. Darum darf der Entwickelungskolben nicht zu klein und die Gasleitungsröhre nirgends zu eng sein.

2. Gewinnungsmethoden des Schwefelwasserstoffgases.

Aus Schwefeleisen und verdünnten Säuren. Hierzu dienen die nämlichen Apparate, wie solche zur Entwickelung des Wasserstoffgases Verwendung finden. Da bei der Benutzung derselben das Entweichen des Gases in die Zimmerluft nicht vollständig vermieden werden kann, so stellt man die constanten Apparate meist in einem Abzugsschranke auf, welcher das übelriechende Gas möglichst rasch wegführt.

Dies lässt sich jedoch bei einigen Vorlesungsversuchen nicht wohl ausführen, und man ist darum um so mehr genöthigt, der Gasleitungsröhre die oben (Fig. 150, S. 217) beschriebene Abzweigung zu geben, welche das unbenutzte Gas sofort in Natronlauge leitet, von der es absorbirt wird, wenn man keine constanten Apparate benutzt.

Diese sind aber trotz ihrer Mängel auch für die weiter unten beschriebenen Versuche am geeignetsten.

Zur Entwickelung des Gases dient allgemein das Schwefeleisen, welches sehr billig im Handel zu haben ist und in etwa haselnussgrossen Stücken verwendet zu werden pflegt. Als Säure benutzt man verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure mit 14 Vol. Wasser) oder verdünnte Salzsäure (1 Vol. concentrirte Säure mit 2 Vol. Wasser).

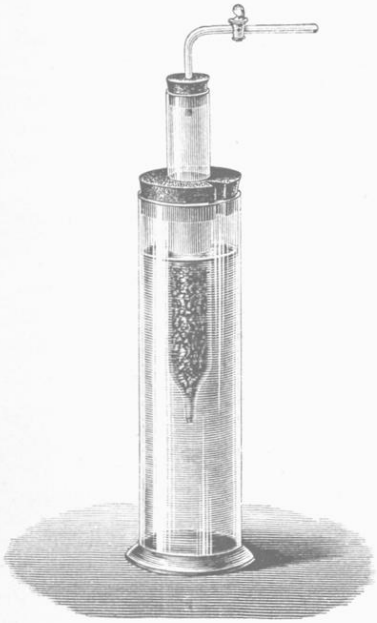
Von der grossen Reihe gebräuchlicher Constructionen für constante Schwefelwasserstoffapparate dürften diejenigen besonders zu empfehlen sein, bei welchen die mit Eisensalz gesättigte Lösung durch ihr grösseres specifisches Gewicht in ein besonderes Gefäss herabsinkt oder wenigstens so tief niederfallen kann, dass sie beim Oeffnen des Glashahnes, also beim Gebrauch des Apparates, nicht wieder mit dem Schwefeleisen in Berührung kommt. Dann ist es von Vortheil für die längere Benutzbarkeit der Füllung, wenn die Säure nicht zu concentrirt genommen

wird; eine stärkere Gasentwickelung suche man lieber durch Vergrösserung der Dimensionen des Apparates zu erreichen.

Ein Hauptnachtheil vieler gebräuchlichen Vorrichtungen ist das leichte Undichtwerden derselben, und in dieser Hinsicht verdienen solche Apparate den Vorzug, deren Hähne und Stopfenzahl auf ein Minimum reducirt ist. Folgender, besonders für kleinere Dimensionen geeigneter Apparat hat diesen Vortheil aufzuweisen.

In dem äusseren etwa 40 cm hohen und 12 cm weiten Glascylinder, Fig. 218, befindet sich die verdünnte Säure, welche beim Aufsetzen der durch den nicht dicht passenden Kork geschobenen, inneren, 5 bis 6 cm weiten Röhre von unten in diese eindringt. Das etwas verjüngte, aber offene untere Ende der Röhre ist durch einige Bimssteinstücke lose verstopft, so dass keine Bröckchen des über dem Bimsstein befindlichen Schwefeleisens in das äussere Gefäss herabfallen können. Das obere Ende der Röhre wird durch einen guten Kautschukstopfen geschlossen, welcher die mit eingeschliffenem und eingefettetem Glas- oder Hartgummihahn versehene Gasleitungsröhre trägt.

Fig. 218.



Die Mechanik des Apparates ist sehr einfach. Beim Oeffnen des Hahnes dringt die Säure von unten in den Cylinder und die Gasentwickelung beginnt; beim Schliessen des Hahnes drückt das am Entweichen verhinderte Gas die Säure aus der Röhre wieder nach unten heraus. Durch theilweises Oeffnen des Hahnes kann die Stärke des Gasstromes leicht innerhalb der gegebenen Grenzen bequem verändert werden.

Die gebildete, concentrirtere Salzlösung sinkt in den unteren Theil des äusseren Cylinders herab und so ist ein Verstopfen der unteren Röhrenöffnung oder ein Ueberziehen des Schwefeleisens mit auskrystallisirtem Eisensalz nicht so leicht zu befürchten.

Diese Vorrichtung lässt sich statt zur Darstellung von Schwefelwasserstoff auch ebenso gut für Wasserstoffgas benutzen, wenn an Stelle des Schwefeleisens grosskörniges Zink[1]) gebracht wird.

---

[1]) Für constante Wasserstoffentwickelungsapparate fand ich es zweckmässiger, das Zink nicht zu granuliren, sondern die käuflichen, einige

Die bei Wasserstoff und anderen Ortes beschriebenen constanten Entwickelungsapparate, S. 96, 97 und 98, eignen sich begreiflicher Weise auch zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff.

Bei Apparat Fig. 63 sind es aber zwei durchbohrte Korke und ein Hahn, bei Fig. 62 ist es gar noch eine eingeschliffene Glasröhre, auf deren luftdichten Schluss man sich verlassen muss, während der zuletzt beschriebene Apparat nur einen Stopfen und einen Hahn aufweist und also bei ihm die Wahrscheinlichkeit des Undichtwerdens um die Hälfte geringer ist.

b) Aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoffsäure. Fein gepulvertes, natürliches Dreifach-Schwefelantimon wird in einem mit Trichter- und Gasleitungsrohr versehenen Entwickelungskolben mit concentrirter Salzsäure über dem Drahtnetz erhitzt, Fig. 40, S. 65.

Es entwickelt sich ein ziemlich langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas, welches sich vor dem mit Schwefeleisen dargestellten dadurch auszeichnet, dass es nicht wie dieses mit Wasserstoffgas verunreinigt ist.

Da sich natürlicherweise Salzsäuredämpfe mit dem Gase verflüchtigen, so lässt man dasselbe zunächst eine wenig Wasser enthaltende Waschflasche passiren.

c) Auffangen des Schwefelwasserstoffgases. Der grossen Löslichkeit des Gases in kaltem Wasser wegen muss es über heissem oder mit Kochsalz gesättigtem Wasser aufgefangen werden. Nicht nur die Wanne, sondern auch die zu füllenden Cylinder müssen daher heisses etc. Wasser enthalten und der Gasstrom darf nicht zu langsam sein; nichtsdestoweniger lässt sich diese Operation nicht geruchlos ausführen, und es erscheint darum geboten, wenn man überhaupt darauf reflectirt, das Gas in Cylindern etc. aufgesammelt zu haben, diese Arbeit am geeigneten Ort vor der Vorlesung auszuführen.

Auch über Quecksilber kann das Gas aufgefangen werden, man lasse es aber nicht allzu lange mit jenem in Berührung, weil sonst Schwefelquecksilber unter Abscheidung von Wasserstoffgas entsteht.

3. Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases.

a) Saure Reaction. Ein in den Gasstrom gehaltener und schwach angefeuchteter, blauer Lackmuspapierstreifen röthet sich deutlich.

b) Löslichkeit in Wasser.

α) Mit Hülfe eines raschen Gasstromes wird eine Flasche über kaltem Wasser zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gefüllt, rasch unter Wasser mit dem Ballen der Hand geschlossen und hierauf tüchtig ge-

---

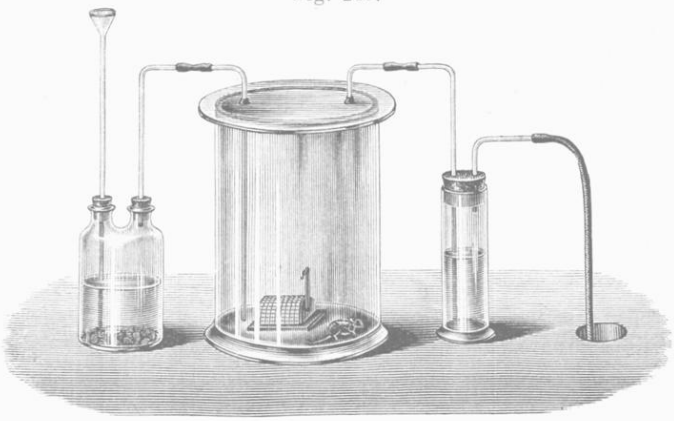
Centimeter dicken Platten in einem Ofenfeuer bis nahe zum Schmelzen zu erhitzen und dann mit dem Hammer, event. theilweise unter Anwendung eines Meissels zu zerschlagen. Das heisse Metall ist äusserst bröcklich und man erhält so mit grosser Leichtigkeit haselnussgrosse Stücke, welche im Wasserstoffapparate viel weniger rasch zu Pulver zerfallen als die Granalien.

schüttelt. Wird jetzt die verschliessende Hand weggenommen, so hört man, wie die äussere Luft mit Gewalt in den leeren Raum einstürzt. Oeffnet man dagegen die Flasche nach dem Schütteln unter Wasser, so steigt dieses rasch in der Flasche in die Höhe und füllt sie zum grössten Theil aus.

β) Darstellung des Schwefelwasserstoffwassers. Das durch ein (wenig Wasser enthaltendes) Waschfläschchen von mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen gereinigte Gas lässt man eine Reihe mit kaltem Wasser gefüllter, dreihalsiger Flaschen (Woulf'schen Apparat) passiren, siehe bei Fig. 154, S. 220.

c) Giftige Wirkung des Schwefelwasserstoffgases. Als Versuchsobject dient am besten eine Maus, die man sich bei Zeiten zu verschaffen suchen muss, da sie in der Regel, wenn sie gebraucht

Fig. 219.



werden soll, nicht zur Disposition stehen wird. Anderenfalls mag eine Taube benutzt werden; eine solche ist immer lebend zu kaufen.

Die Taube, event. die Mausefalle nebst dem gefangenen Thier wird in einen hohen Glascylinder, Fig. 219, gestellt, dessen Rand oben abgeschliffen ist und mit einer gleichfalls geschliffenen und tüchtig mit Talg bestrichenen Glasplatte luftdicht verschlossen werden kann [1]). Diese besitzt zwei Durchbohrungen, in welchen die Gasleitungsröhren mit Glaserkitt [2]) oder Siegellack eingekittet sind.

---

[1]) Vor dem Auflegen des Deckels kann die Maus freigelassen werden, indem man mit der Hand oder mit einem Stock den Drahtstiel der Fallthür herunterdrückt, bis die Maus herausspaziert ist; dann kann auch die Falle mit einer Zange herausgenommen werden. Jedenfalls muss man sich hüten, mit der Hand zu weit in den Cylinder herabzureichen, damit nicht die Maus, auf den Aermel springend, das Weite sucht. — [2]) Derselbe besteht aus Kreidepulver und Leinöl, welche so lange zusammen geschlagen und geknetet werden, bis die richtige Zähigkeit erreicht ist. Rascher trocknet ein Teig aus Kreidepulver und Natronwasserglaslösung.

Aus dem Entwickelungsgefäss ist dann ein starker Strom Schwefelwasserstoffgas in den Cylinder einzuleiten, damit das Thier rasch stirbt. Das überschüssige Gas wird zunächst in einen kleinen, mit Natronlauge gefüllten Cylinder geführt, um hier grösstentheils absorbirt zu werden; der Rest des Gases tritt dann in den Abzug.

d) Die Zersetzung des Blutes durch Schwefelwasserstoff kann mit demselben Apparat gezeigt werden, doch ist ein so grosser Cylinder nicht nöthig.

Aus einem Schlachthause lässt man sich Blut holen, füllt dieses in eine Thierblase oder einen Wurstdarm und stellt oder hängt das Ganze in den Cylinder. Wird nun Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, so durchdringt es die Hülle und sehr bald nimmt das Blut, welches anfangs röthlich durch den Darm durchschimmerte, eine schwarzgraue Farbe an.

Man kann auch das Blut mit Wasser verdünnen und Schwefelwasserstoff einleiten.

Oxydation des Schwefelwasserstoffes.

e) Brennbarkeit des Schwefelwasserstoffgases in der Luft.

α) Das aus einem Entwickelungsapparat ausströmende Gas wird, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, an einer nach oben gebogenen Glasröhre entzündet.

Die blaue Flamme producirt Wasserdampf, welcher durch Ueberstülpen eines trockenen Glaskolbens condensirt und dadurch sichtbar gemacht wird, und Schwefligsäure-Anhydrid, welches durch schwach angefeuchtetes blaues Lackmuspapier erkannt werden kann, da letzteres, wenn es über die Flamme gehalten wird, sich sehr lebhaft röthet.

β) Bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt nicht aller Schwefel, sondern scheidet sich zum Theil als fester Staub aus. Dies lässt sich in der Weise zeigen, dass man das in einem aufrechtstehenden, etwas hohen und nicht allzu weiten Cylinder enthaltene Gas entzündet. Die blaue Flamme steigt bis zum Boden des Cylinders herab, findet aber hier nicht genügenden Sauerstoff und es bedeckt sich daher die Innenwand des Cylinders mit gelbem Schwefelanflug.

Einfacher kann die Schwefelabscheidung im Inneren der Flamme dadurch gezeigt werden, dass man das aus einer Röhre ausströmende Gas entzündet und eine Porcellanschale in die Flamme hält. Die Schale bedeckt sich mit tiefgelbem Schwefel.

f) Entzündung des Gases durch energische Oxydationsmittel.

α) Durch rauchende Salpetersäure. Mehrere starkwandige und etwas weithalsige Glasfläschchen von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter Inhalt werden mit Schwefelwasserstoffgas über heissem Wasser oder Kochsalzlösung vollständig gefüllt und dann noch einige Augenblicke über der Gasleitungs-

röhre stehen gelassen, damit sich das an den Glaswänden anhängende Wasser herabzieht. Die Fläschchen sind unter Wasser hierauf gut zu verkorken; Glasstopfen reibt man vorher mit etwas Talg ein, damit sie gasdicht schliessen.

Zur Ausführung des Versuches wird eins jener Fläschchen entkorkt, sofort aber seine Mündung mit einem Finger oder dem Ballen der linken Hand verschlossen. Aus einem rothe rauchende Salpetersäure enthaltenden Kölbchen giesst man nun rasch, sowie die Mündung frei gemacht ist, etwas Säure in das Fläschchen.

Fast augenblicklich findet die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases unter Verpuffung statt. Man beobachtet eine Flamme, dichte rothbraune Dämpfe und ausgeschiedenen Schwefel, welcher die Innenwand des Gefässes überzieht.

Da leicht etwas Salpetersäure bei der Verpuffung herausgespritzt werden kann, so ziehe man sich im entscheidenden Moment ein wenig zurück.

Das Experiment ist bei kleinen Dimensionen des mit Gas gefüllten Fläschchens durchaus gefahrlos. Selbst mit noch geringeren Quantitäten des Gases, etwa 100 bis 200 ccm, lässt sich der Versuch ganz gut ausführen.

Das Bereithalten mehrerer mit Gas gefüllter Fläschchen ist eine nicht zu vernachlässigende Vorsichtsmaassregel, da das Gelingen des Versuches von mancherlei Ursachen abhängt; Anwesenheit von Luft oder zu viel Wasser, welches die zugefügte Salpetersäure verdünnt, dürften als Hauptveranlassungen des Misslingens anzuführen sein.

β) Durch Bleihyperoxyd. Auf trockenes Bleihyperoxyd, welches sich in einem Löffel oder Porcellanschälchen befindet, lässt man durch Chlorcalcium (nicht durch Schwefelsäure) getrocknetes Schwefelwasserstoffgas strömen. Sofort entzündet sich das nachfolgende Gas. Durch Ausblasen oder momentanes Zudrücken eines vom Gas durchflossenen Kautschukschlauchstückes löscht man die Flamme aus und entzündet das Gas abermals, indem man es gegen das Bleihyperoxyd strömen lässt.

Der Versuch kann öfter hinter einander mit demselben Hyperoxydquantum wiederholt werden, wenn man diesem nur durch Umrühren eine erneute Oberfläche gegeben hat, weil seine Umwandlung in Schwefelblei hauptsächlich an der äusseren Fläche stattfindet.

g) Schwefelwasserstoff und Jodsäure. Eine Lösung von Jodsäure scheidet auf Zusatz von wenig Schwefelwasserstoffwasser Jod aus. Dass letzteres den Schwefelwasserstoff noch weiter zerlegt, gehört nicht zu den hier anzuführenden Oxydationsversuchen.

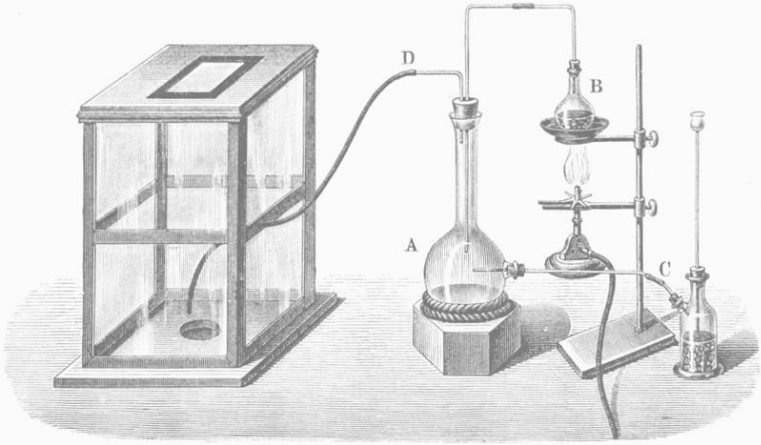
h) Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure-Anhydrid. Treffen beide Gase in nicht absolut trockenem Zustande zusammen, so

scheidet sich Schwefel ab, während Wasser und eine geringe Menge Pentathionsäure gebildet wird.

Der zu diesem Versuch anzuwendende Apparat dürfte etwa in der Art zusammengestellt sein, wie Fig. 220 zeigt.

Im Kolben *B* wird aus Kupferspähnen und Schwefelsäure oder besser mit Hülfe eines constanten Gaserzeugungsapparates Schwefligsäure-Anhydrid (siehe Darstellungsmethoden desselben) entwickelt und durch eine recht weite Röhre in den Ballon *A* geleitet. Sobald diese Gasentwickelung beginnt, giesst man durch die Trichterröhre der mit

Fig. 220.



Schwefeleisen und Wasser beschickten Flasche *C* concentrirte Schwefelsäure ein, worauf das frei werdende Schwefelwasserstoffgas in *A* mit dem Schwefligsäure-Anhydrid zusammentrifft. Nach einigen Augenblicken, oft nicht sogleich, tritt die Zersetzung ein und der sich ausscheidende Schwefel überzieht sehr bald die innere Wandung des Ballons als dicke, gelbe Schicht.

Die überschüssigen Gase werden durch den Kautschukschlauch *D* einer Abzugsvorrichtung zugeleitet.

i) Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Wenn concentrirte Schwefelsäure als Füllung der von Schwefelwasserstoff zu passirenden Trockenflaschen benutzt wird, so zeigt sich bald ein bedeutender Schwefelniederschlag in der Säure. Diese unter Entwickelung von Schwefligsäure-Anhydrid stattfindende Zersetzung tritt besonders stark beim Zusammentreffen von Schwefelwasserstoffgas mit rauchendem Vitriolöl ein.

Um die Reaction auszuführen, leitet man durch Chlorcalcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas in rauchende Schwefelsäure, welche sich in einer zweihalsigen Flasche befindet. Die andere Tubulatur der-

selben ist mit einer Röhre versehen, durch welche die entweichenden Gase einer Abzugs- oder Absorptionsvorrichtung (mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke) zugeführt werden.

Alsbald trübt sich die Säure durch den ausgeschiedenen Schwefel.

k) Schwefelwasserstoff reducirt manche Metallsäuren zu Oxyden. Die angesäuerte Lösung von dichromsaurem Kalium verwandelt durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser beim Erwärmen ihre gelbe Farbe in Grün, indem Chromoxydsalz entsteht; gleichzeitig trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Schwefelabscheidung.

Die dunkelrothe, stark verdünnte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch Schwefelwasserstoffwasser auch in der Kälte sofort entfärbt; hierbei wird die Uebermangansäure sogar zu Manganoxydul reducirt, dessen salzsaure verdünnte Lösung farblos ist.

l) Schwefelwasserstoff reducirt manche Oxydsalze zu Oxydulsalzen. Eine Lösung von Eisenchlorid, von der eine Probe mit Ammoniak braunes Eisenhydroxyd ausscheidet, wird durch Erwärmen mit ganz wenig Schwefelwasserstoffwasser unter Schwefelfällung hellgrün und enthält nun Eisenchlorür. Nach dem Wegkochen des überflüssigen Schwefelwasserstoffes scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak kein brauner, sondern ein schmutziggrüner, für Eisenoxydulsalze charakteristischer Niederschlag aus.

Schwefelwasserstoff und Haloide.

m) Schwefelwasserstoff und Chlorgas. Beim Zusammentreffen der trockenen Gase wird Schwefel ausgeschieden und Chlorwasserstoff gebildet; ist Chlor im Ueberschuss vorhanden, so entsteht Chlorschwefel.

Um diese Reactionen zu zeigen, kann man sich des Apparates Fig. 220 bedienen. In *B* wird aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas entwickelt (besser in einem Chlorkalk enthaltenden constanten Chlorapparat); wenn die Entwickelung im Gange ist, giesst man in die Schwefeleisen und Wasser enthaltende Flasche *C* concentrirte Schwefelsäure. Sofort entstehen in *A* dichte weissgelbe Dämpfe und bald bedeckt sich die Glaswand des Ballons mit Schwefelbeschlag. Sorgt man nun dafür, dass das Chlorgas sich bedeutend rascher entwickelt, als das Schwefelwasserstoffgas, so sammeln sich bald in *A* braungelbe Oeltropfen, welche aus Chlorschwefel bestehen. Um Verstopfungen des Apparates zu vermeiden, erscheint es zweckmässig, die in den Ballon führenden Glasröhren etwas weit zu wählen. Soll der Versuch länger fortgesetzt werden, so ist der Ballon *A* durch kaltes Wasser abzukühlen, etwa in der Art wie bei Fig. 146, S. 212.

n) Schwefelwasserstoffgas und Chlorwasser. Starkes Schwefelwasserstoffwasser trübt sich beim Erwärmen mit starkem Chlorwasser sofort in Folge von Schwefelausscheidung, gleichzeitig bildet sich

Schwefelsäure, welche in der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryumlösung nachgewiesen werden kann.

o) Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Jod. Tritt Schwefelwasserstoffgas zu Jod, welches in Wasser fein zertheilt oder in wässeriger Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung aufgelöst ist, so bildet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit Jodwasserstoff bei gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel (siehe bei Jodwasserstoffsäure).

4. Flüssiger Schwefelwasserstoff. Siehe bei Wasserstoffsupersulfid.

5. Bildung von Metallsulfiden.

Ausser den bereits oben (S. 290) erwähnten Bildungs- resp. Darstellungsmethoden der Schwefelmetalle sind an dieser Stelle noch die zahlreichen und wichtigen Entstehungsweisen derselben zu erwähnen, welche auf der Zerlegung des Schwefelwasserstoffes beruhen.

a) Aus Schwefelwasserstoff und Metall.

α) Schwefelwasserstoff und Kalium. Schwefelwasserstoffgas wird durch eine Kugelröhre geleitet, in welcher sich ein erbsengrosses, gut abgetrocknetes Kaliumstückchen befindet (siehe Fig. 155, S. 222). Sobald alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, erhitzt man die Kugel zum Glühen, wobei sich das Kalium entzündet und im Schwefelwasserstoffstrome zu Schwefelkalium verbrennt, welches als eine braungelbe, geschmolzene Masse zurückbleibt. Um vom Schwefelwasserstoffgas nicht belästigt zu werden, führt man das aus der Kugelröhre austretende Gas dem Abzuge zu, oder leitet es in Natronlauge.

β) Schwefelwasserstoff und Kupfer. Kupfer nimmt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff dessen Schwefel auf, geht in Sulfür über und hinterlässt Wasserstoffgas.

Ein beiderseits mit Kork- und Gasleitungsröhren versehenes Verbrennungsrohr, Fig. 221 (a. f. S.), von etwa 30 bis 40 cm Länge ist mit blanken Kupferdrehspähnen gefüllt und wird im Lampenofen zum Glühen erhitzt, während ein langsamer Strom von durch Chlorcalcium getrocknetem Schwefelwasserstoffgas die Röhre durchstreicht.

Selbstverständlich darf das Erhitzen der Röhre erst dann geschehen, wenn alle Luft aus dem ganzen Apparat ausgetrieben ist; diese Zeit benutze man, um zu constatiren, dass bei niederer Temperatur keine Zersetzung eintritt. Noch ehe das Kupfer genügend heiss ist, entzünde man das jenseits austretende Gas und halte eine Porcellanschale in die blaue Flamme; es findet Abscheidung von tiefgelbem Schwefel statt.

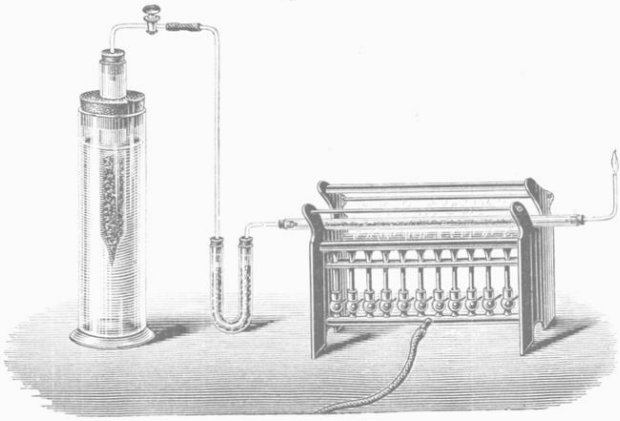
Sobald das Kupfer beginnt glühend zu werden, nimmt es eine glänzende schwarzgraue Farbe an, und wenn die Strecke glühenden Kupfers genügend lang ist, so kann das durchstreichende Gas allen Schwefels beraubt werden, und das brennende Wasserstoffgas setzt dann keinen

Schwefelbeschlag mehr an eine in die Flamme gehaltene Porcellanschale ab.

Nach beendigter Operation zeigt sich das Kupfer zum Theil in schwarzgraues Kupfersulfür, Cu_2S, umgewandelt.

Um von dem Geruch nicht belästigt zu werden, kann man die Flamme direct unter der Abzugsvorrichtung, Fig. 5, S. 9, brennen lassen,

Fig. 221.



event. das nicht entzündete Gas in einen Absorptionsthurm oder in die Abzugsöffnung im Tisch leiten.

b) Aus Schwefelwasserstoff und Metall bei Gegenwart freien Sauerstoffes. Viel leichter erfolgt die Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Metalle, wenn gleichzeitig Sauerstoffgas zugegen ist, welches den frei werdenden Wasserstoff binden kann.

Trifft fein zertheiltes Kupfer mit einem Gemenge von Schwefelwasserstoff und Sauerstoffgas zusammen, so findet heftiges Erglühen statt. Da das Gasgemenge hierbei verpufft, so muss bei der Construction des zu verwendenden Apparates darauf Rücksicht genommen werden.

Fein zertheiltes Kupfer kann leicht dadurch erhalten werden, dass man Zinkgranalien oder Blechschnitzel in Kupfervitriollösung bringt, welche mit Schwefelsäure angesäuert ist. Das ausgeschiedene Kupfer überzieht die Zinkstücke, bröckelt sich aber durch öfteres Umrühren derselben vollständig los. Ist die Lösung nahezu farblos geworden, so giesst man sie ab, wäscht den Bodensatz durch mehrmaliges Decantiren gut aus und schlämmt schliesslich das Kupferpulver von den zurückbleibenden Zinkstücken ab. Jenes wird in einer flachen Porcellanschale von überstehendem Wasser durch Abgiessen desselben befreit und dann mit Alkohol gewaschen, welchen man hierauf gleichfalls möglichst abfliessen lässt. Das Kupferpulver ist dann rasch bei gelinder Wärme vollständig auszutrocknen. Diese nur scheinbar etwas umständliche Trocknungsweise ist

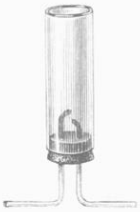
nöthig, um die äusserst leicht eintretende Oxydation des Kupferpulvers zu Kupferoxydul zu vermeiden, welche stattfindet, wenn jenes feucht an der Luft liegt. Auch durch Trocknen in einem Wasserstoffstrome kann man den Zweck erreichen.

Der Versuch selbst kann mit Hülfe der vielfach verwendbaren dreiarmigen Kugelröhre, Fig. 222, ausgeführt werden, in deren etwas Sand enthaltende Kugel beide Gase durch einen zweimal durchbohrten Kork eintreten. Die beiden anderen Röhren der Kugel bleiben offen; durch die verticale Röhre lässt man nun etwas Kupferpulver von einem Kartenblatt in die Kugel herabfallen, worauf lebhaftes Erglühen und alsbald unter schwacher Verpuffung die Entzündung des Gasgemenges erfolgt. Durch momentanes Zudrücken des Kautschukschlauches, welcher das Schwefelwasserstoffgas zuführt, muss sofort die Flamme in der Kugel ausgelöscht werden, damit das Glas nicht springt. Lässt man dann abermals etwas Kupferpulver herabfallen, so findet das Erglühen etc. von Neuem statt u. s. f.

Statt die beschriebene Kugelröhre zu verwenden, kann man auch die beiden Gase durch einen zweimal durchbohrten Kork von unten in eine etwa 3 cm weite und 10 cm lange verticale Glasröhre einleiten, Fig. 223. Das Kupferpulver ist dann in ein kleines Beutelchen von Gaze einzuhüllen, welches an einem Draht von oben herunter in die Röhre gesenkt wird. Das Pulver fällt glühend herab und unter Verpuffung entzündet sich der Gasstrom. Zudrücken des den Schwefelwasserstoff zuführenden Kautschukschlauches bewirkt das Erlöschen der Flamme. Damit sich die Zuleitungsröhren durch das herabfallende Schwefelkupfer nicht verstopfen, ist es rathsam, die oberen Röhrenenden etwas umzubiegen, nachdem sie durch den Kork geschoben sind.

Fig. 222.

Fig. 223.



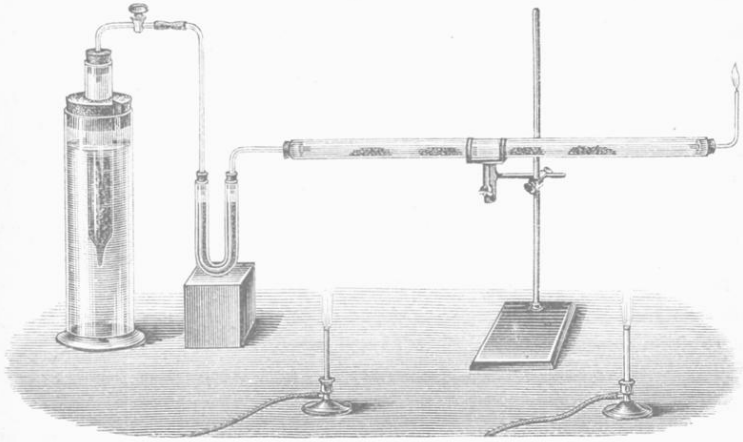
Mit Hülfe des knieförmigen Abzugsrohres, Fig. 4 oder 5, S. 8 resp. 9, lässt sich der Versuch vollkommen geruchlos ausführen. Das Kupferpulver ist dann durch eine trockene Trichterröhre herabzuschütten.

c) Bildung von Metallsulfiden aus Schwefelwasserstoff und Metalloxyden. In eine etwas weite, sogenannte Verbrennungsröhre, Fig. 224 (a. f. S.) (Röhre von schwer schmelzbarem Glas), bringt man kleine, wohl von einander gesonderte Häufchen folgender fein gepulverter Substanzen: Bleioxyd (gelb), Mennige (roth), Zinkoxyd (weiss), Arsenigsäure-Anhydrid (weiss). Letzteres darf nicht zu dicht am Ende der Röhre liegen und bildet das letzte Häufchen der Reihe.

Die Röhre wird beiderseits mit durchbohrten Korken geschlossen, von welchen der dem Arsenigsäure-Anhydrid zunächst befindliche eine enge Glasröhre trägt, während durch den anderen Kork mittelst Chlorcalcium wohlgetrocknetes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden kann. Zwei Gaslampen hält man bereit, um die Röhre an den betreffenden Stellen erhitzen zu können.

So weit ist der Apparat vorzurichten; zur Ausführung des Versuches selbst lässt man einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom in die Verbrennungsröhre eintreten und zündet (nachdem alle Luft ausgetrieben ist) das Gas am anderen Röhrenende an. Alsbald, schon in der Kälte, geht das Bleioxyd und die Mennige in schwarzes Bleisulfid über; durch vorsichtiges Anwärmen der Röhre an den Stellen, wo die Oxyde liegen, befördert man die Reaction und beobachtet, dass sich das Zinkoxyd scheinbar nicht ändert, das Arsenigsäure-Anhydrid (welches seiner Aehnlichkeit mit Metalloxyden wegen hier angeführt wird) sich

Fig. 224.



aber als gelbrothes Arsensulfür verflüchtigt und weiter fort an die kältere Röhrenwand als Sublimat anlegt. Gleichzeitig erlöscht auch die Flamme des brennenden Schwefelwasserstoffgases und es entwickeln sich dichte Wasserdampfwolken; auch an den kälteren Stellen im Inneren der Röhre zeigt sich ein Beschlag von Wassertröpfchen.

Die Oxyde sind daher — soweit die Farbenänderung erkennen liess — in Sulfide übergegangen, indem sich gleichzeitig ihr Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases zu Wasser vereinigte.

Um vom Geruch des unverbrannten oder brennenden Gases nicht belästigt zu werden, sind die S. 9 angeführten Vorkehrungen zu treffen.

d) Aus Schwefelwasserstoff und unlöslichen Hydroxyden. Diejenigen Metalle, deren Oxyde oder Hydroxyde in Wasser unlöslich sind, bilden meist auch unlösliche Sulfide.

So wird weisses, durch Fällung erhaltenes Bleihydroxyd beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser in unlösliches, schwarzes Bleisulfid übergeführt.

e) Bildung von Sulfiden und Hydrosulfiden aus Schwefelwasserstoff und löslichen Hydroxyden. In Wasser lösliche Hydroxyde erzeugen mit Schwefelwasserstoff fast stets auch lösliche Sulfide.

Man leitet Schwefelwasserstoffgas in langsamem Strome zu concentrirter Kali- oder Natronlauge, welche in einem hohen Cylinder enthalten ist, und beobachtet, dass das Gas momentan verschluckt wird und keine Blase — vorausgesetzt, dass das Gas luftfrei ist — bis zur Oberfläche der Flüssigkeit gelangt.

Würde das Einleiten des Gases bis zur vollständigen Sättigung der Lauge fortgesetzt, so enthielte die Flüssigkeit nicht Sulfid, sondern Hydrosulfid gelöst, welches durch Zusatz von ebenso viel Lauge, als zu seiner Darstellung verwendet worden war, in Sulfid verwandelt werden kann.

Hydrosulfide zeichnen sich vor den Sulfiden dadurch aus, dass ihre Lösung mit den neutralen Lösungen von schwefelsaurem Zink, Mangan- oder Eisenoxydul Schwefelmetalle niederschlagen, wobei gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, wie ein über die Flüssigkeit gehaltener, mit Bleilösung getränkter Papierstreifen zeigt. Sulfide liefern mit solchen neutralen, von überschüssiger Säure freien Salzlösungen keinen Schwefelwasserstoff.

f) Metallsulfide aus Schwefelwasserstoff und Salzlösungen. Aus den Lösungen vieler Schwermetallsalze scheidet Schwefelwasserstoff Schwefelmetall als Niederschlag aus; gleichzeitig wird jedoch die Säure des Salzes in die Flüssigkeit übergehen und das Schwefelmetall kann folglich nur dann niedergeschlagen werden, wenn es durch die fragliche Säure nicht zersetzt und gelöst wird, wenn es also in der sauren Flüssigkeit existiren kann.

Bei einer Reihe von Salzen ist dies nicht der Fall, es werden nur dann Schwefelmetalle aus ihnen gefällt, wenn man durch Zusatz von überschüssiger löslicher Basis (Kali- oder Natronlauge oder Ammoniaklösung etc.) die Säure, welche im Begriffe steht, sich abzuscheiden, sofort wieder in neutrales Salz überführt und also ihrer zersetzenden Wirkung auf das entstehende Schwefelmetall hierdurch vorbeugt.

Die Salze des Chroms und des Aluminiums werden bei einer solchen Behandlung zwar auch zerlegt, die Niederschläge sind aber keine Schwefelmetalle, sondern Hydroxyde.

Die Salze der Alkali-Erdmetalle sowie die der Alkalimetalle werden durch Schwefelwasserstoff unter keiner Bedingung gefällt, die Hydroxyde der genannten Metallgruppen dagegen in Sulfide resp. Hydrosulfide verwandelt (s. oben).

Alles soeben Gesagte lässt sich mit Hülfe des Apparates Fig. 225 (a. f. S.) demonstriren.

Schwefelwasserstoffgas wird durch ein System von 15 kleinen weithalsigen Pulvergläsern oder Fusscylindern geleitet, welche etwa 3 cm hoch mit den verdünnten Salzlösungen gefüllt, durch gut passende Kautschukstopfen verschlossen sind und in der gezeichneten Weise unter einander in Verbindung stehen. Elf dieser Gläschen sind mit genügend hohen Trichterröhrchen [1]) zu versehen, um späterhin Natronlauge oder Ammoniaklösung eingiessen zu können.

Damit der Versuch rasch beendet ist, darf die Quantität der Salzlösungen nur klein sein. Die Gläschen enthalten der Reihe nach:

Fig. 225.

Cu Sb Sn Sn Fe Fe Zn Mn Co Cr Al Ca K Ca $(OH)_2$ K OH

1. Schwefelsaures Kupfer. 2. Antimontrichlorid [2]). 3. Zinnchlorür. 4. Zinnchlorid (resp. Zinnchlorid-Ammoniumchlorid). 5. Eisenchlorid [3]). 6. Schwefelsaures Eisenoxydul (frisch bereitet oder Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammonium), mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. 7. Schwefelsaures Zink, ebenfalls angesäuert. 8. Manganchlorür oder -sulfat, gleichfalls angesäuert. 9. Salpetersaures Kobaltoxydul, schwach angesäuert. 10. Chromchlorid oder -sulfat. 11. Aluminiumchlorid (eisenfrei; oder Alaunlösung). 12. Chlorcalcium. 13. Chlorkalium. 14. Kalkmilch (frisch angerührt). 15. Kali- oder Natronlauge.

Sobald Schwefelwasserstoffgas in den Apparat gelangt, entstehen in 1, 2, 3 und 4 die betreffenden Niederschläge; in 5 wird die braungelbe

[1]) Damit kein Uebersteigen der Flüssigkeiten durch die Trichter erfolgt, muss jede Trichterröhre des Apparates etwas grösser sein, als die Summe der Höhen sämmtlicher, weiter stromab gelegener Flüssigkeitssäulen. — [2]) Die Aehnlichkeit des Antimons mit den Metallen veranlasst, seine Lösung hier den Metallsalzen an die Seite zu stellen. — [3]) Die Schwefelausscheidung in dieser Lösung erlaubt, auf die schon oben besprochene Reductionswirkung des Schwefelwasserstoffs hinzuweisen.

Flüssigkeit grünlich und in Folge der Schwefelausscheidung trübe. Man lässt den Gasstrom nun so lange gehen, bis schliesslich die Gasblasen nicht mehr absorbirt werden und auch durch die Flüssigkeit des letzten Glases treten, und giesst dann durch die Trichterröhrchen der Gläser 5 bis 11 incl. ein wenig Natronlauge oder besser Ammoniak.

In 5 und 6 entsteht schwarzer Niederschlag von Eisensulfür, in 7 weisser Niederschlag von Schwefelzink; in 8 fällt fleischrothes Schwefelmangan, in 9 schwarzes Kobaltsulfür, in 10 grünes Chromhydroxyd, in 11 weisses Aluminiumhydroxyd zu Boden. Den Inhalt der Gläser 12 und 13 theilt man jeden in zwei Theile und fügt zu dem einen Theil Ammoniak: die Flüssigkeiten bleiben klar (vorausgesetzt, dass das Ammoniak kohlensäurefrei war).

Die Flüssigkeiten der Gläser 14 und 15 sind ebenfalls in zwei Theile zu theilen; je einer derselben ist dann mit Ammoniak oder Natronlauge zu versetzen, wobei keine Veränderung eintritt; dass jedoch in 14 und 15 lösliche Sulfide gebildet worden sind, in 12 und 13 aber nicht, kann dadurch gezeigt werden, dass beim Eingiessen von Eisenchloridlösung zu den nicht mit Ammoniak versetzten Flüssigkeitstheilen aus 12 und 13 keine Fällung eintritt, während in den reservirten Hälften von 14 und 15 sofort schwarze Niederschläge von Eisensulfür entstehen.

Der Einwand, dass in den beiden letzten Gläsern Schwefelwasserstoffgas und Metallhydroxyd vielleicht unverbunden neben einander in der Flüssigkeit gelöst sein könnten, ist dadurch zurückzuweisen, dass man hervorhebt, wie selbst nach dem Austreiben des in Wasser gelösten Schwefelwasserstoffgases durch Erhitzen des Inhaltes von 14 und 15 dennoch die Fällung von schwarzem Schwefeleisen eintreten würde.

g) Fällung von Sulfiden der Schwermetalle durch Sulfide der Alkalimetalle. Um die durch Säuren zersetzbaren Sulfide aus den Salzlösungen niederzuschlagen, bedient man sich in der Regel eines bereits fertig gebildeten, in Wasser löslichen Schwefelmetalles, wie Natrium-, Kalium-, Ammoniumsulfid etc. Mit den Lösungen von Eisenchlorür, Manganchlorür etc. entstehen die oben beobachteten Niederschläge.

h) Sulfosalze. Die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Sulfide einiger Metalle oder metallähnlicher Elemente (Antimon, Arsen) lösen sich in den in Wasser löslichen Sulfiden auf und bilden mit diesen krystallisirbare Verbindungen, sogenannte Sulfosalze.

Zinnsulfür, Zinnsulfid, Antimon- und Arsensulfür und -sulfid lösen sich leicht in Schwefelkalium oder Schwefelammonium. Gold- und Platinsulfür nur schwierig. Durch Säuren, z. B. verdünnte Schwefelsäure, werden die Sulfosalze zersetzt, indem sich Zinn-, Antimon- etc. sulfür ausscheidet, Schwefelwasserstoffgas entwickelt und das schwefelsaure Salz des ursprünglich als lösliches Sulfid vorhandenen Metalles (K, Na etc.) in Lösung bleibt.

Durch Zusammenschmelzen vieler Metallsulfide oder Metalloxyde mit Schwefel und kohlensaurem Kalium oder Natrium entstehen gleichfalls

Sulfosalze, d. h. Doppelverbindungen von Schwefelkalium resp. -natrium mit den Sulfiden vieler anderen Metalle. Die Darstellung dieser Schwefelsalze ist für Vorlesungszwecke zu zeitraubend.

6. Eigenschaften der Metallsulfide.

a) Metallsulfide und Säuren. Die durch Säuren zersetzbaren Schwefelmetalle liefern bei dieser Zersetzung Schwefelwasserstoffgas. Hierauf beruht die Darstellung dieses Gases aus Schwefeleisen und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Kobalt- und Nickelsulfid werden zwar aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, die durch Schwefelammonium präcipitirten Schwefelverbindungen dieser Metalle lösen sich jedoch nicht mehr in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Der Beweis kann mit den bei obigem Versuch erhaltenen Niederschlägen geführt werden. Die Schwefelmetalle in 5, 6, 7 und 8 lösen sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, der Niederschlag in 9 bleibt unverändert.

Durch rauchende Salpetersäure werden die Schwefelmetalle oxydirt, indem sich Schwefelsäure bildet und das Metall je nach seiner Natur als unlösliches Oxyd (so bei Zinnsulfid), als unlösliches Salz (bei Bleisulfid) zurückbleibt oder als lösliches Salz von dem Wasser der Säure aufgenommen wird (Kupfersulfid).

Königswasser verhält sich in vielen Fällen ähnlich der Salpetersäure.

b) Metallsulfide und Wasserstoff. Viele Schwefelmetalle werden in der Glühhitze von Wasserstoffgas zerlegt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Entweder hinterbleibt Metall (bei Schwefelsilber, Zinnober z. B.) oder ein niederes Sulfür (bei Kupfersulfid). Die Ausführung der betreffenden Versuche siehe bei Bildungsweise des Schwefelwasserstoffes, S. 325, b).

c) Metallsulfide und Sauerstoff. Bei Luftzutritt erhitzt nehmen die Schwefelmetalle Sauerstoff auf, und je nach der Natur des Metalles und der herrschenden Temperatur entsteht ein schwefelsaures Salz oder es hinterbleibt Oxyd resp. Metall, während Schwefligsäure-Anhydrid sich verflüchtigt. Die Sulfide edler Metalle hinterlassen unoxydirtes Metall.

Bei fein zertheilten oder in Wasser löslichen Schwefelmetallen findet die Oxydation auch schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft statt. In diesem Falle bildet sich meist unterschwefligsaures Salz. Die Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelammonium oxydiren sich in dieser Weise schon bei kurzem Stehen an der Luft und der gleichzeitig ausgeschiedene Schwefel löst sich in noch vorhandenem Sulfid auf und verursacht so in Folge der Bildung höherer Sulfide das Gelbwerden der Flüssigkeit.

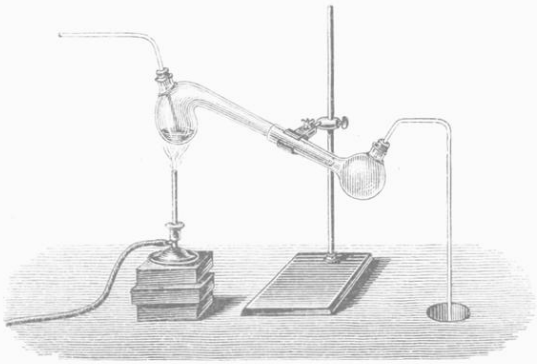
α) Die Oxydation der als Mineralien in der Natur vorkommenden Sulfide durch Erhitzen bei Luftzutritt, das Rösten, ist eine der wichtigsten Operationen in den Hüttenwerken. Im Kleinen kann man das Rösten des Schwefelbleies z. B. leicht dadurch zeigen, dass man durch Fällung dargestelltes Schwefelblei oder fein gepulverten Bleiglanz in einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase zum Glühen erhitzt und einen langsamen Strom von getrockneter Luft oder besser von getrocknetem Sauerstoffgas durch die Röhre leitet.

Das Auftreten von Schwefligsäure-Anhydrid lässt sich durch Lackmuspapier am offenen Ende der Kugelröhre erkennen, während man auch die Bildung von gelbem Bleioxyd und weissem Bleisulfat an der Farbenänderung des geschmolzenen Kugelinhaltes beobachten kann. Bleiglanz erglüht weniger heftig im Sauerstoffstrome als durch Fällung erhaltenes Sulfid und liefert vorzugsweise Bleisulfat.

β) Dass die Sulfide edler Metalle kein Oxyd, sondern Metall beim Rösten hinterlassen, lässt sich in folgender Weise experimentell darthun.

In einer kleinen, mit tubulirter Vorlage versehenen Retorte, Fig. 226, wird fein gepulverter Zinnober durch eine nicht rauchende Gaslampe ohne

Fig. 226.

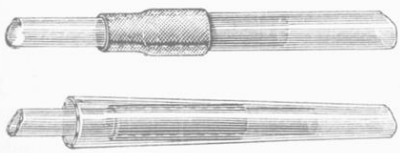


Drahtnetz vorsichtig erhitzt, während ein langsamer Strom von getrocknetem Sauerstoffgas (dieses wirkt rascher als Luft) durch den Tubus der Retorte bis dicht auf den Zinnober geleitet wird. Letzterer entzündet sich und sein Schwefel verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid, welches beim Austritt aus dem Apparat durch einen Streifen blauen Lackmuspapiers zu charakterisiren ist. Das Quecksilber oxydirt sich dagegen fast gar nicht, sondern verdampft als Metall und verdichtet sich grösstentheils im Retortenhalse zu kleinen Kügelchen, welche anfangs als grauer Beschlag[1]) erscheinen, später aber zusammenfliessen und in die Vorlage herabrinnen. Hat man, wie erwähnt, das Auf-

[1]) Der mit Hülfe einer Lupe leicht als aus lauter Metallkügelchen bestehend erkannt werden kann.

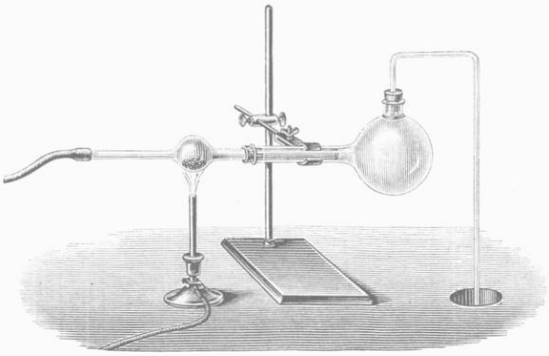
treten von Schwefligsäure-Anhydrid durch den Lackmusstreifen charakterisirt, so dürfte es angezeigt sein, speciell der schädlichen Quecksilberdämpfe wegen, die aus der Vorlage austretenden Gase und Dämpfe durch eine Glasröhre in den Abzug oder in ein mit Wasser gefülltes Gefäss zu leiten; in letzterem Falle muss der Retortenhals luftdicht in die Vorlage eingepasst sein, etwa durch Ueberstreifen eines weiten, kurzen Kautschukschlauches, Fig. 227.

Fig. 227.



Beim Erhitzen einer mit trockener Substanz gefüllten Retorte muss stets sehr langsam angewärmt werden, wobei der Gasflamme durch Zudrehen der Luftöffnung eine schwach leuchtende Spitze zu ertheilen ist. Da nichtsdestoweniger die Retorten mitunter springen, so halte man eine zweite, in die Vorlage passende, zur Reserve bereit. Mehr Sicherheit gegen das Zerspringen bietet eine schwer schmelzbare

Fig. 228.



Kugelröhre mit recht grosser Kugel; sie ist an Stelle der Retorte in den Hals der Vorlage einzuschieben, Fig. 228.

Durch Fällung dargestelltes und getrocknetes Schwefelsilber erglüht lebhaft beim Erhitzen in einer von Sauerstoffgas durchströmten Kugelröhre, wobei Schwefligsäure-Anhydrid entweicht (kenntlich durch die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier intensiv zu röthen) und weisses, schwammartiges Silber zurückbleibt, welches beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt.

d) Metallsulfide und manche Oxydationsmittel in der Glühhitze. Werden Schwefelmetalle als feines, trockenes Pulver in geschmolzenen und stark erhitzten Salpeter oder schmelzendes chlorsaures Kalium gestreut, so erfolgt die Oxydation oft mit grosser Heftigkeit und es wird stets aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt, welche

mit dem Kalium schwefelsaures Salz bildet. Die Reaction ist häufig (beim Schwefelantimon, Schwefelarsen z. B.) mit lebhaftem Erglühen oder Verpuffen begleitet und lässt sich leicht in der Weise ausführen, dass man Salpeter oder chlorsaures Kalium in einem trockenen, mit der Zange gehaltenen Reagenzrohr über die Schmelztemperatur erhitzt und mit Hülfe eines Kartenblattes trockenes, gepulvertes Schwefelantimon oder -arsen einstreut.

Schwefelkalium verursacht, wenn es mit Salpeter gemengt erhitzt wird, schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur eine so heftige Explosion, dass selbst bei ganz geringer Quantität jener Mischung und beim Erhitzen im offenen Eisenlöffel ein betäubender Knall entsteht.

Zur Herstellung eines solchen „Knallpulvers“ bedarf man kein fertiges Schwefelkalium, sondern benutzt eine frisch bereitete Mischung von 1 Thl. vollkommen trockenem, kohlensaurem Kalium, 1 Thl. Schwefelblumen und 3 Thln. fein gepulvertem Kalisalpeter. Die abgewogenen Substanzen werden innig gemengt und in wohl verschlossenem Glase zum Gebrauch aufbewahrt. Das Erhitzen lässt sich am besten in einem eisernen Löffel ausführen, dessen Stiel durch einen angebundenen Holzstab auf etwa 0,5 m Länge gebracht wurde.

Eine Messerspitze des frisch bereiteten Knallpulvers wird nun in dem Löffel über der Gasflamme anfangs gelinde erwärmt, damit die Schwefelleberbildung vor sich gehen kann, dann aber plötzlich stärker erhitzt. Bei der Verpuffung fliegen mitunter Theile der erglühenden Masse weit umher, besonders wenn das Gemenge nicht vollkommen wasserfrei war.

e) Metallsulfide und die Haloide. Die meisten Metallsulfide werden durch Chlor, Brom oder Jod bei höherer Temperatur zerlegt; es entstehen Haloidmetalle und bei Ueberschuss der Haloide verbindet sich auch der Schwefel mit letzteren.

α) Schwefeleisen im Chlorstrome. Chlorgas wird durch eine recht weite, zweikugelige Röhre von schwer schmelzbarem Glase geleitet, in deren erster Kugel sich etwas gepulvertes Schwefeleisen befindet. Das andere Ende der Röhre führt den Gasstrom in eine Vorlage, analog der Fig. 224, und von da dem Abzug zu. Das Schwefeleisen wird nun durch eine kräftige Flamme zum Glühen erhitzt, wobei alsbald Schwefelblumen sublimiren und zum Theil in Chlorschwefel verwandelt werden, welcher sich in der Vorlage ansammelt. Das entstehende Eisenchlorid ist weniger flüchtig und gelangt nur theilweise bis in die zweite Kugel. Der braunrothe Dampf verdichtet sich hier zu kleinen, schwarzgrau metallglänzenden Kryställchen, welche sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösen. Oft sieht man innerhalb der ersten Kugel bei Wegnahme der Gaslampe eine langgestreckte gelbe Flamme, die aber zu lichtschwach ist, um auf weitere Entfernung beobachtet werden zu können.

Wird der Versuch etwas lange fortgesetzt, so kann leicht ein Verstopfen der Kugelröhre durch die Sublimationsproducte eintreten, was Uebersteigen der Säure im Chlorentwickelungskolben durch das Trichterrohr desselben zur Folge hat. Man unterbreche daher rechtzeitig den Versuch; übrigens lässt sich derselbe auch sehr gut mit einer weiten Verbrennungsröhre anstellen, welche von Chlor durchströmt und im Lampenofen zum starken Glühen erhitzt wird. Ueber dem kleinkörnigen Schwefeleisen muss ein freier Canal durch Aufklopfen der Röhre hergestellt worden sein, um den Gasen den Durchgang zu gestatten.

β) Chlorwasser oxydirt viele Schwefelmetalle und bildet Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, welche oft mit dem Metall zu Salzen zusammentreten.

Schwarzes, durch Fällung gewonnenes Schwefelblei wird beim Uebergiessen mit starkem Chlorwasser weiss, indem schwefelsaures Blei (und Chlorblei) gebildet wird.

Schwefelkaliumlösung, im Kölbchen oder Reagenzröhrchen mit viel starkem Chlorwasser gekocht, giebt eine Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels mit Chlorbaryum die Reaction auf Schwefelsäure zeigt.

Wird nur wenig Chlorwasser zugefügt, so scheidet sich ein Theil des Schwefels ab, welcher sich beim Erwärmen der noch Alkalimonosulfid enthaltenden Flüssigkeit in dieser auflöst und sie in Folge der Bildung von Polysulfiden gelb färbt (siehe unten).

f) Lösliche Metallsulfide und Nitroprussidnatrium. Da Nitroprussidnatrium ein wichtiges Reagenz auf lösliche Schwefelmetalle ist, so wird man trotz seines organischen Charakters vielleicht auch an dieser Stelle die Reaction zu zeigen für gut finden.

In ein mit destillirtem Wasser gefülltes, grosses Becherglas giesst man einige Tropfen einer Schwefelkalium, -natrium oder -ammoniumlösung und dann ganz wenig gelöstes Nitroprussidnatrium. Es erfolgt eine tief blauviolette Färbung der ganzen Flüssigkeit.

g) Addition von Schwefel zu Metallsulfiden. Die Sulfide der Alkalimetalle nehmen, wenn ihre Lösung mit Schwefel gekocht oder digerirt wird, noch sehr viel des letzteren auf und gehen schliesslich in Pentasulfide über.

α) Man erwärmt z. B. die Lösung von (farblosem) Kalium-, Natrium- oder Ammoniummonosulfid in einem Glaskolben einige Augenblicke mit Schwefelblumen und filtrirt die Flüssigkeit; sie besitzt eine dunkelgelbe Farbe.

β) Wird wenig Chlorwasser zu der ungefärbten Lösung von Einfachschwefelkalium etc. gefügt, so entsteht gleichfalls Fünffachschwefelmetall neben Chlormetall: $5\,K_2S + 8\,Cl = 8\,KCl + K_2S_5$. Zuerst findet Schwefelausscheidung statt, beim Erwärmen erhält man eine klare, tiefgelbe Flüssigkeit.

Die Polysulfide zeichnen sich vor den Einfachschwefelmetallen durch die gelbe Farbe ihrer Lösung aus und ferner dadurch, dass Säuren (verdünnte Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure etc.) aus Polysulfidlösungen Schwefelmilch abscheiden unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, während Monosulfide bei gleicher Behandlung nur diese Gasentwickelung zeigen, ohne dass auch Schwefel niedergeschlagen wird.

Da selbst frisch bereitete, jedenfalls aber länger aufbewahrte Lösung von Kalium- oder Ammoniummonosulfid mit Säuren Schwefel ausscheidet in Folge eines Gehaltes an Polysulfid, so empfiehlt es sich, solche mehr oder weniger gelb gewordene Lösungen einige Stunden [1]) mit blanken Kupferdrehspähnen zu digeriren, wodurch der additionelle Schwefel gebunden und die Flüssigkeit farblos wird. Ist die Lösung des Schwefelmetalls schon so lange der Luft ausgesetzt gewesen, dass sie grössere Mengen von Thiosulfat enthält, so nützt die Digestion mit Kupfer nur wenig und die Schwefelabscheidung bei Säurezusatz ist dann eine Folge der Zersetzung des Thiosulfats.

§. 10.

Wasserstoffsupersulfid, H_2S_2.

1. Darstellung.

Man bedarf einer concentrirten, Mehrfachschwefelmetall enthaltenden Flüssigkeit, welche sehr gut auf folgende Weise erhalten werden kann.

80 g trockener, gelöschter Kalk werden mit 80 g Schwefelblumen und 1300 ccm destillirtem Wasser unter öfterem Umrühren eine Stunde lang in einer Porcellanschale gekocht. Die braungelbe Flüssigkeit lässt man durch Absetzen klar werden und giesst sie soviel als möglich vom unlöslichen Niederschlag ab in ein Messgefäss.

2 Vol. concentrirte rohe Salzsäure werden mit 1 Vol. Wasser vermischt und von der so verdünnten Säure ein Volumen, welches halb so gross ist als die gewonnene Schwefelcalciumlösung, in einen grossen Scheidetrichter gegossen, worauf man dann die gelbe Flüssigkeit auf einmal unter Umrühren dazu giesst. Nach fünf Minuten hat sich das meiste Wasserstoffsupersulfid als gelbes Oel am Boden des Trichters gesammelt und kann vorsichtig abgelassen werden. Die so erhaltene Quantität reicht vollständig aus, um in einer Röhre von den unten angegebenen Dimensionen eine reichliche Menge flüssigen Schwefelwasserstoffs gewinnen zu lassen.

In einem Glasrohr gleichzeitig mit trockenem Chlorcalcium eingeschmolzen, hält sich das Supersulfid unverändert, dagegen kann die

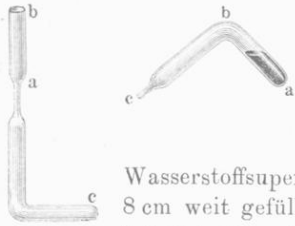
[1]) Bei allzu langem Verweilen des Kupfers in der Flüssigkeit löst diese etwas Schwefelkupfer, wodurch die Reactionen unrein ausfallen.

allmälige Zersetzung des feuchten Wasserstoffsupersulfids in einer zugeschmolzenen Röhre zur Darstellung flüssigen Schwefelwasserstoffs benutzt werden.

2. Selbstzersetzung des Wasserstoffhypersulfids; Bildung von flüssigem Schwefelwasserstoff.

Zu diesem Zwecke muss eine Woche, ehe das Präparat vorgezeigt werden soll, möglichst reines, aber nicht vollkommen trockenes Wasserstoffsupersulfid dargestellt werden. Ein starkes, knieförmig gebogenes Glasrohr von 1,5 bis 2 cm Weite und 35 cm Totallänge, dessen eines Ende gut und gleichmässig dick in der Wandstärke zugeschmolzen ist, wird andererseits trichterartig (aber nicht zu eng) ausgezogen, wie Fig. 229 zeigt. Es ist darauf zu achten, dass der conische Theil zunächst dem Knie starke Glaswand behält und nicht durch die Verjüngung auch bedeutend dünner wird. Durch den Trichter *a b* giesst man so viel Wasserstoffsupersulfid in die Röhre, dass diese etwa 6 bis 8 cm weit gefüllt ist, und kühlt den geschlossenen Schenkel gut ab, während man den Trichter abschmilzt. Der so gefüllte Apparat wird nun einige Tage lang, mit einem Tuche bedeckt, an einem sicheren Platze ruhig stehen gelassen.

Fig. 229.



Allmälig zersetzt sich das Wasserstoffsupersulfid, wird teigig und es scheiden sich Schwefelkrystalle ab; nach vier bis sechs Tagen ist dieser Process in der Regel beendigt. So oft man nun das andere Ende (*c*) in eine Kältemischung von gestossenem Eis und Kochsalz taucht, so verdichtet sich der unter starkem Druck stehende Schwefelwasserstoff in dem abgekühlten Schenkel zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit.

Wenn auch gute Glasröhren einen enormen Druck auszuhalten vermögen, so gebietet doch die Klugheit, bei der Handhabung der gefüllten Röhre mit der nöthigen Vorsicht zu Werke zu gehen. Man hüte sich, die Röhre an harte Gegenstände fest anzustossen und umwickele beim Einbringen in die Kältemischung den nicht eingetauchten Theil mit einem starken Tuche. In Folge des Temperaturwechsels soll es sich manchmal ereignen, dass die unter starkem Druck stehende Röhre springt und dabei mit grosser Gewalt zerschmettert wird. Keinenfalls sollte die Röhre unter den Zuhörern herumgegeben werden.

§. 11.

Schwefelchlorür, S_2Cl_2.

Diese Verbindung wird erhalten durch Ueberleiten von getrocknetem Chlorgas über erhitzten, überschüssigen Schwefel.

Fig. 230 zeigt die Anordnung des zu verwendenden Apparates. Im Kolben *A* wird ein langsamer Chlorstrom entwickelt, welcher zunächst

Fig. 230.

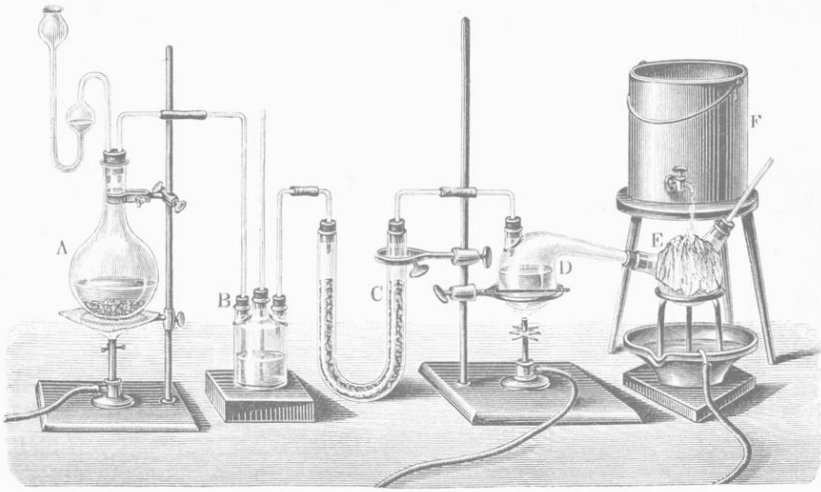
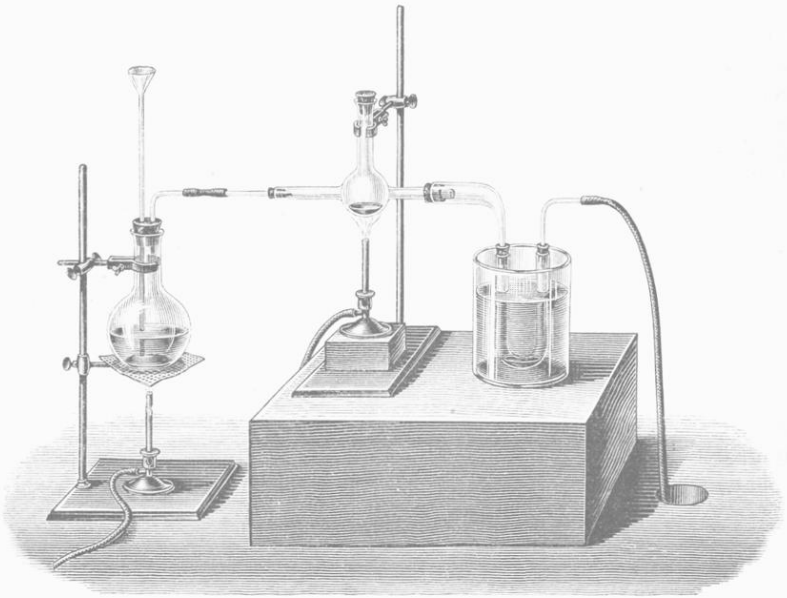


Fig. 231.

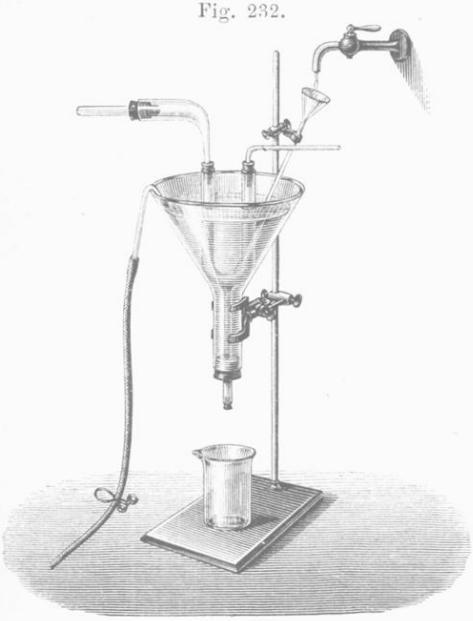


die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche *B* und dann die etwas lange Chlorcalciumröhre zu passiren hat. In der kleinen Retorte *D* befinden

sich Schwefelblumen, welche durch die untergestellte Lampe stark erhitzt werden. Das Chlorgas muss bis dicht auf den Schwefel herabgeleitet werden. Das sich bildende Schwefelchlorür destillirt in die gut abgekühlte Vorlage *E* über, während das überschüssige Chlor durch eine Röhre, welche in dem Tubulus der Vorlage befestigt ist, dem Abzug zugeleitet wird.

Die Operation ist zu unterbrechen, ehe aller Schwefel verschwunden ist. Das Destillationsproduct bildet eine rauchende, rothgelbe Flüssigkeit, die aus Schwefelchlorür besteht, in welchem noch etwas freier Schwefel gelöst ist. Erst durch wiederholte Destillation könnte hieraus reines Schwefelchlorür gewonnen werden.

Fig. 232.



Will man nur die Bildung des Chlorschwefels zeigen, so bedarf es nicht des beschriebenen complicirten Apparates, wie solcher zur Darstellung etwas grösserer Mengen jenes Productes nöthig ist.

Es genügt dann eine etwas Schwefel enthaltende einfache, oder besser eine dreiarmige Kugelröhre, durch welche Chlorgas geleitet wird, Fig. 231 (a. v. S.). Die austretenden Dämpfe gelangen in eine durch Wasser abgekühlte U-Röhre, in welcher sich sehr bald dicke Tropfen einer bräunlichgelben, ölartigen Flüssigkeit, dem Chlorschwefel, verdichten.

Durch den verticalen Arm der dreiarmigen Kugelröhre können von Zeit zu Zeit neue Schwefelstückchen eingebracht werden. Der Apparat erlaubt somit auch einen continuirlichen Betrieb, wenn für Erneuerung des Kühlwassers und für Ablassung des Destillats Sorge getragen ist, wozu ich das in Fig. 232 dargestellte Arrangement vorschlagen möchte.

Selen.

§. 1.

Eigenschaften des Selens.

1. Verbrennung in der Luft.

Ein Stückchen Selen erhitzt man auf einem kleinen Porcellantiegeldeckel und entzündet es. Die Verbrennung erfolgt mit schön blauer Flamme.

2. Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure.

Fein gepulvertes Selen wird in einem Reagenzröhrchen mit rauchender Schwefelsäure übergossen und ziemlich stark erhitzt. Das Selen löst sich unter partieller Zersetzung der Schwefelsäure (es wird Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt) und man erhält eine grüne Flüssigkeit, welche beim langsamen Eingiessen in kaltes Wasser (Vorsicht wegen der eintretenden Erhitzung, welche Wegspritzen der Säure verursachen kann!) unter Abscheidung von rothem, pulverigem Selen entfärbt wird.

Das aus Lösungen gefällte und darum fein zertheilte Selen besitzt stets eine rothe Farbe, sintert aber beim Erhitzen unter der Flüssigkeit bis nahe auf 100° zu einem schwarzrothen Kuchen zusammen.

§. 2.

Selenigsäure-Anhydrid, SeO_2.

1. Darstellung.

Die Verbrennung eines erbsengrossen Stückchens Selen im Sauerstoff ist in der Kugelröhre, Fig. 231, oder in einer gewöhnlichen einkugeligen, recht weiten Röhre auszuführen, deren eines Ende mittelst Kork- oder Kautschukverschluss in eine wenigstens 10 cm Durchmesser besitzende Glaskugel reicht (s. Fig. 228, S. 350). Der andere Tubulus dieser Kugel ist gleichfalls mit Kork und nicht zu enger Glasröhre versehen, um der Luft etc. den Ausgang zu gestatten. Die Innenwand der grossen Kugel überzieht sich mit dem Verbrennungsproduct, welches

hierbei nicht, wie beim oben beschriebenen Apparat, grösstentheils vom Luftzug weggerissen wird. Ein Verstopfen der Austrittsröhre ist hier nicht zu befürchten. Auch wenn das Selen sich entzündet hat, setze man das Erhitzen der Kugel noch fort.

Um eine etwas grössere Menge Selenigsäure-Anhydrid zu gewinnen, wirft man von Zeit zu Zeit ein neues Selenstückchen durch den alsbald wieder zu verkorkenden verticalen Arm in die Kugelröhre, sobald das vorher eingebrachte völlig verbrannt ist.

2. Farbe des Dampfes.

Um die gelbgrüne Farbe des dampfförmigen Selenigsäure-Anhydrids zu zeigen, erhitzt man eine Messerspitze voll davon in einem trockenen Reagenzröhrchen und hält ein weisses Papierblatt hinter dasselbe. Im kälteren Theile des Röhrchens legen sich prächtig glänzende Krystallnadeln von Selenigsäure-Anhydrid an.

3. Reactionen der selenigen Säure und ihrer Salze.

Wässerige schweflige Säure (Zinnchlorür verhält sich ebenso) scheidet aus der Lösung der selenigen Säure oder eines ihrer Salze sofort, oder wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind, beim Erwärmen amorphes Selen als rothen Niederschlag aus.

Chlorbaryum giebt mit neutralen selenigsauren Salzen einen weissen, in Salz- oder Salpetersäure beim Erwärmen löslichen Niederschlag von selenigsaurem Baryum.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in der Lösung der selenigen Säure oder der mit Salzsäure versetzten Lösung ihrer Salze einen gelben, opalisirenden Niederschlag, welcher beim Erhitzen unter der Flüssigkeit etwas dunkler gelb wird und Schwefelselen, wohl in unreinem Zustande, enthält.

§. 3.

Selensäure, SeO_4H_2.

1. Bildung.

Selenigsäure-Anhydrid wird mit Chlorwasser übergossen, welches hierdurch alsbald Farbe und Geruch verliert; wurde so viel Chlorwasser zugefügt, dass dasselbe nach dem Umschütteln noch vorwaltet, so ist die Oxydation vollständig erfolgt. Durch Erhitzen treibt man das überschüssige Chlor aus und stellt mit der Flüssigkeit die nachfolgend erwähnten Reactionen der Selensäure an, um hierdurch den stattgehabten Uebergang zu charakterisiren.

2. Reactionen der Selensäure und ihrer Salze.

Die Säure sowie die Lösung ihrer Salze entwickelt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlor; war die Flüssigkeit durch Indigo vorher blau gefärbt, so bleicht sie sich beim Erhitzen. Da hierbei Reduction zu seleniger Säure eintritt, so schlägt wässerige schweflige Säure, wenn das Chlor zuvor durch Kochen verjagt ist, rothes Selen nieder.

Chlorbaryum erzeugt in der Lösung der Selensäure und ihrer Salze einen weissen Niederschlag von selensaurem Baryum, welcher in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist.

Flammenreaction des Selens und seiner Verbindungen. An einem Platindraht oder Asbestfaden bringt man etwas Selen oder Selenigsäure-Anhydrid in die Oxydationsflamme des Bunsen'schen Gasbrenners, welche hierdurch intensiv kornblumenblau gefärbt wird.

Nun vermindert man den Gas- und Luftzutritt der Gaslampe so, dass deren kleine Flamme gerade eine leuchtende Spitze zeigt, bringt nochmals etwas selenige Säure in die Flamme und hält gleichzeitig eine Porcellanschale dicht über dieselbe. Es entsteht ein ziegelrother Beschlag von reducirtem und sublimirtem Selen.

Phosphor.

§. 1.

Handhabung und Eigenschaften des gelben Phosphors.

1. Um das wachsartige Aussehen des gewöhnlichen Phosphors zeigen zu können, ist man oft genöthigt, die durch längeres Aufbewahren weiss oder bräunlich gewordenen Phosphorstangen umzuschmelzen. Sollten dieselben durch das Licht stark braunroth geworden sein, so ist es erforderlich, die Phosphorstücke zunächst in eine Schale mit heissem Wasser zu bringen, welchem man etwas mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumbichromatlösung zugefügt hat. Die geschmolzene Masse wird öfter mit einem Glasstabe umgerührt, bis der Phosphor in Folge der eintretenden gelinden Oxydation seine gelblichweisse Farbe wieder erlangt hat.

Das Formen der Phosphorstangen kann am bequemsten mit Hülfe der Wasserluftpumpe oder einer sonstigen Saugvorrichtung ausgeführt werden. Die je nach der Dicke der zu erzeugenden Stangen ver-

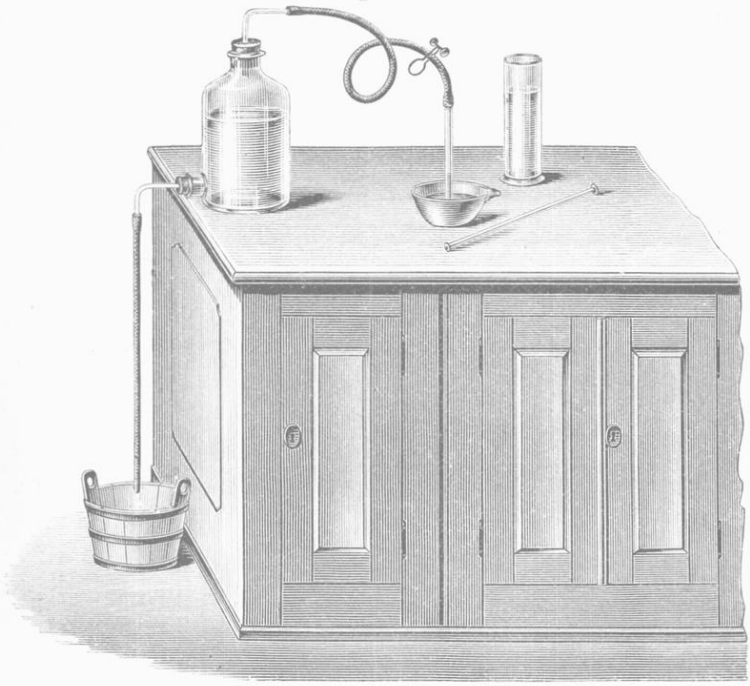
schieden weit zu wählende Glasröhre, Fig. 233, wird mit dem einen Ende in den unter heissem Wasser befindlichen flüssigen Phosphor getaucht, während man das andere Ende durch einen mit Quetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauch mit dem Saugapparat verbindet.

Durch momentanes Oeffnen des Quetschhahns lässt man eine beliebig hohe Säule des flüssigen Phosphors in die Röhre saugen, schliesst dann den Hahn wieder und taucht die Röhre in ein genügend hohes Gefäss mit kaltem Wasser.

Ist der Phosphor erstarrt, so wird der Kautschukschlauch abgenommen und die Phosphorstange mit Hülfe eines langen Glasstabes herausgestossen.

In dieser Weise kann man in kurzer Zeit eine ziemliche Quantität beliebig grosser Phosphorstangen herstellen.

Fig. 233.

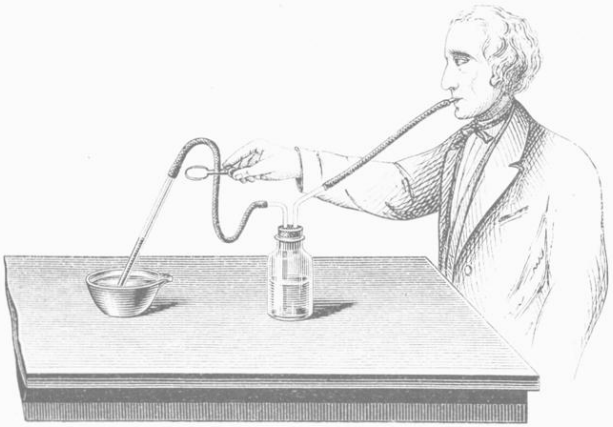


Im Falle keine Wasserluftpumpe zur Verfügung steht, kann man sich eines gewöhnlichen Aspirators oder auch wohl eines Kautschukbeutels bedienen. Das Saugen mit dem Munde darf in keinem Falle direct an der Röhre geschehen, jedenfalls schalte man eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche, Fig. 234, ein, welche den durch Zufall etwa zu hoch aufgesaugten Phosphor aufnehmen kann, ohne dass derselbe in den Mund gelangt.

Zu vielen mit Phosphor auszuführenden Experimenten bedarf man desselben in etwa erbsengrossen Stückchen. Da das Zerschneiden der Phosphorstangen stets eine unangenehme Arbeit ist, bei welcher der leichten Entzündlichkeit des Phosphors halber Vorsicht nicht dringend genug angerathen werden kann, so empfiehlt es sich, im Voraus eine grössere Menge solcher Stückchen in der Weise herzustellen, dass man mit einem kleinen Metalllöffelchen, dessen Höhlung die gewünschte Grösse besitzt, etwas unter heissem Wasser geschmolzenen Phosphor schöpft, doch so, dass noch eine dünne Wasserschicht obenauf schwimmt, und dann das Löffelchen sammt Inhalt in eine daneben stehende Porcellanschale mit kaltem Wasser umkehrt. Der ausfliessende Phosphortropfen erstarrt sofort und wird, im Falle er am Löffel hängen bleibt, mit einem Drahte losgestossen.

Auch so kann zweckmässig verfahren werden, dass man den Phosphor unter heissem Wasser schmilzt und eine federkielweite Glasröhre,

Fig. 234.



deren oberes Ende mit dem Zeigefinger verschlossen ist, in den flüssigen Phosphor taucht. Wird dann der Finger oben weggezogen, so steigt so viel Phosphor in die Röhre, als der Höhe der Flüssigkeit aussen entspricht.

Durch Vermindern der Phosphorschicht, weniger tiefes Eintauchen oder früheres Verschliessen der Röhre mit dem Finger, kann man Phosphorstückchen von beliebiger Grösse erzielen. Die oben mit dem Finger wiederum verschlossene Röhre wird dann herausgehoben und in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale getaucht. Mittelst eines Drahtes stösst man das Phosphorstückchen heraus.

Diese Operation liefert in wenigen Minuten so viel Phosphorstückchen, dass man für Jahre hinaus genügenden Vorrath besitzt.

Zerschneiden des Phosphors. Sollte man dennoch vorkommenden Falles genöthigt sein, Phosphorstücke zu zerschneiden, so ist dies, wenn möglich, unter Wasser in einer flachen Porcellanschale auszuführen. Mindestens fasse man den mit der Pincette aus dem Wasser genommenen Phosphor niemals unmittelbar mit den Fingern, sondern bedecke ihn zunächst mit einem nassen Lappen oder mehrfach zusammengelegtem nassem Filtrirpapier. Dann ist auch zu beachten, dass man beim Zerschneiden ausserhalb des Wassers mit dem Messer möglichst wenig Reibung verursacht, und die gewünschten kleineren Stückchen mehr absprengt, statt das Messer sägend hin und her zu ziehen. Stets ist bei Versuchen mit Phosphor eine mit Wasser gefüllte Porcellanschale bereit zu stellen, um eventuell den brennenden Phosphor in dieselbe tauchen zu können. Da beim Zerschneiden der Phosphorstangen oft Stückchen wegfliegen, so ist auch hierauf zu achten. Brennender Phosphor wird immer durch Aufgiessen von Wasser gelöscht, nicht durch Ueberdecken von Schalen etc., welche die Luft doch nicht genügend abhalten können.

Das Aufbewahren des Phosphors geschieht in fest stehenden Stöpselgläsern, welche so weit mit Wasser gefüllt sein müssen, dass der Phosphor aufs Vollständigste davon bedeckt ist. Wegen der Veränderung, welche der Phosphor am Lichte erfährt, sind die ihn enthaltenden Gläser in einem dunklen Schranke aufzustellen. Grössere Mengen von Phosphor bewahrt man unter Wasser in Krügen aus Steinzeug auf, welchen ein sicherer Ort im Keller anzuweisen ist.

Phosphorbrandwunden. Nicht bloss der leichten Entzündlichkeit, sondern auch seiner giftigen Wirkungen wegen ist der Phosphor zu fürchten, und es mag hier wohl am Platze sein, der zwar allbekannten Gefährlichkeit der Phosphorbrandwunden zu gedenken. Sobald ein noch so kleines Partikelchen brennenden Phosphors auf die Haut gelangt, so brennt es sich in einem Moment überraschend tief ein und erzeugt eine oft schwer heilende Wunde, welche nach der Verharschung mitunter [1]) noch lange Zeit eine tiefe bläuliche Narbe hinterlässt, und es vergeht kein Jahr, in welchem nicht Todesfälle in Folge von scheinbar ganz unbedeutenden Brandwunden zu registriren wären, die von abgesprungenen Phosphorköpfchen der gewöhnlichen Zündhölzer verursacht worden waren.

Durch rasches und sorgfältiges Auswaschen der verwundeten Stelle, sowie durch Beförderung des Blutens hat man die eingedrungenen Phosphortheilchen an der Verbreitung im Körper zu hindern.

Das Auswaschen der Brandwunde mit einer schwachen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (Eau de Javelle) ist ebenfalls sehr zu empfehlen, da alsdann der Schmerz, das Leuchten und Rauchen der verletzten Stelle bald aufhört. In Ermangelung jenes Präparates kann auch eine verdünnte Chlorkalklösung verwendet werden.

[1]) Ich erzähle aus eigener Erfahrung.

2. Entzündlichkeit des gelben Phosphors.

Die Entzündung des Phosphors durch Reibung, sowie das Leuchten desselben im Dunkeln sind Jedermann bekannte Erscheinungen, die keines besonderen Versuches bedürfen.

a) Ein Stückchen mit Fliesspapier abgetrockneten Phosphor kann man unter einer Glasglocke verbrennen (siehe den Versuch Seite 370, §. 3, 1. a), um das Verbrennungsproduct, Phosphorsäure-Anhydrid, zu zeigen.

b) Die Entzündungstemperatur des Phosphors liegt bei 60°, also wird er unter warmem Wasser, welches etwa diese Temperatur besitzt, zu verbrennen im Stande sein, wenn ihm der hierfür nöthige Sauerstoff zugeführt wird.

Der zu verwendende Apparat besteht in einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer, an dessen Gasausströmungsröhre mit Hülfe eines Kautschukschlauches eine nach abwärts führende Glasröhre angebracht ist. An das untere Ende derselben befestigt man ebenfalls durch Kautschukverbindung eine federkielweite Messingröhre, welche bis in den geschmolzenen Phosphor taucht, der sich unter heissem Wasser in einem engen, unten rund zugeblasenen Glascylinder befindet. Da letzterer in Folge der entstehenden localen Ueberhitzung bei der Ausführung des Versuches springen kann (wobei der brennende Phosphor herumgeschleudert würde), so empfiehlt es sich dringend, den unteren Theil des Cylinders in ein auf Drahtnetz stehendes und gleichfalls mit heissem Wasser gefülltes Becherglas zu tauchen. Fig. 235 (a. f. S.) zeigt die Anordnung dieses Versuches.

Die Messingröhre muss in den geschmolzenen Phosphor reichen, damit die Verbrennung desselben stattfinden kann. Man lässt die Sauerstoffgasblasen mit mässiger Geschwindigkeit durchschlagen, wobei eine sehr glänzende Lichterscheinung eintritt.

Nicht aller Phosphor verbrennt, sondern eine ziemliche Menge desselben verwandelt sich in einen braunrothen Körper, welcher wohl aus Phosphoroxyd, $P_4 O$, besteht.

Nach vollendeter Verbrennung reagirt das Wasser sauer, ein Beweis, dass eine Säure des Phosphors, Phosphorsäure, entstanden ist.

c) Selbstentzündung des Phosphors. Phosphor oxydirt sich auch bei niedriger Temperatur an der Luft, und die in Folge dessen frei werdende Wärme kann sich bis zur Selbstentzündung des übrigen Phosphors steigern.

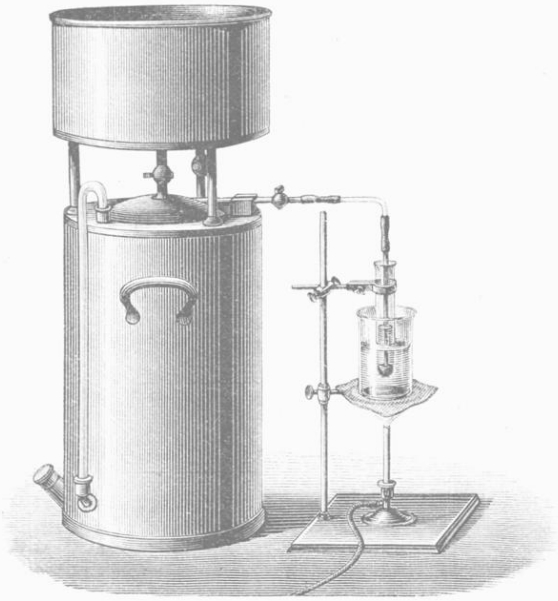
Um diese Erscheinung in kurzer Zeit herbeizuführen, sind zwei Wege anzuwenden; einmal kann man durch bedeutende Vergrösserung der Oberfläche des Phosphors eine energischere Oxydation veranlassen oder den Phosphor mit einer Substanz überdecken, welche ihm zwar den

zur Oxydation nöthigen Sauerstoff in Menge darbietet, andererseits als schlechter Wärmeleiter aber auch die entstehende Wärme zusammenhält.

α) Selbstentzündung des Phosphors in Folge sehr feiner Zertheilung. In einem ganz kleinen, wohl zu verkorkenden Fläschchen wird etwas Schwefelkohlenstoff mit Phosphor gesättigt. Da letzterer meist auch die amorphe Modification enthält, so löst er sich nicht völlig; die herumschwimmenden Flocken stören aber den gewünschten Erfolg in keiner Weise.

Der Feuergefährlichkeit halber bewahre man diese Lösung niemals auf, sondern bereite sie erst kurz vor der Verwendung und gebrauche

Fig. 235.



auch dann noch die gehörige Vorsicht. In Folge der Dampfspannung des Schwefelkohlenstoffs kann der Stopfen weggetrieben werden und das Gefäss umfallen, wobei die ausfliessende Phosphorlösung leicht in Brand gerathen und Schaden verursachen dürfte. Es ist daher rathsam, das Fläschchen in einen zu bedeckenden Topf zu stellen.

Zur Ausführung des Versuches hält man ein Blatt gewöhnlichen Filtrirpapiers über eine Porcellanschale und giesst einige Tropfen der sofort wieder zu verkorkenden Phosphorlösung auf das Papier. Letzteres darf nicht glänzend nass erscheinen, sonst wurde zu viel der Lösung aufgeschüttet, und es dauert länger, bis die Entzündung eintritt. Das Papier fasst man mit einer Zange oder hängt es an einen Haken, bis es sich

entflammt. Durch Hin- und Herbewegen des Papiers oder vorsichtiges Daraufblasen lässt sich die Entzündung beschleunigen.

β) Selbstentzündung des Phosphors beim Bestreuen mit Kohlenpulver. Ein erbsengrosses Phosphorstückchen wird mit Fliesspapier sehr gut abgetrocknet, auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrirpapier gelegt und mit feinem Holzkohlenpulver bestreut.

Nach kurzer Zeit schmilzt der Phosphor und entzündet sich von selbst.

d) Phosphor als Reductionsmittel. Wird ein Stück Phosphor in heisse Kupfersulfatlösung gebracht, so überzieht es sich nach einer Minute theils mit rothem Kupferüberzug, theils mit schwärzlichem, metallglänzendem Phosphorkupfer.

In Silbernitratlösung scheidet sich sofort auf dem hineingeworfenen Phosphor schwarzes Phosphorsilber ab.

In concentrirter, kalter Goldchloridlösung hüllt sich reiner Phosphor in einigen Minuten in eine Decke von metallglänzendem, reinem Gold; nach einigen Tagen ist der Ueberzug oft liniendick geworden und man kann dann, nachdem ein Loch hineingestochen wurde, den Phosphor unter heissem Wasser herausschmelzen.

Da die erwähnten Reactionen auf weitere Entfernung hin kaum zu beobachten sein dürften, so empfehle ich, zu Vorlesungsversuchen die Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff als Reductionsmittel zu verwenden.

Silbernitratlösung, welche mit wenigen Tropfen dieser Lösung geschüttelt wird, scheidet augenblicklich ein Gemenge von metallischem Silber in weissen Schüppchen und schwarzem Phosphorsilber aus. Heisse Kupfersulfatlösung giebt mit Phosphorlösung einen schwarzen, glänzenden Niederschlag von Phosphorkupfer.

e) Nachweis des Phosphors bei Vergiftungsfällen etc.

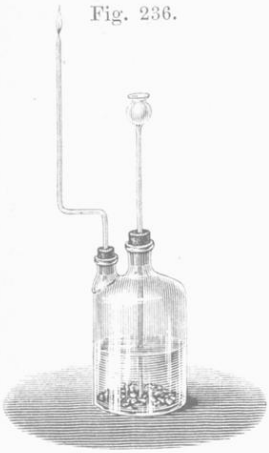
α) Phosphor und Silberlösung. In einen $^1/_2$ Liter fassenden Kolben wirft man ein gewöhnliches Phosphorzündhölzchen und giesst etwas heisses Wasser darauf, damit die den Phosphor einhüllende Gummischicht aufweicht. Ist dies geschehen, so wird nach dem Ausgiessen des Wassers ein in Silbernitratlösung eingetauchter Fliesspapierfidibus in den Kolben gehängt und mittelst eines Korkstopfens festgeklemmt.

Nach ganz kurzer Zeit, einer halben Minute etwa, bräunt sich das Papier in Folge der Ausscheidung von metallisch glänzendem Phosphorsilber, und erscheint nach zwei Minuten schon fast schwarz.

β) Phosphor bewirkt grüne Flammenfärbung. Am bequemsten und zweckmässigsten bedient man sich eines Wasserstoffgasentwickelungsapparates, Fig. 236 (a. f. S.), welcher mit einer recht weiten Trichterröhre versehen ist. Auf die unterhalb des Stopfens schief abgeschnittene Ausströmungsröhre setzt man eine Platinspitze, oder verbindet

sie durch einen Kautschukschlauch mit einer engen Messingröhre, welche als Brenner dient, weil sonst die Wasserstoffflamme durch die Glasbestandtheile gelb gefärbt würde. Wenn alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet man das ausströmende Gas, welches mit fast unsichtbarer, bläulicher Flamme brennen muss. Unterdessen ist in einem Porcellanschälchen ein Phosphorzündholzköpfchen, welches so klein sein muss, dass es leicht durch die Trichterröhre des Apparates herabfallen kann, mit etwas heissem Wasser aufzuweichen und wird dann sammt letzterem durch die Trichterröhre in die Gasentwickelungsflasche hineingespült. Nach wenigen Augenblicken erscheint im Inneren der Wasserstoffflamme ein auch bei hellem Tage sichtbarer, grüner Lichtkegel.

Fig. 236.



Bei einem grösseren Auditorium dürfte freilich die Erscheinung von den entfernt Sitzenden kaum wahrgenommen werden, wenn nicht durch theilweises Schliessen der Fensterläden das allzu helle Tageslicht abgehalten wird. Lässt sich das nicht gut bewerkstelligen, so empfehle ich, auf folgende Weise den Versuch in grösserem Maassstabe anzustellen, wobei die Flammenreaction viel intensiver wird.

Zu diesem Zwecke lässt man Wasserstoffgas aus einem Kipp'schen Apparate durch die Kugelröhre Fig. 231, S. 355, strömen und entzündet es an der mit Messing- oder Platinspitze versehenen, nach aufwärts gebogenen Röhre.

Die Flamme muss ganz lichtschwach erscheinen; alsdann löscht man sie durch momentanes Zudrücken einer Kautschukverbindung aus [1]) und wirft ein ganz kleines, abgetrocknetes Phosphorstückchen in die Kugelröhre, deren Kork alsbald wieder aufzusetzen ist.

In der einige Augenblicke später wieder angezündeten Wasserstoffflamme zeigt sich ein prächtig grüner Kegel, welcher noch an Intensität zunimmt, wenn man den Phosphor ganz schwach erwärmt. Wird sein Dampf bei zu starkem Erhitzen in grösserer Menge vom Gasstrome mit fortgerissen, so zeigt sich kein grüner Kegel mehr, sondern die ganze Flamme strahlt in hellem, weissem Lichte.

Im verfinsterten Zimmer lässt sich gelegentlich dieses Versuches die kalte Phosphorescenzflamme des Phosphordampfes sehr schön zeigen.

Man stellt eine grosse Wasserstoffflamme mit hellem, grünem Kegel, wie angegeben, her und drückt einen Augenblick lang den das Wasserstoffgas zuführenden Schlauch zu. Hierbei erlöscht die Wasserstoff-

[1]) Das Ausblasen einer Wasserstoffflamme gelingt bekanntlich nicht so leicht.

flamme, der grüne Lichtkegel bleibt aber als Phosphorescenzflamme bestehen. Diese Flamme vermag nicht den sie umgebenden Wasserstoff zu entzünden, bräunt kein Papier und lässt sich mit dem Finger abplatten, ohne Wärmegefühl zu erregen. Ihre Helligkeit ist so gross, dass man sie auch bei mässiger Tagesbeleuchtung in der Nähe sehr gut sehen kann. (Das Auftreten einer solchen Phosphorescenzflamme hat schon früher A. W. Hofmann beim Ueberleiten von Kohlensäure über Phosphor beobachtet.)

§. 2.

Rother Phosphor.

1. Bildung desselben.

a) Durch Insolation. Gewöhnlicher Phosphor färbt sich im Licht äusserlich roth; diese Umwandlung vollzieht sich aber sehr allmälig, doch kann man den Versuch in der Art anstellen, dass man frisch umgeschmolzenen gelben Phosphor unter Wasser in ein Gefäss bringt, dessen untere Hälfte mit schwarzem Papier beklebt ist. In der Vorlesung zeigt man dieses Arrangement vor und stellt dann das Gefäss in die Sonne. Schon bis zum anderen Tage zeigt sich bei directem Sonnenschein, dass die belichteten Phosphorstücke eine rothbräunliche Farbe angenommen haben, welche bei längerer Exposition noch viel dunkler wird. Entfernt man dann das schwarze Papier, so erscheint der Farbenunterschied sehr deutlich.

b) Darstellung rothen Phosphors während der Vorlesung.

α) Die technische Wichtigkeit des rothen Phosphors lässt es wünschenswerth erscheinen, die merkwürdige Umwandlung des gelben Phosphors in rothen während der Vorlesung auszuführen. Das gewöhnliche Verfahren, durch Erhitzen in einer mit Quecksilber abgeschlossenen Kohlensäureatmosphäre die Umwandlung auszuführen, erfordert ziemlich lange Zeit, dagegen kann sie auf folgende Weise in wenigen Minuten ausgeführt werden.

Eine etwa 7 bis 10 mm weite, starkwandige Glasröhre wird einerseits zugeschmolzen, dann nach dem Erkalten etwa 4 bis 6 cm weit mit gut abgetrockneten, hellgelben Phosphorstückchen gefüllt und schliesslich etwa 10 bis 15 cm vom Ende entfernt in der Gasgebläseflamme zugeschmolzen [1]).

[1]) Das Zuschmelzen geschieht in der Weise, dass man die Röhre an der betreffenden Stelle ringsum erweicht und dann hier langsam abzieht, dazwischen aber wieder staucht, d. h. zusammenschiebt, damit die Glaswand nicht zu dünn wird. Das entstehende Glasknöpfchen wird in die übrige Glasmasse hineingeschmolzen oder abgezogen.

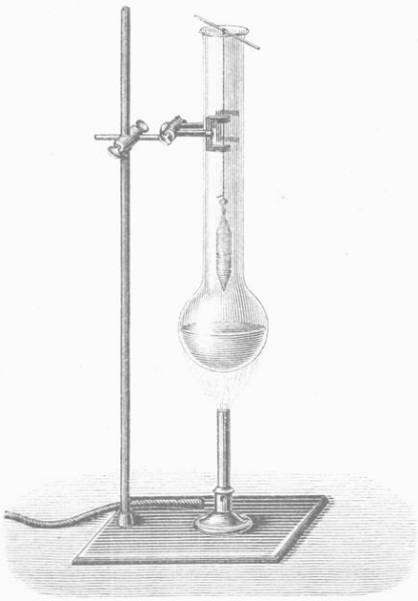
Dass man die Dimensionen der Röhre und die Menge des Phosphors beliebig grösser wählen kann, ist selbstverständlich; es wird nur in diesem Falle einige Minuten länger dauern, bis die Wärme gehörig durchgedrungen und die Umwandlung vollendet ist.

Die geringe Menge der gleichzeitig mit eingeschlossenen Luft stört die zu erzielende Wirkung nicht im mindesten und die unbedeutende Quantität Sauerstoff wird vom Phosphor ohnedies in wenigen Augenblicken absorbirt sein.

So vorgerichtet ist die den gelben Phosphor enthaltende Röhre in der Vorlesung vorzuzeigen, während ein kleines geheiztes Luftbad, welches mit Thermometer versehen ist, schon bereit steht. Die Phosphorröhre wird in eine kurze eiserne Röhre eingeschoben und diese auf das Drahtsieb inmitten des Luftbades gelegt. Durch mehrere untergestellte Lampen steigert man nun die Temperatur so weit, dass das Thermometer wenigstens 300° zeigt. Nach kurzer Zeit — nach etwa fünf Minuten — ist die Umwandlung des Phosphors genügend erfolgt; man entfernt dann die Lampen und öffnet die Thür des Luftbades, um dasselbe rasch erkalten zu lassen. Wenn die eiserne Röhre mit der Hand berührt werden kann, so nimmt man sie heraus, lässt noch etwas mehr abkühlen und zieht dann die Glasröhre hervor.

Der Röhreninhalt hat jetzt eine blutrothe Farbe angenommen und ist zum grössten Theil in rothen Phosphor übergegangen, gleichzeitig finden sich aber noch Kügelchen der gelben Modification vor, welche auch die rothe Substanz umhüllt und ihr das Ansehen einer geschmolzenen Masse giebt.

Fig. 237.



Die Umwandlung des gelben Phosphors in rothen findet hierbei unter stärkerem Druck, dem Druck des Phosphordampfes bei 300°, und bei hoher Temperatur statt, wodurch der Vorgang ausserordentlich beschleunigt wird.

Die Arbeit des Experimentators in der Vorlesung beschränkt sich bei diesem Versuche nur auf das Einlegen der Röhre in das schon vorher angeheizte Luftbad und erfordert also keinerlei zeitraubende Achtsamkeit oder schwierige Manipulationen.

β) Die allmälige Umwandlung des gelben Phosphors in rothen lässt sich auch aus der Ferne beobachten, wenn man — wie Vict. Meyer[1]) —

[1]) Berl. Ber. S. 298.

vorschlug — das Erhitzen der Phosphor enthaltenden Glasröhre in Diphenylamindampf vornimmt.

Einige Stückchen gelben Phosphors werden in ein kurzes, starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen, dessen eines Ende in eine hakenförmig umgebogene Capillare ausläuft. Dieselbe muss dickwandig und am Ende zugeschmolzen sein.

Zur Erzeugung des Dampfmantels benutzt man eine unten zur Kugel aufgeblasene weite Glasröhre, Fig. 237, wie solche bei der Dampfdichtebestimmung nach dem Vict. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren (s. d.) angewandt wird. Natürlich braucht das Mantelrohr nur etwa halb so lang zu sein. Die Kugel wird zur Hälfte mit Diphenylamin (Siedepunkt 310°) gefüllt und die den Phosphor enthaltende Röhre durch einen Draht an einem quer über die Mündung des Dampfmantels gelegten Glasstabe so aufgehängt, dass sie sich im untersten Theile des Mantelrohres befindet. Unter den Apparat stelle man der Vorsicht wegen eine Porcellanschale. Nach vorsichtigem Anwärmen erhitzt man die Kugel bis zum lebhaften Sieden des Diphenylamins, so dass die ganze Phosphorröhre innerhalb des klaren Diphenylamindampfes hängt und die Condensation der Dämpfe erst weiter oben im Mantelrohre stattfindet. Nach wenigen Minuten färbt sich der, natürlich geschmolzene, Phosphor feurig roth.

Die erkaltete Röhre kann man unter den Zuhörern circuliren lassen.

2. Eigenschaften des rothen Phosphors.

a) Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff.

b) Unschmelzbarkeit unter heissem Wasser. Diese Versuche können in Reagenzröhrchen ausgeführt werden.

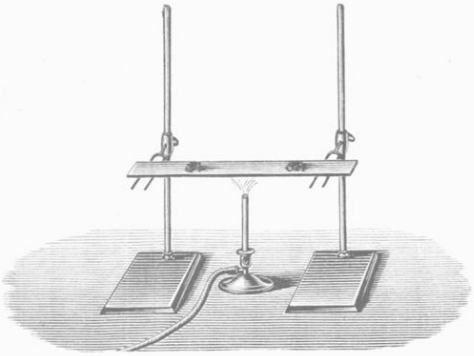
c) Entzündung durch eine Flamme. Eine Messerspitze voll rothen Phosphor bringt man in ein Porcellanschälchen, welches auf einem Teller ruht, entzündet den Phosphor durch eine Flamme und stürzt eine trockene Glasglocke darüber (s. Fig. 239 a. f. S.). Das Verbrennungsproduct, Phosphorsäure-Anhydrid, legt sich nach dem Abkühlen als weisses, schneeartiges Pulver an Teller und Glocke an.

Durch diesen Versuch beweist man die chemische Gleichartigkeit der beiden physikalisch so verschiedenen Phosphormodificationen.

d) Verschieden hohe Entzündungstemperatur der beiden Phosphormodificationen. Auf einen etwa 15 cm langen und 5 cm breiten Eisenblechstreifen, Fig. 238 (a. f. S.), legt man in einer Entfernung von ungefähr 4 cm von der Mitte ein erbsengrosses, wohl mit Fliesspapier abgetrocknetes Stückchen gelben und jenseits ein kleines Häufchen rothen Phosphors und erhitzt das Blech durch eine unter die Mitte desselben gestellte Gaslampe. Sehr bald wird der gelbe Phosphor schmelzen und sich entzünden, doch erst sehr viel später, bei weit stärkerem Erhitzen, beginnt auch der rothe Phosphor zu brennen.

e) Rother Phosphor und chlorsaures Kalium. In einem innen rauhen, unglasirten Porcellanmörser reibt man mit wohl umwickelter oder dick behandschuhter Hand und langstieligem Pistill eine kleine Messerspitze voll gepulverten chlorsauren Kaliums mit gleichviel rothem Phosphor zusammen. Sofort entzündet sich das Gemenge.

Fig. 238.



An diesen Versuch anschliessend, würde die Herstellung der sogenannten schwedischen Zündhölzchen zu erwähnen sein.

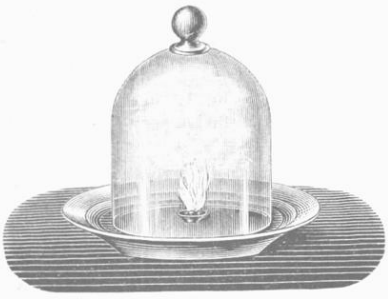
§. 3.

Phosphorsäure-Anhydrid, P_2O_5.

1. Darstellung.

a) Auf ein kleines Porcellanschälchen, welches auf einem Teller steht, Fig. 239, wird ein bohnengrosses, mit Fliesspapier gut abgetrocknetes Phosphorstückchen gelegt und mit einem langen Fidibus entzündet. Sogleich deckt man dann eine hohe und geräumige, trockene Glasglocke über den brennenden Phosphor, dessen Oxydationsproduct, Phosphorsäure-Anhydrid, anfangs als dichter weisser Rauch auftritt, welcher sich allmälig zu schneeartigen Flocken verdichtet und die Innenwand der Glocke, sowie den Teller bedeckt. Ist der Phosphor erloschen, so lässt man die Glocke sich abkühlen, hebt sie dann ab und taucht das mit der Zange gefasste Schälchen, in welchem der Phosphor meist von Neuem zu brennen beginnt, in eine bereit gestellte, mit Wasser gefüllte Schale. Den mit Anhydrid bedeckten Teller kann man dann rasch unter den Zuhörern circuliren lassen, oder man spritzt mit der Spritzflasche etwas Wasser darauf, um die von Zischen und Dampfbildung begleitete Wasseraufnahme zu zeigen.

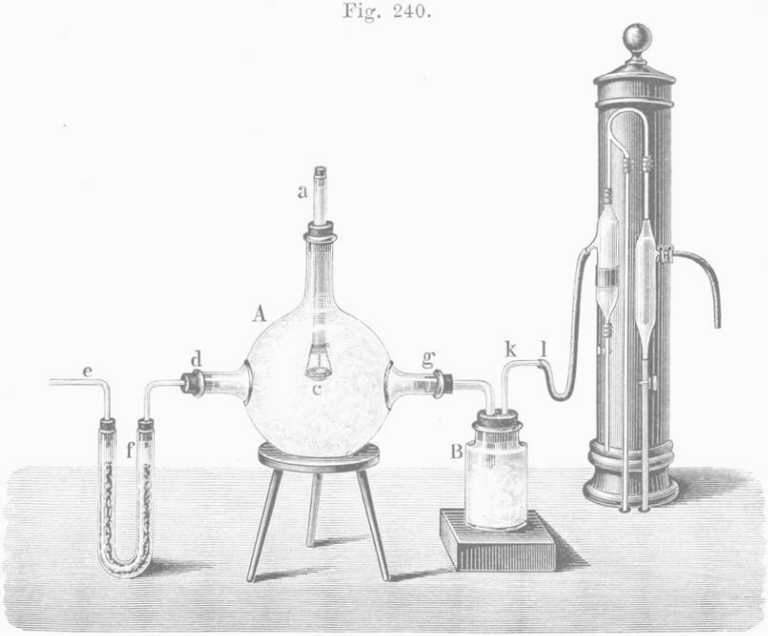
Fig. 239.



b) Ein continuirlich wirkender Apparat, welcher als Modell für die Darstellung grösserer Mengen von Phosphorsäure-Anhydrid dienen kann, aber auch selbst — bei genügenden Dimensionen — nicht unbeträchtliche Quantitäten jenes Körpers zu liefern vermag, ist Fig. 240 dargestellt.

Durch den oberen Tubulus des grossen, völlig trockenen Ballons führt, luftdicht durch einen Kork geschoben, die etwa 1,5 cm weite Röhre

Fig. 240.



$a\,b$, welche sich an ihrem unteren Ende etwas erweitert [1]). Unter demselben hängt an Platindrähten, welche da, wo die Phosphordämpfe sie treffen können, mit dünnen Glasröhrchen überzogen sind, eine kleine Porcellanschale oder ein Porcellantiegelchen. Dasselbe muss so weit (etwa 8 cm) von der Röhre $a\,b$ entfernt sein, dass diese durch die Hitze des brennenden Phosphors nicht springt.

Die U-Röhre f ist mit Chlorcalcium gefüllt, um die eintretende Luft zu trocknen. Letztere wird durch eine längere Röhre direct auf den brennenden Phosphor geleitet, was anderen Anordnungen gegenüber den Vorzug hat, dass nur wenig Sauerstoff unbenutzt den Apparat durchstreicht

[1]) Dies ist leicht in der Art auszuführen, dass man das äusserste Röhrenende in der Gebläseflamme unter stetem Drehen glühend macht und dann eine conisch zugespitzte Holzkohle von grösserem Durchmesser, als die Weite der Röhre beträgt, in letztere hineindreht.

und daher ein geringerer Luftzug ausreicht. Der Stickstoff der Luft und die nicht im Ballon selbst condensirten Anhydriddämpfe, sowie die vom Luftzug mitgerissenen Flocken desselben treten durch die weite Röhre bei *g* in die Flasche *B*, in welcher sich noch etwas Anhydrid absetzt.

Der Luftstrom kann entweder mit Hülfe eines kräftig wirkenden Aspirators oder einer anderen Saugvorrichtung, welche mit der Röhre *k l* in Verbindung gesetzt ist, bewirkt werden, oder dadurch, dass man bei *e* Luft aus einem Gasometer (im Grossen mit Hülfe eines doppeltwirkenden Blasebalges) einströmen lässt. In diesem Falle führt man den aus *l* austretenden Dampf dem Abzug zu.

Zur Ausführung des Versuches wirft man durch die Röhre *a* ein erbsengrosses, wohl abgetrocknetes Phosphorstückchen in das Schälchen und entzündet den Phosphor durch Berührung mit einem langen, am Ende heiss gemachten Draht, welchen man durch die Röhre von oben einführt. Ebenso gut könnte auch die Röhre sammt Kork aus dem Tubulus herausgehoben werden, worauf man sie, nachdem der Phosphor in das Schälchen gelegt und angezündet worden war, sammt dem brennenden Phosphor in den Ballon einsenkt. Sobald die Verbrennung schwächer wird, muss mit der Luftzufuhr begonnen werden, welche so zu reguliren ist, dass bei genügend vorhandenem Phosphor stets eine kräftige Flamme gebildet, aber nicht durch zu starken Luftstrom die Hauptmenge des Anhydrids in die Flasche *B* fortgerissen wird. Ist der Luftstrom zu schwach, so wird das Phosphorpentoxyd später am Licht gelb oder röthlich, weil es Phosphor enthält.

Von Zeit zu Zeit wirft man durch die Röhre *a b* ein neues erbsengrosses, abgetrocknetes Phosphorstückchen in das Schälchen und setzt dann sogleich den Kork bei *a* wieder auf.

Sollte sich bei länger fortgesetzter Verbrennung eine Röhre durch Anhydridflocken verstopft haben, so unterbricht man für einen Augenblick den Luftstrom und reinigt die betreffende Röhre mit Hülfe eines Drahtes.

Soll das gebildete Anhydrid gesammelt und aufbewahrt werden, so muss man möglichst rasch verfahren, damit dasselbe nicht feucht wird. Man beachte, dass herabgefallene Phosphorstückchen darunter sein können, welche mitunter von selbst sich entzünden. Die zu verwendenden Gefässe müssen gut ausgetrocknet sein und sofort nach der Füllung mit vollkommen passenden Glasstopfen verschlossen werden, die dann noch durch Oelkitt (Plastilina) zu dichten sind.

§. 4.

Phosphorsäuren.

1. Orthophosphorsäure, PO_4H_3.

a) Bildung und Gewinnung derselben.

α) Aus Phosphorsäure-Anhydrid und Wasser. Wird das Anhydrid mit wenig Wasser zusammengebracht, so findet die Vereinigung in Folge der bedeutenden Wärmeentwickelung unter Zischen statt. Es resultirt eine sauer reagirende Flüssigkeit, in welcher noch weisse, erst beim Erwärmen lösliche Flocken suspendirt sind. Die aus Anhydrid und kaltem Wasser erhaltene Lösung enthält zunächst Metaphosphorsäure, HPO_3, welche allmälig, rascher beim Erhitzen der Flüssigkeit, in die gewöhnliche dreibasische Orthophosphorsäure übergeht.

β) Aus Phosphor und Salpetersäure. Als Vorlesungsversuch bietet diese Darstellungsmethode keine besondere Erscheinung, und es erfordert auch zu lange Zeit, bis der eingebrachte Phosphor verschwunden ist. Immerhin mag man die Operation beginnen und so lange fortsetzen, bis auf eine charakteristische Phosphorsäurereaction gerechnet werden kann.

Zu diesem Zwecke sind mehrere erbsengrosse Phosphorstückchen in einer $^1/_2$ Liter fassenden, mit Glasstopfen versehenen Retorte, mit so viel verdünnter Salpetersäure (1,20 specif. Gew.) zu übergiessen, dass die Retorte etwa halb gefüllt ist. Sie sollte nicht auf dem Drahtnetz, sondern auf einem Sandbade erhitzt werden, damit ein Springen der Retorte keinen Schaden verursacht. Die angeschobene Vorlage ist gut abzukühlen, etwa wie Fig. 114, S. 164 zeigt.

Das Erhitzen darf nicht weiter getrieben werden, als bis vom geschmolzenen Phosphor aus continuirlich Gasblasen aufsteigen; bei stürmischem Kochen kann der Phosphor durch die wallende Flüssigkeit an die obere Retortenwand geschleudert werden und Springen verursachen.

Ist etwa die Hälfte der Säure überdestillirt, so wird sie vorsichtig nach Entfernung der Lampe durch einen Glastrichter wieder in die Retorte zurückgegossen. Stets bildet sich neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure, welche erst bei starkem Einkochen der Flüssigkeit weiter oxydirt würde.

Die Destillation wird man wohl nur so lange fortsetzen, bis genügende Säure überdestillirt ist, um diese zurückgiessen zu können.

Aus der Retorte bringt man vorher mit Hülfe einer Pipette, deren oberes Ende einen längeren Schlauch trägt, etwas Flüssigkeit in ein Becherglas, mit der Vorsicht, dass der noch vorhandene geschmolzene Phosphor von der Säure bedeckt bleibt, damit er sich nicht an der Luft entzündet. Die ausgegossene Flüssigkeit verdünnt man mit etwas

Wasser und weist in einer Probe derselben das Vorhandensein der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur oder einem anderen Reagenz auf Phosphorsäure (s. u.) nach.

Concentrirte Salpetersäure zur Oxydation des Phosphors zu verwenden, ist gefährlich, da die Reaction plötzlich äusserst stürmisch wird und der Phosphor brennend an die Retortendecke geworfen werden kann, dann dieselbe zertrümmert und selbst weit umhergeschleudert wird.

Ganz besonders aber ist vor einem von Brugnatelli angegebenen, die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure betreffenden Versuch [1]) zu warnen, nach welchem ein Phosphorstückchen in ein mit rauchender Salpetersäure angefeuchtetes Papier gewickelt und mit dem Hammer geschlagen werden soll. Dabei entsteht allerdings ein Knall, aber gleichzeitig fliegen brennende Phosphorstückchen mehrere Meter weit umher, und es ist fast unmöglich, sich vor Brandwunden zu schützen [2]).

γ) Aus Calciumphosphat und Schwefelsäure. Fein gepulverte, weiss gebrannte Knochen erwärmt man in einer Porcellanschale unter Umrühren mit viel überschüssiger Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen an Wasser verdünnt worden war. Eine Probe der Flüssigkeit wird etwas abgekühlt, dann verdünnt und filtrirt. Mit einem Reagenz auf Phosphorsäure, z. B. molybdänsaurem Ammonium, weist man diese Säure in der Flüssigkeit nach.

Uebrigens erhält man bei obiger Manipulation eine noch stark kalkhaltige Phosphorsäurelösung.

b) Reactionen [3]) der dreibasischen Phosphorsäure und ihrer löslichen Salze.

Chlorbaryum scheidet aus den Salzlösungen einen weissen, in Salpeter- und Salzsäure löslichen Niederschlag von Baryumphosphat ab, dessen Zusammensetzung der des angewandten löslichen Phosphats entspricht.

Magnesiamixtur, d. i. eine mit so viel Chlorammonium vermischte Lösung von schwefelsaurem Magnesium, dass die hierauf zugefügte Ammoniakflüssigkeit keine Fällung mehr bewirkt, giebt mit löslichen Phosphaten sofort oder beim Umrühren nach einigen Augenblicken einen krystallinischen, weissen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium, $(NH_4)MgPO_4 + 6H_2O$.

Salpetersaures Silber bewirkt in der Lösung von Phosphaten einen hellgelben, in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag von Trisilberphosphat, Ag_3PO_4. Enthielt die ursprüngliche Lösung ein tertiäres Phosphat, z. B. Trinatriumphosphat (Na_3PO_4), so reagirt die über dem Silberniederschlag befindliche Flüssigkeit auf Lackmuspapier neutral; war dagegen ein secundäres oder primäres

[1]) Gmelin-Kraut's Handbuch, 6. Auflage, I, 479. — [2]) Ich habe den Versuch gemacht — einmal und nicht wieder! — [3]) Mit Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats, Dinatriumorthophosphat, HNa_2PO_4, auszuführen.

phosphorsaures Salz angewandt worden (z. B. HNa_2PO_4), so zeigt die Flüssigkeit nach der Fällung mit Silberlösung saure Reaction.

Zu einer mit wenig überschüssiger Salpeter- oder Salzsäure versetzten Phosphatlösung wird eine ziemliche Menge der Lösung von essigsaurem Natrium gefügt und hierauf einige Tropfen Eisenchlorid. Es entsteht ein gelblichweisser, flockiger Niederschlag von Eisenoxydphosphat.

In Wasser unlösliche, aber in Säuren lösliche Phosphate lassen sich mittelst molybdänsaurem Ammonium erkennen.

Zur Lösung von molybdänsaurem Ammonium fügt man so viel verdünnte Salpetersäure, dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und setzt dann ein wenig der Flüssigkeit hinzu, welche ein Phosphat in wässeriger oder, z. B. Tricalciumphosphat, in salpetersaurer Lösung enthält. Augenblicklich entsteht ein gelber, charakteristischer Niederschlag.

2. Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$.

a) Darstellung ihres Natriumsalzes. Gewöhnliches Dinatriumphosphat, HNa_2PO_4, giebt mit Silberlösung bekanntlich einen gelben Niederschlag; durch Glühen tritt 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. jenes Salzes aus und es entsteht pyrophosphorsaures Natrium, $Na_4P_2O_7$, dessen Lösung mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$, erzeugt.

Das Glühen einer kleinen Menge von Dinatriumphosphat kann leicht in einem Platinschälchen über einer kräftigen Gasflamme ausgeführt werden. Nachdem die anfangs schmelzende Masse durch den Wasseraustritt wieder fest geworden ist, muss noch einige Augenblicke stark erhitzt werden. Der Rückstand ist in warmem Wasser zu lösen; mit dieser Lösung können die nachfolgend beschriebenen Reactionen, welche den stattgefundenen Uebergang des Orthophosphats in Pyrophosphat darthun, ausgeführt werden.

b) Reactionen der Pyrophosphorsäure und ihrer löslichen Salze. Von den Reactionen der Orthophosphorsäure weichen die der Pyrophosphorsäure hauptsächlich in Folgendem ab:

Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag.

Schwefelsaures Magnesium fällt weisses Pyrophosphat, löslich im Ueberschuss des pyrophosphorsauren Salzes wie in dem des Magnesiumsulfats.

Molydänsaures Ammonium unter Zusatz von Salpetersäure (s. o.) bewirkt keine Fällung.

3. Metaphosphorsäure, PO_3H.

a) Darstellung.

Phosphorsäure-Anhydrid wird langsam in kaltes Wasser eingetragen. Es resultirt eine Flüssigkeit, in welcher noch ungelöste Flocken suspen-

dirt sind. Durch Decantiren kann die Lösung der Metaphosphorsäure klar erhalten werden, mit welcher die weiter unten erwähnten Reactionen anzustellen sind.

Die Gewinnung fester, eisartiger Metaphosphorsäure durch Eindampfen und Schmelzen von in Wasser gelöster Orthophosphorsäure erfordert wohl zu viel Zeit, um sich als Vorlesungsversuch zu qualificiren; in einer Platinschale würden die genannten Operationen unter stetem Umrühren auszuführen sein. Hierbei entwickelt sich viel Dampf.

b) Reactionen der Metaphosphorsäure.

Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen Niederschlag.

Eiweisslösung[1]) wird durch Metaphosphorsäure gefällt (Unterschied von Pyrophosphorsäure).

Unterphosphorsäure, PO_3H_2.

Die Darstellung der Unterphosphorsäure kann nicht in der Vorlesung geschehen. Reactionen: Ammonmolybdat fällt die Lösung nicht; Kaliumpermanganat wird in der Wärme entfärbt. Goldchlorid wirkt nicht ein. Silbernitrat liefert einen weissen Niederschlag.

§. 5.

Phosphorigsäure-Anhydrid, P_2O_3 (?).

Bildungsweise.

Bei unvollständiger Verbrennung des Phosphors in Folge nicht genügenden Luftzutrittes entsteht nicht Phosphorsäure-Anhydrid, P_2O_5, sondern der Körper P_2O_3, welcher nach Reinitzer[2]) jedoch kein Säureanhydrid ist.

Einige erbsengrosse Phosphorstückchen, welche mit Fliesspapier vollkommen abgetrocknet sind, werden in eine etwa 30 cm lange und 0,7 bis 1 cm weite, einerseits zur offenen feinen Spitze ausgezogene Röhre *a b*, Fig. 241, gebracht; hierauf ist das Ende *b* derselben mit einem Aspirator in Verbindung zu setzen. Nun erhitzt man den Phosphor von aussen durch eine Lampe, bis er sich entzündet, und lässt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfliessen. Die bei *a* durch eine Chlorcalciumröhre eintretende Luft trifft alsdann mit überschüssigem Phosphor zusammen, welcher mit grünlicher,

Fig. 241.

[1]) Diese wird durch Zerrühren von Eiweiss (ohne den Dotter) mit Wasser und Filtriren der Flüssigkeit dargestellt. [2]) Berl. Ber. 1881, S. 1884.

blasser Flamme verbrennt. Das Product bildet weiter stromab in der Röhre ein weisses, pulveriges Sublimat.

Nach Beendigung des Processes und nach vollständigem Erkalten der Röhre entzündet sich das durch einen Glasstab herausgenommene Product mitunter von selbst an der Luft.

Nimmt man das gebildete Sublimat aus der Röhre, so lange diese noch heiss ist, so entzündet es sich stets. Diese Selbstentzündung beruht auf einer Beimischung von fein zertheiltem Phosphor. (Reinitzer, l. c.)

§. 6.

Phosphorige Säure, PO_3H_3.

1. Bildungsweise und Darstellung.

a) Durch langsame Oxydation des Phosphors an der Luft. Wie Fig. 242 zeigt, werden die in beiderseits offenen Glasröhren (*a b*, Fig. 243) eingeschobenen dünnen Phosphorstangen (etwa 10 bis 20) auf einen Trichter gelegt, welcher in dem Halse einer etwas Wasser enthaltenden Flasche steckt und zur Abhaltung von Staub etc. mit einer oben offenen Glasglocke bedeckt ist.

Fig. 242.

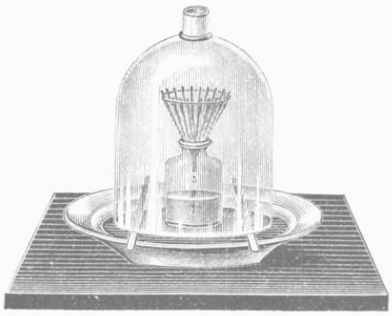


Fig. 243.

So vorgerichtet, kann der Apparat in der Vorlesung vorgezeigt werden. Die Phosphorstangen beginnen alsbald zu rauchen und es erfüllt sich die Glocke mit sauren Dämpfen, welche grösstentheils in die Flasche hinabsinken und sich in dem vorhandenen Wasser auflösen.

Dass ein Theil des in der Luft enthaltenen Sauerstoffes hierbei ozonisirt wird, wurde bereits früher erwähnt (s. bei Ozon).

Späterhin stellt man den Apparat in den Keller oder an einen anderen feuchten und kühlen Ort und schon nach einigen Tagen wird das in der Flasche vorhandene Wasser eine ziemliche Menge von phosphoriger Säure neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure enthalten.

Das Einschliessen der Phosphorstängelchen in Glasröhren ist durchaus nöthig und hat den Zweck, den Luftzutritt zu mässigen und hierdurch eine Entzündung des Phosphors zu vermeiden [1]).

[1]) Trotzdem kam mir der Fall vor, dass sich, allerdings im geheizten Saal, während der Vorlesung plötzlich sämmtliche Phosphorstangen, welche kurz zuvor nass in die Röhren gelegt worden waren, entzündeten.

b) Aus Phosphortrichlorid und Wasser. Zu kaltem oder lauwarmem Wasser, welches sich in einem Kölbchen befindet, wird Phosphortrichlorid in ganz kleinen Mengen zugefügt und umgeschwenkt. Unter lebhaftem, oft stürmischem Aufwallen findet die Reaction statt, welche durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu mildern ist (s. bei Phosphortrichlorid). Gleichzeitig entweicht Chlorwasserstoff in dichten, sauer reagirenden Dämpfen. Die gebildete phosphorige Säure kann durch rasches Eindampfen in einer Retorte von Chlorwasserstoff und bis zu einer bestimmten Concentration von überschüssigem Wasser befreit werden; noch weiter erhitzt, zerfällt die Säure in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und zurückbleibende Phosphorsäure.

c) Aus Phosphor, Chlor und Wasser. Statt fertig gebildetes Phosphortrichlorid zu verwenden, kann man es auch aus seinen Componenten entstehen und sofort durch vorhandenes Wasser zersetzen lassen.

In einer 2 bis 2,5 cm weiten und etwa 25 cm langen, einerseits geschlossenen Glasröhre (das Arrangement ist analog wie bei Fig. 235, S. 364) befindet sich unter etwas warmem Wasser eine mindestens 3 cm hohe Schicht geschmolzenen Phosphors [1]).

Die Röhre ist in ein mit heissem Wasser gefülltes Becherglas eingetaucht, damit bei etwaigem Springen derselben der Phosphor nicht brennend herumgespritzt wird. In die Röhre wird durch eine engere Glasröhre Chlorgas in ganz langsamem Strom eingeleitet, so dass keine zu heftige Einwirkung stattfindet. Fast jede Chlorblase erzeugt im Inneren des Cylinders eine Feuererscheinung.

Es entwickeln sich belästigende Dämpfe in grosser Masse und es scheint daher geboten, den Versuch unter der Abzugsröhre (Fig. 5, S. 9) vorzunehmen, oder ihn nur ganz kurze Zeit andauern zu lassen.

Die Ausführung des Experimentes erfordert übrigens gehörige Vorsicht, denn es kann sich ereignen, dass der geschmolzene Phosphor brennend sammt dem über ihm befindlichen Wasser aus der Röhre emporgeschleudert wird.

d) Concentration der Säure. Die Concentration der auf eine der angegebenen Methoden gewonnenen, wässerigen, phosphorigen Säure geschieht in flacher Schale über Schwefelsäure im Vacuum. Man erhält nach einigen Tagen eine syrupdicke, stark sauer reagirende, wasserhelle Flüssigkeit.

2. Zersetzung der concentrirten phosphorigen Säure beim Erhitzen.

Einige Cubikcentimeter der dickflüssigen Säure werden in einem engen Reagenzröhrchen zum Kochen erhitzt; sehr bald, sowie ein Theil des noch überschüssig vorhandenen Wassers verdampft ist, tritt lebhaftes

[1]) Herrscht das Chlor vor, so bildet sich Phosphorpentachlorid, welches mit Wasser Phosphorsäure liefert.

Aufschäumen ein und das entweichende Phosphorwasserstoffgas entzündet sich theilweise von selbst, wenn es an die Luft kommt; anderenfalls bewirke man die Entzündung durch eine Flamme.

3. Reactionen der phosphorigen Säure und ihrer löslichen Salze.

Die charakteristischsten Reactionen beruhen auf der energisch reducirenden Wirkung der phosphorigen Säure.

Goldchloridlösung, welche mit phosphoriger Säure [1]) versetzt wird, liefert sogleich oder beim Erwärmen einen hellbraunen Niederschlag von metallischem Gold.

Aus salpetersaurem Silber, dessen Lösung mit Ammoniak übersättigt ist, wird beim Erhitzen mit phosphoriger Säure Metall als schwarzes Pulver gefällt.

Quecksilberchloridlösung scheidet auf Zusatz von phosphoriger Säure beim Erwärmen weisses Quecksilberchlorür aus.

§. 7.

Unterphosphorige Säure, PO_2H_3.

Die Bildung der unterphosphorigsauren Salze durch Kochen von Kali- oder Natronlauge etc. mit Phosphor siehe bei Phosphorwasserstoff.

§. 8.

Phosphorwasserstoffgas, PH_3 (nicht selbstentzündliches).

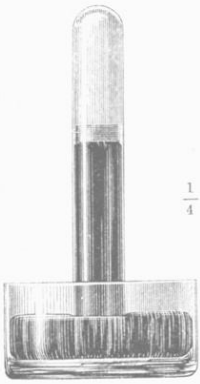
1. Darstellung.

a) Aus Phosphorcalcium und Chlorwasserstoffsäure. Ein etwa 2 bis 3 cm weiter und 20 cm hoher Glascylinder wird mit Quecksilber gefüllt und in der Quecksilberwanne umgestürzt, Fig. 244 (a. f. S.). Hierauf sind etwa 10 ccm concentrirter Chlorwasserstoffsäure mittelst einer Hakenpipette in den Cylinder aufsteigen zu lassen. Sollte bei dieser Manipulation sich Säure auf der Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne ausgebreitet haben (was bei richtiger Handhabung der Pipette nicht geschehen darf), so muss das Quecksilber mit Fliesspapier zunächst wiederum gut abgetrocknet werden; dann zerstösst man einige bohnengrosse Stückchen frischen Phosphorcalciums rasch in einem Porcellanmörser und wickelt das Pulver in Seidenpapier ein. Das so erhaltene kleine Päckchen ist dann mit der (trockenen!) Hand unter das Quecksilber

[1]) Man benutzt zu diesen Reactionen am bequemsten die saure Flüssigkeit, welche bei Versuch b (a. v. S.) erhalten wird.

zu bringen und im Cylinder aufsteigen zu lassen. Sobald das Phosphorcalcium von der Salzsäure benetzt wird, entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas — oft ziemlich heftig. Reicht die eingebrachte Quantität von Phosphorcalcium nicht aus, um den Cylinder genügend mit Gas zu füllen, so lässt man ein zweites Päckchen aufsteigen, verschliesst dann den Cylinder unter Quecksilber mit Lederplatte und Glasscheibe oder auf eine sonstige Weise und dreht ihn um. Wird die verschliessende Platte weggenommen, so tritt keine Entzündung ein; durch eine genäherte Flamme lässt sich aber das Gas entzünden und brennt mit sehr hellem, weissgelbem Licht.

Fig. 244.



$\frac{1}{4}$

Auch in analoger Weise, wie bei der Darstellung des selbstentzündlichen Gases aus Phosphorcalcium und Wasser verfahren wird (s. Fig. 246, S. 384), kann das reine, nicht selbstentzündliche Gas erhalten werden, wenn das Fläschchen mit concentrirter Salzsäure statt des Wassers gefüllt wird. Da hierbei keine Explosionsgefahr vorliegt, so ist das Einleiten von Kohlensäure überflüssig. Wenn die Luft in Folge der Gasentwickelung ausgetrieben ist, fängt man das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas über Wasser in kleinen Cylindern auf.

b) Aus Phosphor und alkoholischer Kalilauge. In einem kleinen Kölbchen (Fig. 249, S. 388), welches mit Kork und Gasleitungsröhre versehen ist, werden etwa 2 bis 3 bohnengrosse Phosphorstückchen mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in 80procentigem Alkohol oder mit concentrirter wässeriger Kalilauge, die mit dem doppelten Volumen starken Alkohols vermischt wurde, auf dem Sandbade erwärmt. Wenn die Luft im Kölbchen durch das entweichende Gas ausgetrieben ist, fängt man letzteres über Wasser in kleinen Cylindern auf. Soll es anderweit verwendet werden, so leitet man das Gas durch ein mit Wasser gefülltes Waschfläschchen, um den Alkoholdampf zurückzuhalten.

In beiden Fällen steigt das Wasser sehr leicht in das Entwickelungsgefäss zurück, sobald die Gasentwickelung nachlässt.

c) Aus selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff. Das wie unten beschrieben in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellte, wegen eines Gehaltes an P_2H_4 selbstentzündliche Gas wird durch eine weite Röhre in ein kleines, zum grössten Theil mit starker Salzsäure gefülltes Waschfläschchen geleitet. In Folge der Zersetzung des dampfförmigen Phosphorwasserstoffes P_2H_4 durch die Salzsäure scheidet sich in derselben fester, gelber Phosphorwasserstoff, P_2H, ab.

Das austretende Gas wird in kleinen Cylindern über Wasser aufgefangen und ist nicht selbstentzündlich.

d) Aus Phosphoniumjodid und Kalilauge siehe bei Phosphoniumjodid S. 384, 2., a).

2. Eigenschaften des Phosphorwasserstoffgases [1]).

a) Brennbarkeit. Das in einem kleinen Cylinder über Wasser aufgesammelte Gas wird entzündet, wobei man, um das Gas rasch herauszutreiben und hierdurch eine grosse Flamme zu erhalten, Wasser in den Cylinder giesst.

Vor der Entzündung des Gases, welches aus dem Phosphor und Kalilauge enthaltenden Entwickelungsgefäss durch eine Röhre austritt (s. v. S. b), ist sehr zu warnen, denn wenn die Luft aus dem Apparate noch nicht völlig ausgetrieben, oder wenn bei etwas nachlassender Gasentwickelung in Folge der Condensation der Alkoholdämpfe Luft in das Gefäss eingesaugt worden war, so kann dieses unter Explosion zertrümmert werden. Dass hierbei der in ziemlicher Menge vorhandene, geschmolzene Phosphor brennend umhergeschleudert wird, ist selbstverständlich.

b) Entzündung des Phosphorwasserstoffes in Chlorgas. Ein mit Chlor gefüllter Cylinder ist mit seiner durch eine Glasplatte geschlossenen Mündung in eine mit Wasser gefüllte Schale zu stellen. Nach Wegnahme der Glasplatte wird das Wasser im Cylinder schon einige Centimeter steigen und man kann nun die in das Wasser der Schale getauchte Röhre, aus welcher nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas langsam in einzelnen Blasen austritt, unter den mit Chlor gefüllten Cylinder gelangen lassen. Dabei ist letzterer mit der Hand oder durch ein Stativ fest zu halten, da mitunter etwas heftige Erschütterungen eintreten, denn nicht jede einzelne Blase entzündet sich sofort. Das Gas verbrennt mit intensivem, grünlichem Lichte.

c) Phosphorwasserstoff und Salzlösungen von Schwermetallen. Die Reactionen lassen sich am bequemsten in Probirröhrchen ausführen, welche in der Art wie bei Fig. 152, S. 218 durch Glasröhren verbunden sind.

Phosphorwasserstoffgas, welches in Goldchloridlösung eingeleitet wird, bewirkt Ausscheidung von Gold in Form eines schwärzlichen Niederschlages.

Zuvor erhitzte Kupfersulfatlösung absorbirt Phosphorwasserstoffgas vollständig, unter Abscheidung von schwarzem Phosphorkupfer.

In Quecksilberchloridlösung ruft Phosphorwasserstoffgas einen gelben Niederschlag hervor, welcher eine Verbindung von Phosphorquecksilber mit Chlorquecksilber ist.

Aus Silbernitratlösung scheidet Phosphorwasserstoff augenblicklich schwarzes Phosphorsilber aus.

---

[1]) Dass das Gas sehr giftig ist, sei hier erwähnt, damit Niemand die nöthige Vorsicht ausser Acht lässt. Der üble Geruch des Phosphorwasserstoffes behütet schon vor unbemerktem Einathmen.

Statt das Gas in die Silberlösung zu leiten, kann man auch ein mit letzterer benetztes oder beschriebenes Papierblatt in den Gasstrom halten; sofort tritt intensive Schwärzung ein.

Dieser Niederschlag leitet den galvanischen Strom sehr gut und kann daher benutzt werden, Gegenstände von Gyps, Wachs etc. für galvanoplastische Zwecke mit einem leitenden Ueberzug zu versehen. Die Objecte sind gleichmässig mit alkoholischer Silberlösung zu bestreichen und in ein Gefäss zu hängen, in welches Phosphorwasserstoffgas eingeleitet wird (Weiteres siehe bei Kupfer).

§. 9.

Phosphoniumjodid, PH_4J.

1. Darstellung.

Phosphoniumjodid kann nach folgendem Verfahren in reichlicher Menge dargestellt werden.

10 Thle. gut abgetrockneter, gelber Phosphor werden in einem tarirten Kölbchen abgewogen und mit Schwefelkohlenstoff übergossen. Die erhaltene Lösung, welche nicht klar zu sein braucht, giesst man dann in eine Retorte und fügt durch deren Tubulus nach und nach 17,5 Thle. Jod hinzu, wobei man durch Umschwenken und wenn nöthig durch Abkühlen (Eintauchen der Retorte in kaltes Wasser) die Reaction regulirt.

Ist alles Jod zur bräunlichen Flüssigkeit gelöst, so wird die Retorte mit Vorlage versehen und in kochendes Wasser gestellt, so dass der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Wegen der leichten Entzündlichkeit des letzteren hüte man sich, eine Gasflamme in die Nähe des Retortenhalses zu bringen.

Wenn der meiste Schwefelkohlenstoff übergegangen ist, so vertausche man den soliden Kork der Retortentubulatur mit einem doppelt durchbohrten, dessen eine Bohrung von einem Glasstäbchen verschlossen ist. Die andere Bohrung trägt eine Röhre, durch welche (mittelst Chlorcalcium oder Schwefelsäure) wohlgetrocknete Kohlensäure langsam während der ganzen weiteren Operation einströmt [1]). So ist bald aller Schwefelkohlenstoff verdunstet und es bleibt eine braungelbe, zähflüssige Masse zurück.

Ein Hahntrichter wird jetzt luftdicht in die zweite Bohrung des Korkes geschoben und die Retorte an Stelle der Vorlage mit einer 70 bis 80 cm langen und 2 cm weiten Glasröhre verbunden, welche mit ihrem anderen Ende in einen grossen, tubulirten Glaskolben eingepasst ist, Fig. 245.

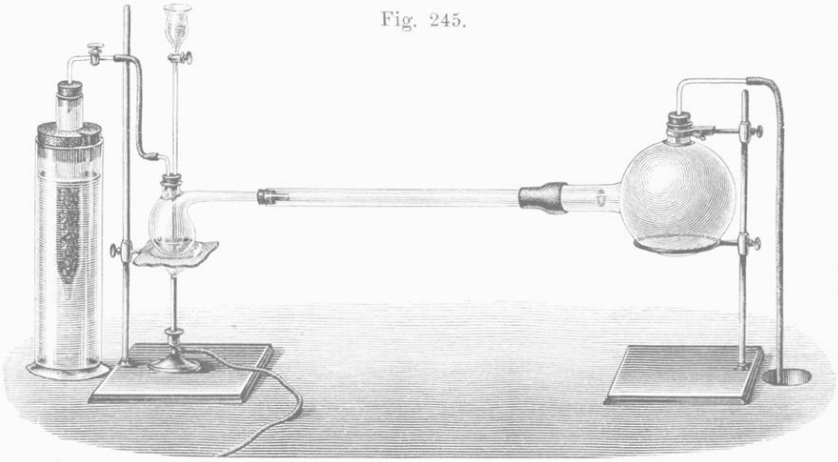
[1]) Um das Eintreten von Luft und hierdurch veranlasste Explosionen zu vermeiden.

Sobald die Retorte sich abgekühlt hat, was durch Eintauchen in kaltes Wasser zu beschleunigen ist, werden 5 Thle. Wasser in kleinen Portionen durch den Hahntrichter eingelassen.

Sofort oder bei gelindem Erwärmen tritt lebhafte, mitunter stürmische Reaction ein, es entweichen Ströme von Jodwasserstoff, welche nebst der stets langsam durch den Apparat fliessenden Kohlensäure dem Abzug zugeführt werden, und es bilden sich schwere Dämpfe von Jodphosphonium, die im Retortenhalse, in der langen Röhre und der Vorlage zur Verdichtung gelangen.

Durch schwaches Erwärmen unterstützt man die Reaction, sobald das Aufschäumen nachlässt, und treibt schliesslich, nachdem die Retorte bis zum Glühen erhitzt worden war, die im Retortenhalse befindlichen Phosphoniumjodidkrystalle durch Erwärmen bis in die lange Röhre, aus welcher sie nach beendigter Operation leicht mit Hülfe eines langen

Fig. 245.



Glasstabes herausgestossen werden können. Da sich das Jodphosphonium an feuchter Luft sehr rasch zersetzt, so ist es alsbald in gut zu verschliessenden Gläsern aufzubewahren.

Soll das beschriebene Verfahren als Vorlesungsversuch dienen, so sind etwa 3,3 g Phosphor nebst 5,8 g Jod und 1,7 g Wasser, oder 5 g Phosphor, 8,7 g Jod und 2,5 g Wasser als passende Quantitäten zu benutzen. Damit der Versuch nicht zu viel Zeit in Anspruch nimmt, so könnte die Operation bis zum Wasserzusatz vor der Vorlesung ausgeführt werden. Jedenfalls ist aber dann der ganze Apparat mit trockener Kohlensäure zu füllen.

2. Zersetzung.

a) Mit Wasser oder Kalilauge. Wird Phosphoniumjodid in einem sehr kleinen Cylinder oder weiten Reagenzrohr mit etwas Wasser

oder Kalilauge übergossen, so findet lebhaftes Aufbrausen statt. Während Jodwasserstoff in der Flüssigkeit zurückbleibt, entweicht nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das in dem Cylinder enthaltene Gas kann ohne Gefahr entzündet werden.

Hat man Phosphoniumjodid in genügender Menge zur Verfügung, so kann es in der angegebenen Weise sehr bequem als Material zur Bereitung reinen, wasserstofffreien Phosphorwasserstoffes benutzt werden. Man füllt das mit kleinen Glasstückchen vermischte, grob zerkleinerte Jodid in ein kleines Gasentwickelungskölbchen und verschliesst dieses mit einem Stopfen, welcher ausser dem Gasleitungsrohr eine Hahntrichterröhre trägt. Der Trichter wird mit Kalilauge gefüllt, die man tropfenweise auf das Phosphoniumjodid herabfliessen lässt. 7,8 g des letzteren geben 1 Liter nichtselbstentzündliches Gas.

b) Entflammung durch Salpetersäure. Auf Phosphoniumjodid, welches sich in einem Uhrglase befindet, lässt man aus einer Glasröhre einen Tropfen rauchender Salpetersäure herabfallen. Die Zersetzung findet unter schwachem Verpuffen und Ausstossung violetter Joddämpfe statt.

§. 10.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

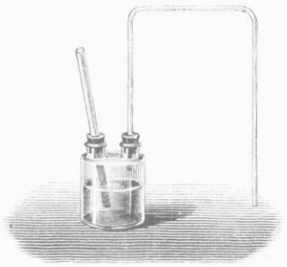
Die Darstellung dieser Verbindung für sich allein ist für Vorlesungen doch etwas umständlich und es wird genügen, wenn man Bildungsweisen, Eigenschaften und Zersetzungsproducte dieses Körpers an dem mit seinem Dampf beladenen, für sich nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas, PH_3, beobachtet.

1. Darstellung des selbstentzündlichen Gases.

a) Aus Phosphorcalcium und Wasser. Darstellung des Phosphorcalciums s. bei Calcium.

α) Soll das Gas aufgefangen oder fortgeleitet werden, so ist eine kleine, mit warmem Wasser (60 bis 70°) gefüllte Waschflasche, Fig. 246, zu verwenden, deren Kork ausser der Gasleitungsröhre noch eine recht weite, gerade bis unter das Wasser reichende Glasröhre trägt.

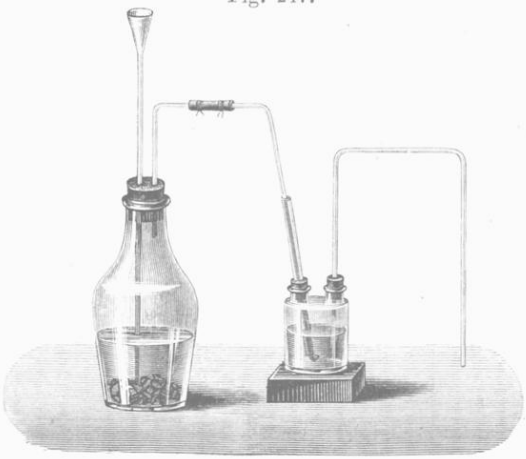
Fig. 246.



Um die Luft aus dem Apparat zu vertreiben und somit Explosionen zu verhüten, lässt man in der Weise, wie bei Fig. 247 dargestellt ist, einen Strom von Wasserstoffgas in die Flasche eintreten und wirft alsdann nach Wegnahme des Gasentwickelungsapparates kleine Stückchen frischen Phosphorcalciums durch die weite Röhre in das Fläschchen.

Die Phosphorcalciumstückchen müssen so klein sein, dass sie nicht in der Röhre stecken bleiben und dadurch den Versuch vereiteln. Die Röhre braucht nur wenig in das Wasser einzutauchen, damit nicht in ihr selbst eine grössere Gasmenge gebildet wird und somit verloren geht. Wenn nöthig, stosse man die Phosphorcalciumstückchen sofort mit einem starken Draht in die Flasche hinab. Um zu vermeiden, dass von den aufsteigenden Gasblasen viele in die weite Röhre treten, bedarf es nur eines geringen Umschwenkens, damit die Phosphorcalciumstückchen,

Fig. 247.



welche gerade unter der Röhre herabgefallen sind, etwas zur Seite geschoben werden.

Nichtsdestoweniger wird doch von Zeit zu Zeit in der weiten Röhre eine schwache Verpuffung eintreten, welche aber ganz ungefährlicher Art ist.

Das entstehende Phosphorwasserstoffgas leitet man am besten in eine mit Wasser gefüllte Glasschale und kann dann leicht beobachten, wie nach Austritt der das Entwickelungsgefäss füllenden Kohlensäure jede aufsteigende Gasblase sich von selbst entzündet und bei ruhiger Luft sehr regelmässig aufsteigende Rauchringe bildet.

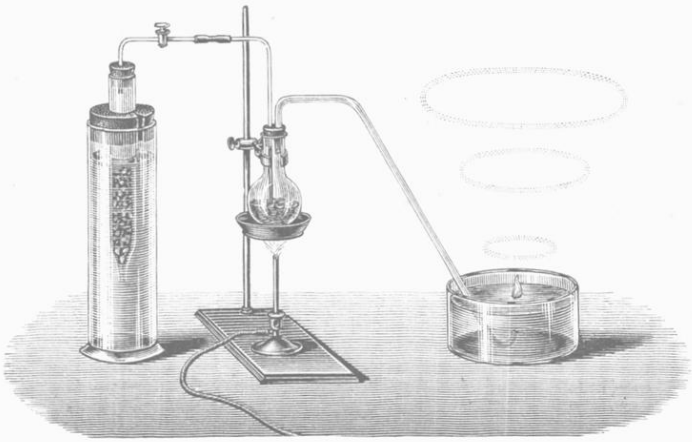
β) Einfacher lässt sich die Bildung von selbstentzündlichem Gas in der Art zeigen, dass man frisches, braunrothes Phosphorcalcium in einem Mörser etwas zerdrückt und dann in Wasser wirft, welches sich in einem hohen, nur zu $^1/_3$ gefüllten [1]) Glase befindet [2]). Dasselbe muss

[1]) Dies hat den Zweck, die bei der heftigen Gasentwickelung in die Höhe geschleuderten Phosphorcalciumstückchen im Gefäss zurückzuhalten. [2]) Ich habe öfters die Erfahrung gemacht, dass nicht mehr ganz frisches Phosphorcalcium beim Uebergiessen mit einer mehrere Centimeter hohen Wasserschicht nicht oder erst nach längerer Zeit (10 bis 15 Minuten) spärlich selbstentzünd-

sich innerhalb der Abzugsvorrichtung befinden, da sich sonst ein unerträglicher Geruch verbreitet.

b) Aus Phosphor und Kalilauge. Ein kleines Kölbchen, Fig. 248, wird zur Hälfte mit concentrirter Kali- oder Natronlauge gefüllt, worauf man mehrere bohnengrosse Phosphorstückchen hineinwirft, dann den mit zwei Gasleitungsröhren versehenen Kork aufsetzt und nun am besten aus einem constanten Apparat durch einen raschen Strom von Wasserstoff[1]), welcher durch die bis zur Flüssigkeit herabreichende Röhre

Fig. 248.



eintritt, alle Luft aus dem Gefässe und der weiten Gasleitungsröhre austreibt. Ist dies geschehen, so wird der Hahn geschlossen. Durch vorsichtiges Erhitzen des Kölbchens auf einem vorgewärmten, kleinen Sandbade (nicht über dem Drahtnetz, denn beim Springen des Gefässes könnte brennender Phosphor und kochende Lauge in Folge eintretender Explosion umhergeschleudert werden) veranlasst man die Bildung von selbstentzündlichem und darum P_2H_4-Dampf enthaltendem Phosphorwasserstoffgas.

Sobald das Wasserstoffgas aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet sich jede Gasblase, welche in der mit Wasser[2]) gefüllten Glasschale

---

liche Gasblasen lieferte, dass aber Phosphorcalciumstückchen von solcher Qualität sofort aufs Lebhafteste brennendes Gas entwickelten, wenn man sie nur mit ganz wenig Wasser zusammenbrachte oder in Gefässe warf, die innen von Wasser benetzt waren. Als Ursache dieser Erscheinung mag wohl die geringere Abkühlung gelten.

[1]) Mitunter wird Kohlensäure statt des Wasserstoffes empfohlen, um die Luft auszutreiben, dabei steigt aber nach Schluss des Hahnes das Wasser der pneumatischen Wanne sehr leicht in das Entwickelungsgefäss zurück, da die Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt wird. [2]) Warmes Wasser ist darum zu empfehlen, weil der in geringer Menge destillirende Phosphor sonst in dem

aufsteigt, und das Verbrennungsproduct bildet bei ruhiger Luft höchst regelmässige, immer grösser werdende weisse Rauchringe, deren einzelne Theilchen in fortwährendem Rotiren begriffen sind.

Wenn die Gasentwickelung die gewünschte Stärke erlangt hat, ist es rathsam, die Lampe entweder ganz zu entfernen oder ihre Flamme bedeutend zu verkleinern, denn sonst wird das Aufwallen des Kolbeninhaltes häufig ein äusserst stürmisches, so dass die Flüssigkeit übersteigt und eine durch den fortgerissenen Phosphor veranlasste momentane Verstopfung der Röhrenleitung leicht gefährliche Explosion hervorrufen könnte.

Soll der Versuch beendet werden, so gebietet es die Vorsicht, das Gasleitungsrohr stets unter Wasser abgesperrt zu halten, wenn das heisse Sandbad nach Entfernung der Lampe weggenommen wird.

Die Gasentwickelung lässt sehr bald nach und hört fast vollständig auf. Dann öffnet man den Hahn des Wasserstoffapparates ein wenig und verdrängt das noch im Kolben enthaltene Phosphorwasserstoffgas durch reinen Wasserstoff, welchen man in langsamem Strome eintreten und so lange andauern lässt, als noch Phosphorwasserstoffgas im Kolbeninhalt aufperlt, und sich die Gasblasen an der Luft entzünden. Dann kann der Kork vom Entwickelungsgefässe abgenommen werden.

Dies ist wohl der sicherste und bequemste Weg, um vor Explosionen geschützt zu sein.

Eine andere Verfahrungsweise ist die, dass man das warme Wasser der Wanne in den Entwickelungskolben zurücksteigen lässt, was allmälig geschieht, wenn die Gasentwickelung aufhört und sich das vorhandene Gas abkühlt und zusammenzieht. Das unter anderen Verhältnissen oft so gefährliche Zurücksteigen des Absperrwassers in ein Entwickelungsgefäss ist im vorliegenden Falle mit keinerlei Nachtheil verbunden, bietet aber Schutz gegen das Eindringen von Luft, welche im Kolben Explosion hervorrufen könnte. Ist dieser völlig erkaltet, so nimmt man den Stopfen mit umwickelter oder behandschuhter Hand ab, wobei eine grosse Flamme aus dem Gefässe herausschlägt.

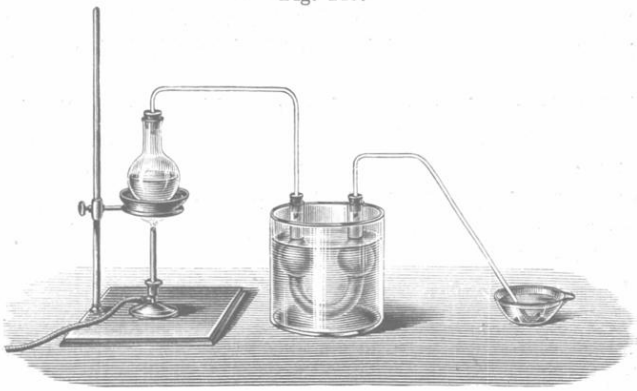
c) Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus nicht selbstentzündlichem und salpetriger Säure. Das wie oben beschrieben durch Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge und Alkohol dargestellte, nicht selbstentzündliche Gas wird zunächst durch eine in kaltes Wasser getauchte U-Röhre geleitet und tritt dann in eine mit reiner

---

in das Wasser tauchenden Röhrentheil erstarren würde und vielleicht ein Verstopfen und Explodiren des ganzen Entwickelungsapparates veranlassen könnte. Auch durch Anwendung einer recht weiten Gasleitungsröhre lässt sich die Gefahr beseitigen und diese Anordnung wird bei gehöriger Vorsicht insofern vorzuziehen sein, als die entstehenden Rauchringe bei kaltem Sperrwasser viel regelmässiger und schöner ausfallen, als bei heissem Wasser, über welchem die Luft fortwährend bewegt ist.

Salpetersäure [1]) von 1,34 specif. Gew. gefüllte kleine Glasschale, Fig. 249. Die aufsteigenden Gasblasen entzünden sich nicht von selbst, können aber mit einem Fidibus entflammt werden. Hierauf fügt man zum Inhalt der Schale zwei Tropfen rothe, rauchende (salpetrige Säure enthaltende) Salpetersäure, und alsbald werden die nun durchstreichenden Gasblasen sich bei der Berührung mit Luft fast alle von selbst entzünden. Ein

Fig. 249.



grösserer Zusatz von rauchender Säure hebt die Selbstentzündungsfähigkeit wieder auf, indem das Gas dann weiter zersetzt wird.

Die beschriebene Einschaltung der abgekühlten U-Röhre ist nicht allein nöthig, um den Alkoholdampf zurückzuhalten, sondern auch, um das Zurücksteigen der Salpetersäure in den Entwickelungskolben zu verhindern. Beim Nachlassen der Gasentwickelung aus irgend welchen Ursachen hört die Bildung von Alkoholdampf nicht sofort auf, und so kommt es, dass das Entwickelungsgefäss manchmal vorzugsweise Alkoholdampf enthalten kann, welcher sich bei plötzlicher Abkühlung durch Auslöschen der Gaslampe, Luftzug etc. fast momentan condensiren und ein Zurücksteigen der als Absperrflüssigkeit dienenden concentrirten Salpetersäure veranlassen würde. Dass beim Zusammentreffen von concentrirter Salpetersäure mit kochender Kalilauge eine an sich schon, aber noch mehr durch die Gegenwart des Phosphors sehr zu fürchtende Explosion eintritt, bedarf keines Commentars.

d) Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff aus Phosphorkupfer, Cyankalium und Wasser. Durch Digestion von gelbem Phosphor mit nicht zu viel kochend heisser Kupfervitriollösung in einer Porcellanschale überzieht sich der geschmolzene Phosphor nach wenigen

[1]) Dieselbe muss frei von salpetriger Säure sein, was sich an der ganz schwach gelblichen Färbung erkennen lässt. Ist die Säure stark gefärbt, so treibt man zuvor die salpetrige Säure durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure oder Luft aus.

Minuten theils mit rothem Kupfer, theils geht er in schwärzliches Phosphorkupfer über, welchem noch basisch phosphorsaures Kupfer beigemengt ist. Durch Kochen der schliesslich immer mehr entfärbten Flüssigkeit mit dem öfters zu zerreibenden Bodensatz vollzieht sich diese Reaction sehr rasch. Da man nur ganz wenig Phosphorkupfer nöthig hat, so genügt ein bohnengrosses Phosphorstückchen vollständig.

Das unreine Phosphorkupfer wird nun durch zweimalige Decantation ausgewaschen und unter Wasser bis zum Gebrauch aufbewahrt, im Falle es nicht in der Vorlesung selbst dargestellt wurde.

Zur Ausführung des Versuches bringt man eine Messerspitze voll Phosphorkupfer in ein kleines, in einer Schale stehendes Becherglas und lässt das Wasser möglichst ablaufen. Unterdessen wird Cyankalium in einem Mörser frisch gepulvert und eine Messerspitze des Pulvers unter das Phosphorkupfer gerührt. Nach einigen Augenblicken beginnt eine von heftigem Geprassel begleitete Entwickelung sich von selbst entzündenden Phosphorwasserstoffes, wobei schliesslich, da nur wenig Wasser vorhanden ist, eine solche Temperaturerhöhung eintritt, dass das Phosphorkupfer oder der ihm beigemengte Phosphor auch Feuer fängt und so der ganze Gefässinhalt in Brand geräth. In diesem Stadium unterbricht man den Versuch durch Auflegen einer Glasplatte auf das Becherglas, wodurch die Flamme im Inneren des Gefässes aus Luftmangel erstickt.

Die Reaction ist wohl wesentlich auf den Austausch der Bestandtheile zwischen Cyankalium und Phosphorkupfer zurückzuführen, wobei Cyankupfer entsteht und Phosphorkalium gebildet wird, welches sich sofort mit dem vorhandenen Wasser in ganz analoger Weise wie Phosphorcalcium zersetzt.

2. Entflammung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes in reinem Sauerstoffgas.

a) Ein kleiner, zur Hälfte mit Sauerstoff, zur Hälfte mit Wasser gefüllter Cylinder wird in der Glaswanne, in welche Phosphorwasserstoff eintritt, umgestülpt. Während man den Cylinder fest mit der Kante seiner Mündung gegen den Metallboden der Wanne drückt, lässt man einzelne Blasen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes zu dem Sauerstoffgas aufsteigen. Unter blitzartiger, blendender Feuererscheinung findet die Verbrennung statt, oft von ziemlich heftiger Erschütterung begleitet. Sollten mehrere Gasblasen sich nicht entzündet haben, so lasse man keine neue mehr hinzutreten, sondern beende den Versuch oder verwende einen neuen Sauerstoffcylinder; denn wenn sich eine etwas grössere Menge des Phosphorwasserstoffgases mit dem Sauerstoff mengt, ohne entzündet zu werden, so ist die Ursache davon wohl in einem bedeutenderen Gehalt der zuletzt eingetretenen Gasblasen an freiem Wasserstoff[1]) zu suchen

[1]) Derselbe bildet sich bekanntlich stets neben Phosphorwasserstoff, wenn Phosphor mit alkalischen Laugen erhitzt wird.

und es kann daher nicht auffallen, wenn eine später sich entzündende Gasblase auch das angesammelte Knallgas entflammt und hierbei eine starke, unter Umständen mit Zertrümmerung des Cylinders verbundene Verpuffung bewirkt.

b) Als bequemer auszuführen, empfehle ich folgenden Versuch:

Ein kleiner Glascylinder wird über Wasser zu $^2/_3$ mit Sauerstoff gefüllt und dann, mit Leder- und Glasplatte verschlossen, umgedreht. Eine Messerspitze voll frisches, etwas zerbröckeltes Phosphorcalcium wirft man nun in den Cylinder hinein und bedeckt ihn lose mit der Lederscheibe [1]). Das Phosphorcalcium zersetzt sich mit dem Wasser und die im Cylinder aufsteigenden Gasblasen verbrennen mit schwachem Knall und grosser Lichtintensität, sobald sie mit der Sauerstoffatmosphäre zusammentreffen. Es ist rathsam, nicht zu viel Phosphorcalcium auf einmal einzutragen, da sonst die Entflammung der rasch auf einander folgenden Gasblasen mit erschütternden Explosionen verbunden ist.

§. 11.

Fester Phosphorwasserstoff, P_2H oder P_4H_2?

Bildet sich beim Zusammentreffen der flüssigen resp. dampfförmigen Verbindung P_2H_4 mit Salzsäure.

Man gewinnt ihn als Nebenproduct bei der Darstellung des nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases PH_3, wenn Phosphorcalcium in concentrirte Salzsäure eingetragen oder selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch Salzsäure hindurchgeleitet wird (s. S. 380).

Im ersteren Falle erscheint der feste Phosphorwasserstoff als ein graugrünliches, im letzteren als ein gelbes Pulver. Die Identität beider Producte dürfte jedoch kaum über alle Zweifel erhaben sein.

Chloride des Phosphors.

§. 12.

Phosphortrichlorid (Phosphorchlorür), PCl_3.

1. Die Darstellung empfehle ich als Vorlesungsversuch folgendermaassen auszuführen:

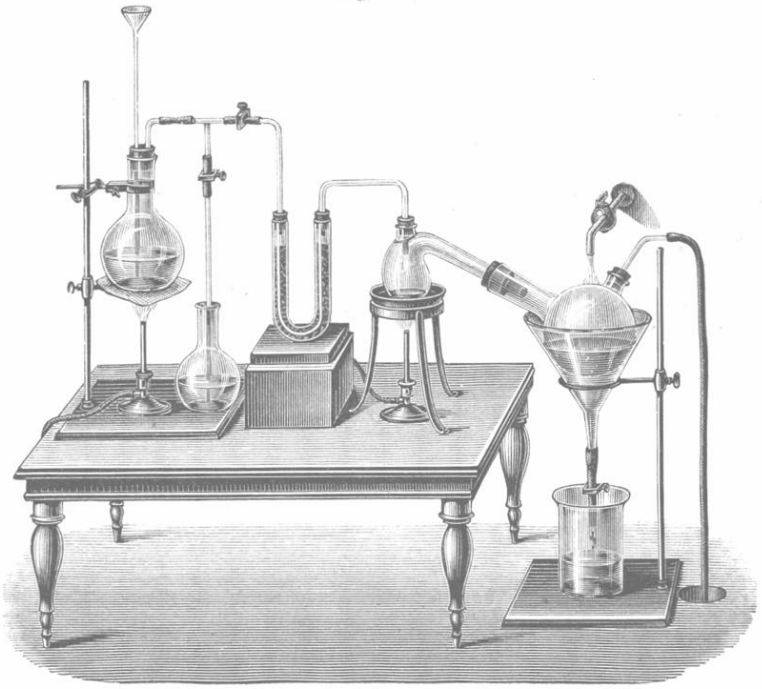
In einer weithalsigen, auf Sandbad ruhenden Retorte, Fig. 250, befinden sich auf einer dünnen Schicht trockenen Sandes einige bohnen-

[1]) Nicht mit der Glasplatte, da diese durch die Verpuffungen in die Höhe geworfen und zertrümmert würde.

grosse Stücke wohl abgetrockneten Phosphors. Durch den Tubulus der Retorte wird ein durch concentrirte Schwefelsäure oder eine Chlorcalciumröhre gut getrockneter, langsamer Chlorstrom durch eine weite Glasröhre eingeleitet. Die mit der Retorte luftdicht verbundene Vorlage muss durch auffliessendes Wasser gehörig kalt gehalten werden.

Die überschüssigen Gase etc., welche aus der Tubulatur der Vorlage entweichen, sind unbedingt in einen gut wirkenden Abzug oder in einen mit feuchtem Kalk und Holzkohle gefüllten Absorptionstopf zu leiten, da sie aufs Empfindlichste belästigen. Sobald das Chlorgas mit dem

Fig. 250.



Phosphor in Berührung kommt, entzündet sich dieser und brennt mit grünlicher Flamme. Damit sich kein Phosphorpentachlorid bildet, muss alsbald die Retorte so stark erhitzt werden, dass nicht das Chlor, sondern der Phosphordampf vorherrscht, was man leicht daran erkennt, dass nicht mehr der Phosphor im Chlor, sondern das aus der Röhre austretende Chlorgas im Phosphordampf brennt und sich somit an der Mündung der Gasleitungsröhre innerhalb der Retorte eine grünliche Flamme zeigt. Die Regulirung des Chlorstromes erfordert durchaus die Anwendung eines Chlorkalk enthaltenden constanten Chlorentwickelungsapparates (siehe S. 214) oder die Anwesenheit einer der S. 216 oder 217 angegebenen

Abzweigungsvorrichtungen [1]). Bei zu viel Chlor bildet sich festes Pentachlorid, welches leicht den Retortenhals verstopfen könnte. Bei zu starkem Erhitzen destillirt Phosphor und es bildet sich daher im Halse der Retorte ein rothgelber Beschlag. Die Operation ist zu unterbrechen, noch ehe aller Phosphor verschwunden ist.

Das Destillationsproduct, Phosphortrichlorid, bildet eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit [2]). Die hierbei entweichenden Dämpfe (phosphorige Säure und Chlorwasserstoff) röthen angefeuchtetes blaues Lackmuspapier sehr energisch.

2. Zersetzung des Phosphortrichlorids durch Wasser.

In ein kaltes Wasser enthaltendes Kölbchen oder Reagenzrohr wird etwas Phosphortrichlorid eingegossen. Anfangs findet keine Einwirkung statt, beim Umschwenken erwärmt sich allmälig der Inhalt des Gefässes und von dem unten befindlichen Trichlorid steigen Gasblasen (Chlorwasserstoff) in die Höhe; zuletzt gelangt die Flüssigkeit in heftiges Aufkochen, wobei Ströme von Chlorwasserstoffgas als dichte Nebel entweichen.

Die stark sauer reagirende Flüssigkeit enthält nun ausser Chlorwasserstoff noch phosphorige Säure, wie durch Erwärmen einer Probe mit Goldchloridlösung nachgewiesen werden mag; es scheidet sich dann metallisches Gold als brauner Niederschlag aus.

Wird die Zersetzung des Phosphortrichlorids mit heissem Wasser an Stelle des kalten ausgeführt, so ist gleich anfangs die Reaction eine sehr stürmische, es scheidet sich etwas amorpher Phosphor ab [3]) und die Flüssigkeit enthält nun Orthophosphorsäure; es ist deshalb zweckmässig, bei der Darstellung von phosphoriger Säure (s. d.) den sich von selbst erhitzenden Kolbeninhalt durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser abzukühlen.

§. 13.

Phosphorpentachlorid, PCl_5.

1. Bildungsweise.

a) Phosphor verbrennt in überschüssigem Chlorgas zu Phosphorpentachlorid. Versuch s. S. 224, e).

---

[1]) Das überflüssige Chlor leitet man am besten durch einen Schlauch in die Abzugsöffnung des Tisches, event. in Natronlauge. [2]) Die von Phosphortrichlorid, sowie von Phosphorpenta- und -oxychlorid ausgestossenen Dämpfe sind äusserst schädlich für die Respirationsorgane und erregen schon bei ziemlich geringer Einathmung Husten, Kopfschmerz und Fieber. Man schütze sich deshalb möglichst bei der Beschäftigung mit diesen Stoffen. [3]) Nach A. Geuther tritt diese Ausscheidung nur bei arsenhaltigem Phosphorchlorür ein und besteht nicht aus Phosphor, sondern aus Arsen. (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 1876, 3. Bd., II. Suppl., S. 122.)

b) Phosphortrichlorid absorbirt Chlorgas und geht in Pentachlorid über.

Zu wenig Phosphortrichlorid, welches sich in einem mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Kölbchen befindet, leitet man wohlgetrocknetes Chlorgas. Die dasselbe zuführende, fast in das Trichlorid eintauchende Röhre muss sehr weit sein und auch die das unabsorbirte Gas dem Abzug zuleitende Röhre darf keinen zu kleinen Querschnitt haben. Nichtsdestoweniger tritt leicht Verstopfung ein. Sehr bald erstarrt ein Theil der Flüssigkeit zu festem, blassgelbem Pentachlorid; dann unterbreche man den Versuch.

2. Zersetzungen des Phosphorpentachlorids.

Beim Oeffnen eines Phosphorpentachlorid enthaltenden Gefässes an der feuchten Luft bilden sich dichte, weisse Dämpfe von Phosphorsäure und Chlorwasserstoff; dieselben röthen blaues Lackmuspapier sehr energisch.

In Wasser geworfen, zersetzt sich Phosphorpentachlorid mit demselben unter bedeutender Erhitzung und lautem Zischen zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure. Man hüte sich, Wasser in ein Phosphorpentachlorid enthaltendes Gefäss gelangen zu lassen, da sofort Explosion eintreten würde.

Wird ganz wenig Wasser vorsichtig zu einer kleinen Menge in offenem Glase befindlichen Phosphorpentachlorids gebracht (etwa mit Hülfe einer Pipette), so bildet sich Phosphoroxychlorid, $POCl_3$ (s. u.), welches sich mit mehr Wasser schliesslich weiter zersetzt zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure.

Analog dieser Entstehungsweise des Phosphoroxychlorids findet auch die Zersetzung des Pentachlorids mit vielen Säuren, vorzugsweise organischen, Alkoholen etc. statt, wobei unter Bildung von Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid entweder die Hydroxylgruppe (OH) in jenen Verbindungen durch Chlor ersetzt und also ein Säurechlorid etc. gebildet wird, oder an Stelle eines nicht zum Hydroxyl gehörigen Sauerstoffatomes zwei Chloratome treten; letzteres ist der weniger häufige Fall. Experimente hierzu dürften in der Vorlesung über organische Chemie anzustellen sein.

§. 14.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

1. Bildungsweisen.

Es entsteht bei der Zersetzung von Phosphorpentachlorid durch ganz wenig Wasser, am besten in Form von Wasserdampf, welchen man zu dem in einem Kolben befindlichen Pentachlorid hinzuleitet.

Durch Destillation von Phosphorpentachlorid mit einer organischen Säure. Hierbei bildet sich meist das Chlorid der betreffenden Säure, welches sammt dem Oxychlorid überdestillirt; durch fractionirte Destillation lassen sich die beiden Producte in der Regel trennen.

Bei Anwendung von Oxalsäure ist dies nicht nöthig, denn die Zersetzung ergiebt neben Phosphoroxychlorid nur Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffgas, $C_2H_2O_4 + PCl_5 = POCl_3 + 2HCl + CO + CO_2$.

2. Darstellung.

In eine geräumige, tubulirte und mit gut abgekühlter [1]), gleichfalls tubulirter Vorlage versehene Retorte wird zunächst 1 Thl. trockene Oxalsäure gebracht und hierauf 2 Thle. Phosphorpentachlorid nachgefüllt. Mit Hülfe eines Glasstabes sind beide Materialien zu vermengen, die Reaction wird durch gelindes Erwärmen der Retorte über dem Drahtnetz eingeleitet und unterstützt; schliesslich ist durch stärkeres Erhitzen (auf 110°) das Phosphoroxychlorid überzudestilliren und sammelt sich dann als wasserhelle Flüssigkeit in der Vorlage. Die aus dem Tubulus der Vorlage entweichenden Gase müssen unbedingt dem Abzug zugeleitet werden, da sie in Folge ihres Gehaltes an Chlorwasserstoff und nicht condensirten Phosphoroxychloriddämpfen äusserst belästigend sind.

§. 15.

Bromide des Phosphors, PBr_3 und PBr_5.

a) Phosphor vereinigt sich mit Brom unter Feuererscheinung je nach den Mengenverhältnissen zu Tri- oder -pentabromid.

Da selbst ganz kleine Phosphorstückchen, welche auf Brom geworfen werden, sehr gefährliche Explosionen verursachen, so demonstrire man die energische Vereinigung in folgender, ganz gefahrloser Weise:

In einem genügend weithalsigen [2]), ungefähr 1 Liter fassenden Kolben werden einige Tropfen Brom durch gelindes Erwärmen verdampft; dann ist ein erbsengrosses Phosphorstückchen, welches mit Fliesspapier vollkommen abgetrocknet wurde, in einem langgestielten und durch eine Korkscheibe gehaltenen (s. S. 224) Eisenlöffelchen in den Bromdampf einzutauchen. Es entwickeln sich weissgelbe Dämpfe und in wenigen Augenblicken entzündet sich der Phosphor und brennt mit ruhiger, gelblicher Flamme. Das Product, Phosphorpentabromid, bildet einen dichten, weissgelben Rauch.

Man halte eine mit Wasser gefüllte Schale bereit, um das Löffelchen sammt dem noch brennenden Phosphor darin einzutauchen. Der lästigen

[1]) Am besten schaltet man einen Liebig'schen Kühlapparat ein. — [2]) Das Eisenlöffelchen muss eingeführt werden können.

Dämpfe halber, welche bei diesem Versuch entweichen, stelle man denselben unter einer Abzugsvorrichtung an.

b) Die Darstellung der Bromverbindungen des Phosphors durch Vermischen der berechneten Quantitäten der in Schwefelkohlenstoff gelösten Elemente lässt sich demonstriren, indem man zu einigen Cubikcentimetern einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff [1]) tropfenweise eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zufügt. Die schwarzbraune Bromlösung wird alsbald unter stürmischem Aufwallen entfärbt. Setzt man nach und nach so viel Bromlösung zu, dass die Flüssigkeit gerade eine gelbe Farbe annimmt, so ist Brom im Ueberschuss vorhanden und Pentabromid gebildet worden. Wird nun die Flüssigkeit auf ein grosses Uhrglas gegossen, so ist in wenigen Augenblicken die Hauptmasse des Schwefelkohlenstoffes verdunstet und es hinterbleibt Phosphorpentabromid als ein dichte Dämpfe ausstossender, weissgelber Rückstand. War zu wenig Brom zugefügt worden, so erhält man weisse, ölartige Tropfen von unreinem Tribromid. Beide Producte zersetzen sich beim Uebergiessen mit ein wenig Wasser, indem Bromwasserstoff und phosphorige resp. Phosphorsäure entsteht. Das Wasser reagirt in Folge dessen stark sauer.

§. 16.

Jodide des Phosphors.

Wie die Bromide, so können auch die Jodide des Phosphors durch Vermischen der in Schwefelkohlenstoff gelösten berechneten Quantitäten der beiden Elemente dargestellt werden. Die Reaction eignet sich indessen kaum zu einem Vorlesungsversuch.

Beim Ueberleiten von trockenem, nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas über schwach erwärmtes Jod verwandelt sich dieses in eine geschmolzene, rothbraune Masse, welche aus Phosphorbijodid besteht, während Phosphoniumjodid in geringer Menge sublimirt.

§. 17.

Sulfide des Phosphors.

1. Bildungsweisen.

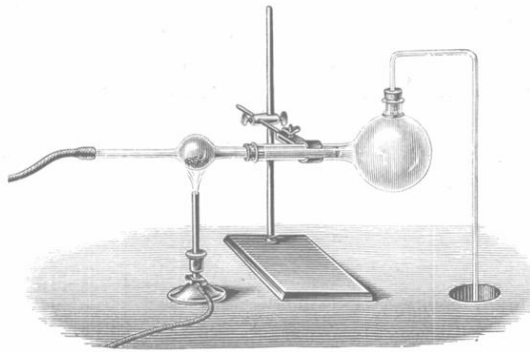
a) Von den sehr zahlreichen Verbindungen des Phosphors mit Schwefel lassen sich einige durch directe Vereinigung der Elemente bei

[1]) Auf die Handhabung dieser Lösung Bezügliches s. S. 364, *α*).

niederer Temperatur darstellen, und man kann deshalb gelben Phosphor, welcher sich unter kaltem oder heissem Wasser befindet, geradezu mit kleinen Schwefelstückchen in Berührung bringen, um jene niederen Sulfide herzustellen. Der Schwefel schmilzt alsbald in den Phosphor hinein und bildet eine hellgelbe, auch beim Erkalten flüssige Masse, welche aus den Verbindungen P_4S und P_2S besteht. Unter 0^0 würden diese Producte krystallinisch erstarren.

b) Die höheren Sulfide bilden sich nicht bei so niedriger Temperatur, als dass die Vereinigung der Elemente unter Wasser ausgeführt werden könnte. Beim Zusammenschmelzen von gelbem Phosphor mit Schwefel entstehen jedoch sehr gefährliche Explosionen und man ist deshalb

Fig. 251.



veranlasst, rothen (sogenannten amorphen) Phosphor zu verwenden und die Reaction in einer Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen.

Um den Versuch auszuführen, wird ein wenig rother (sogenannter amorpher) Phosphor mit etwas Schwefel vermengt in eine Kugelröhre, Fig. 251, gebracht, deren weite Röhre in eine Vorlage mündet.

Die Luft ist aus dem Apparat durch trockene Kohlensäure entfernt zu halten, indem man dieses Gas während der ganzen Operation in langsamem Strom durch die Kugelröhre eintreten lässt. Dann wird die Kugel so weit vorsichtig erwärmt, dass die Reaction eintritt.

Unter heftiger Erhitzung vollzieht sich die Vereinigung der beiden Elemente und ein grosser Theil des Productes sublimirt als weissgelber Beschlag in den stromabwärts gelegenen Theil der Kugelröhre und in die Vorlage; durch gelindes Erhitzen des Sublimats treibt man dasselbe grösstentheils in die Vorlage und unterbricht dann die Operation. Erst wenn die Kugelröhre erkaltet ist, wird die Vorlage abgenommen, damit keine Entzündung eintritt.

2. Zersetzung durch Wasser.

Phosphorsulfide zersetzen sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und phosphorige resp. Phosphorsäure; wenn man daher etwas Wasser

in die Vorlage fliessen lässt, so entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoff, welches an seinem Geruch und an der Eigenschaft, mit Bleisalzlösung getränkte Papierstreifen zu schwärzen, erkannt werden mag.

Fügt man zu dem (trüben) Inhalt der Vorlage einige Tropfen Bleizuckerlösung, so scheidet sich sofort schwarzes Bleisulfid ab.

Arsen.

§. 1.

Eigenschaften.

1. Metallglanz.

Um dem käuflichen, meist mehr oder weniger schwärzlich angelaufenen Arsen das für die krystallinische Modification desselben so charakteristische metallartige, stahlgraue Aussehen zu verleihen, muss die vorhandene dünne Oxydschicht entfernt werden. Dies geschieht schon durch Erhitzen des Arsens in einem trockenen Reagenzröhrchen, wobei sich ein geringes Sublimat bildet; schöner noch erhält das Arsen seinen Metallglanz, wenn man auf den Boden des Röhrchens etwas Jod bringt und hierauf die Arsenstücke legt. Beim Erhitzen sublimirt das Jod zum Arsen und dieses überzieht sich mit einer gelblichen Haut, welche bei stärkerem Erhitzen verdampft, indem sie sich an den kälteren Stellen des Reagenzrohres als rothgelbes Sublimat (Arsenjodür) anlegt und metallglänzendes Arsen zurücklässt.

Derselbe Zweck lässt sich auch durch Erwärmen des Arsens mit Lösung von unterchlorigsaurem Natrium erreichen.

2. Sublimationsfähigkeit des Arsens.

Getrocknete Kohlensäure wird durch eine 20 bis 30 cm lange Verbrennungsröhre geleitet, in welcher sich etwas Arsen befindet. Sobald die Luft ausgetrieben ist, erhitzt man das Arsen durch eine kräftige Gasflamme, bis es vollständig verdampft ist, und weiter stromab ein glänzendes, theils bleigraues, theils schwarzes Sublimat gebildet hat, welches die beiden Modificationen des Arsens, die krystallinische und die amorphe, darstellt.

3. Brennbarkeit im Sauerstoff.

a) Wird etwas Arsen auf einem Eisenblech an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, kaum sichtbarer Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid, welches sich als dichter, weisser Rauch erhebt.

b) In reinem Sauerstoffgas auf die Entzündungstemperatur gebracht, liefert das Arsen eine Flamme von äusserst hellem, weissem Lichte. Der Versuch kann in der Art ausgeführt werden, wie bei der Darstellung des Arsenigsäure-Anhydrids angegeben ist (s. §. 2, 1, a). Hierbei sind die nicht condensirten Dämpfe, welche aus der Vorlage austreten, durch eine Röhre dem Abzug zuzuleiten.

Das Verbrennungsproduct, Arsenigsäure-Anhydrid, condensirt sich an den kalten Glaswänden als ein weisser Beschlag.

§. 2.

Arsenigsäure-Anhydrid, As_4O_6.

1. Darstellung.

a) Durch Verbrennung von Arsen. In die Kugel des Apparates Fig. 251, S. 396, wird etwas trockener Sand gebracht und auf denselben ein Stückchen Arsen gelegt. Während ein langsamer Strom von Sauerstoffgas die Röhre passirt, erhitzt man das Arsen in der Kugel bis zu seiner Entzündung, welche mit sehr heller, weisser Flamme erfolgt. Das Verbrennungsproduct, Arsenigsäure-Anhydrid, bildet einen dichten, weissen Rauch, der sich an den kälteren Stellen der Kugelröhre und in der Vorlage zu einem weissen, pulverigen Sublimat verdichtet. Die nicht condensirten Dämpfe sind dem Abzug zuzuleiten.

Wird eine dreiarmige Kugelröhre (s. bei Fig. 190, S. 274) verwendet, so kann man mit Bequemlichkeit nach dem vollständigen Verbrennen des ersten Arsenstückes ein zweites, dann ein drittes u. s. f. in die Kugel herabfallen lassen, und so eine ziemliche Menge des Anhydrids gewinnen. Sollten sich die Röhren schliesslich verstopfen, so muss der Versuch unterbrochen werden.

b) Quantitative Synthese und Formelberechnung des Arsenigsäure-Anhydrids s. S. 78, 8.

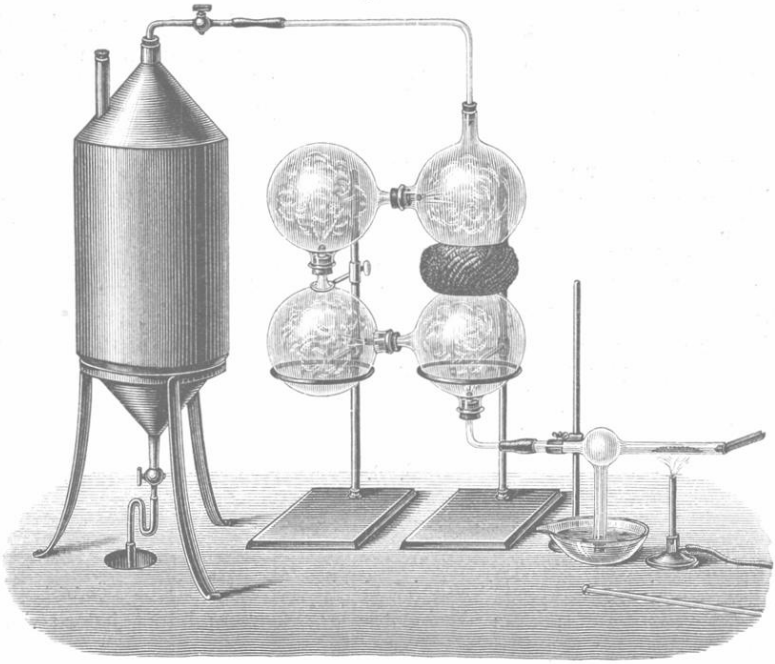
c) Rösten von Arsenkies. Diese hüttenmännische Arbeit liefert das im Handel vorkommende Arsenik und es erscheint darum zweckmässig, diese Operation durch einen Vorlesungsversuch zu demonstriren.

Gepulverten Arsenikkies erhitzt man in dem einen horizontalen Arm der vielfach benutzten dreiarmigen Kugelröhre [1]), welche in der gezeichneten Weise, Fig. 252, mit einigen communicirenden, grossen Glaskugeln verbunden ist. Letztere repräsentiren die sogenannten Giftkammern, an

[1]) Es wird von Vortheil sein, eine Kugelröhre verwenden zu können, deren horizontale Arme nicht enger als 1,5 cm sind. Statt durch den Stopfen verschlossen zu sein, könnte die verticale Röhre bis in das Wasser tauchen, doch dürfte dann leichter ein Springen der innen benetzten Glaswände beim Herabfallen der Oxyde eintreten.

deren Wänden sich das Arsenik niederschlägt. Ein Aspirator oder eine sonstige Saugvorrichtung versieht die Stelle des Fabrikschornsteins. Der Arsenikkies braucht nur wenig forterhitzt zu werden, sobald er einmal Glühhitze erreicht hat. Der dichte weisse Arsenikdampf hat in einigen Augenblicken die Kugeln innen mit Sublimat überzogen. Um die Erneuerung der abgerösteten Erze zu zeigen, entfernt man den Stopfen an dem abwärts gerichteten Arm der Kugelröhre und stösst das Erzpulver mit einem Glasstabe in die Kugel. Das herabfallende glühende Erz löscht sich sofort in dem untergestellten Wassergefäss. Mit Hülfe eines Karten-

Fig. 252.



blattes und des Glasstabes kann leicht eine neue Quantität Arsenikkies in die Röhre eingeführt werden.

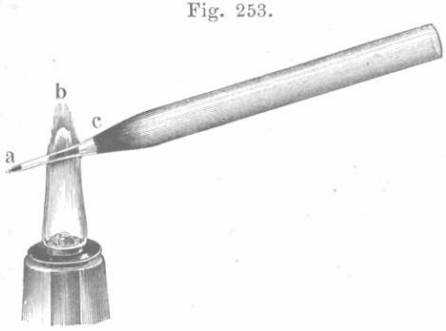
Eine gewöhnliche zweiarmige Kugelröhre kann mit demselben Effect benutzt werden, nur ist dann die Erneuerung der Beschickung nicht gut auszuführen. Eine ziemlich geringe Menge Arsenikkies liefert genug Arsenik, um alle Kugeln innen mit weissem Beschlag zu überziehen.

2. Versuche über Eigenschaften des Arsenigsäure-Anhydrids.

a) Reduction durch glühende Kohle. In die zugeschmolzene, lang ausgezogene Spitze eines federkieldicken Glasröhrchens, Fig. 253 (a. f. S.), bringt man einige Körnchen weissen Arseniks (*a*), schiebt einen

Kohlensplitter (*b*) darüber, so dass dieser etwas vom Arsenik entfernt liegen bleibt und erhitzt zunächst die Kohle durch eine kleine Flamme zum Glühen und dann das Arsenik. Sein Dampf streicht über die Kohle, wird hier reducirt und der entstandene Arsendampf sublimirt an den kälteren Theil der Röhre, wo er sich als ein schwarzer Spiegel (*c*), sogenannter Arsenspiegel, anlegt.

Fig. 253.



b) Lösungsmittel für Arsenik. In kaltem Wasser löst sich Arsenigsäure-Anhydrid nur sehr wenig.

In Salzsäure lösen sich beide Modificationen des Arseniks etwas leichter; aus dieser Lösung verflüchtigt sich beim Kochen Arsenchlorür, $AsCl_3$.

Dass die Lösung der glasartigen, amorphen Modification in kochender Salzsäure beim Erkalten unter Lichtentwickelung Krystalle der anderen (krystallinischen) Modification ausscheidet, mag hier erwähnt sein; als Vorlesungsversuch lässt sich diese interessante Thatsache nicht verwerthen. Bezüglich der wässerigen Lösung des Anhydrids siehe folgenden Paragraphen.

§. 3.

Arsenige Säure

ist hypothetisch; wahrscheinlich ist sie in der wässerigen Lösung des Anhydrids enthalten; beim Verdunsten des Wassers bleibt jedoch Anhydrid zurück.

1. Beim Erwärmen gepulverten Arsens mit verdünnter Salpetersäure entweichen braunrothe Dämpfe und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure resp. Anhydrid gelöst, wie durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden kann, welches in der etwas verdünnten Flüssigkeit einen gelben Niederschlag von Arsensulfür erzeugt.

In Kali- und Natronlauge löst sich das Arsenigsäure-Anhydrid mit Leichtigkeit, indem arsenigsaure Salze, Arsenite, entstehen.

2. Reactionen der arsenigen Säure (resp. der wässerigen Lösung des Anhydrids) und ihrer löslichen Salze.

Schwefelwasserstoffwasser färbt die wässerige Lösung des Arseniks gelb, ohne einen Niederschlag zu bewirken; fügt man dann eine

Säure, z. B. Salzsäure, zu, so scheidet sich sofort Arsentrisulfid, As_2S_3, als gelber Niederschlag aus. Neutrale oder alkalische Lösung arsenigsaurer Salze werden gleichfalls erst nach Zusatz überschüssiger Salzsäure gefällt.

Der Niederschlag von Arsentrisulfid wird von Kali- oder Natronlauge, von Ammoniak, ferner von alkalischen Carbonaten und Sulfiden, z. B. Ammoniumsulfid, gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden.

Salpetersaures Silber erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine oder nur ganz geringe Trübung; wird aber etwas Ammoniak beigefügt, so bildet sich arsenigsaures Silber, Ag_3AsO_3, als gelber Niederschlag. Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit setzt man etwas Ammoniak hinzu, so dass sich der Niederschlag auflöst, und erhitzt die so erhaltene Lösung zum Sieden; es scheidet sich metallisches Silber als graues Pulver aus, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

Die wässerige Lösung des Anhydrids wird leicht durch Kupfer reducirt; so überzieht sich ein blankes Kupferblech, welches in die mit etwas Salzsäure versetzte, kochend heisse Lösung getaucht wird, alsbald mit einer grauen Rinde von Arsenkupfer. Diese Erscheinung tritt auch bei sehr grosser Verdünnung der Arsenlösung ein und eignet sich daher als empfindliche Reaction auf arsenige Säure.

Aus der salzsauren Lösung der arsenigen Säure fällt ein eingetauchtes blankes Zinkblech sofort Arsen als schwarzes Pulver. Gleichzeitig enthält das entweichende Wasserstoffgas Arsenwasserstoff.

Schwefelsaures Kupfer bewirkt in neutralen Lösungen von Arseniten einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer.

Arsenige Säure, in überschüssiger Kali- oder Natronlauge gelöst, giebt auf Zusatz von ein wenig verdünnter Kupfersulfatlösung keine Fällung, sondern eine blaue Flüssigkeit. Wird letztere zum Sieden erhitzt, so scheidet sich Kupferoxydul als rother Niederschlag aus; die Lösung enthält dann arsensaures Alkali.

Frisch gefälltes und ausgewaschenes Eisenhydroxyd wird in eine wässerige Lösung von arseniger Säure eingetragen, einige Minuten unter öfterem Umrühren stehen gelassen und dann abfiltrirt. Das Filtrat ist jetzt frei von Arsenik. Dieser Vorgang wird am besten so demonstrirt, dass man zu einer mit etwas Salzsäure versetzten Probe der ursprünglichen Arseniklösung und dann auch späterhin zur abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoffwasser fügt. Im ersteren Falle entsteht ein kräftiger Niederschlag von Arsensulfür, im anderen bleibt die Flüssigkeit klar — vorausgesetzt, dass das Eisenhydroxyd gehörig im Ueberschuss war und lange genug wirken konnte.

Diese Reaction beweist die Anwendbarkeit des Eisenhydroxyds als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen. Die wichtigen Reactionen, welche auf der Bildung und Zersetzung des Arsenwasserstoffs und Schwefelarsens beruhen, siehe weiter unten.

§. 4.

Arsensäure, AsO_4H_3.

1. Bildungs- und Gewinnungsweisen.

a) Darstellung durch Digestion von Arsenik oder Arsen mit concentrirter Salpetersäure. In der Wärme entsteht hierbei Arsensäure unter starker Entwickelung braunrother Dämpfe.

Der Versuch ist am besten in einem Glaskolben auszuführen, welcher über dem Drahtnetz erwärmt wird.

b) Bildung durch Oxydation von arseniger Säure mittelst Chlor und Königswasser. Arsenigsäure-Anhydrid in wässeriger Lösung wird durch eingeleitetes Chlor oder zugefügtes Chlorwasser zu Arsensäure oxydirt.

Auch in Königswasser löst sich Arsenigsäure-Anhydrid beim Erhitzen zu Arsensäure, gleichzeitig entweicht aber etwas Arsenchlorid in Dampfform und die Operation ist deshalb entweder in sehr kleinem Maassstabe im Reagenzrohre oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte vorzunehmen. Der Uebergang der arsenigen Säure in Arsensäure kann durch die Reaction mit Magnesiamischung nachgewiesen werden (s. u.).

c) Arsenige Säure und Brom. Wässerige Lösung der arsenigen Säure entfärbt zugefügtes Bromwasser augenblicklich; sobald Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt, ist Brom im Ueberschuss und alles Arsen als Arsensäure vorhanden, welche durch Magnesiamischung charakterisirt werden kann.

d) Arsenige Säure und Jod. Die wässerige Lösung der arsenigen Säure entfärbt zugefügte Lösung von Jod in Jodkalium bei gelindem Erwärmen. Im Uebrigen verfahre man wie bei Brom.

e) Arsenige Säure und unterchlorigsaures Natrium. Beim Vermischen der wässerigen Lösungen und gelindem Erwärmen vollzieht sich die Oxydation äusserst leicht.

2. Arsensaure Salze.

a) Bildungsweisen.

α) Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; sie können auch erhalten werden, wenn man zu salpetersaurem Kalium, welches in einem trockenen Reagenzröhrchen stark über die Schmelztemperatur erhitzt ist, fein gepulvertes Arsen mit Hülfe eines Kartenblattes einstreut. Unter lebhaftem Aufschäumen verbrennt das Arsen mit bläulichfahler Flamme und die geschmolzene Masse enthält arsensaures Salz.

Wird chlorsaures Kalium statt des Salpeters verwendet, so ist die Verbrennung des Arsens von weisslichem, sehr glänzendem Lichte begleitet.

Ein inniges Gemenge von fein gepulvertem Arsen und chlorsaurem Kalium explodirt schon durch einen kräftigen Hammerschlag unter Feuererscheinung. Zu dem etwas gefährlichen Versuche benutze man nur eine kleine Messerspitze des Gemisches und umwickele die Hand mit einem Tuche, da oft kleine Arsenkörnchen brennend umherfliegen.

β) Die normalen Arsenate der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, werden aber von Säuren gelöst. Man erhält sie durch Zersetzung der betreffenden Metallsalze durch arsensaures Kalium oder Natrium.

b) Reactionen der Arsensäure und ihrer löslichen Salze.

Salpetersaures Silber bewirkt in neutralen Lösungen der Arsenate einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber, $Ag_3 As O_4$.

Schwefelsaures Kupfer fällt blaugrünes Kupferarsenat.

Schwefelsaures Magnesium, mit Chlorammonium und Ammoniakflüssigkeit versetzt, giebt mit der Lösung eines arsensauren Salzes einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumarsenat, $Mg N H_4 As O_4 + 6 H_2 O$ (analog der Orthophosphorsäure-Reaction).

Schwefelwasserstoff (-wasser) wirkt in der Kälte sehr langsam, rascher beim Erhitzen auf die angesäuerte Lösung von Arsensäure oder deren Salze, indem unter Reduction Arsentrisulfid gebildet und nebst freiem Schwefel ausgeschieden wird.

§. 5.

Arsenwasserstoffgas, $As H_3$.

Dieses höchst giftige Gas wird in reinem Zustande durch Auflösen von Arsenzink in verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Da aber alle Reactionen des Arsenwasserstoffs ebenso gut mit Wasserstoffgas ausgeführt werden können, welchem eine höchst geringe Quantität Arsenwasserstoff beigemengt ist, so wird man in Vorlesungen auf die Darstellung des reinen Arsenwasserstoffs verzichten, um so mehr, als das Experimentiren mit demselben seiner furchtbaren Giftigkeit halber eine gefährliche und nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln ausführbare Arbeit ist.

1. Bildungsweise und Zersetzung durch Wärme.

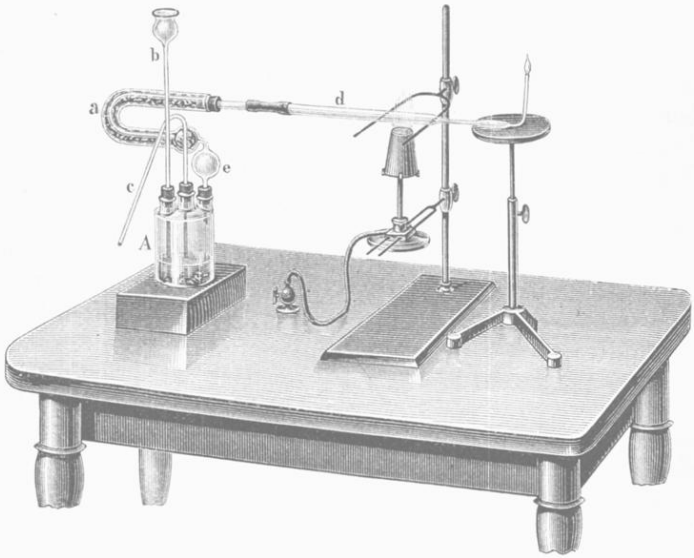
Arsenwasserstoffgas bildet sich beim Zusammentreffen von arseniger oder Arsensäure mit nascirendem Wasserstoff.

Man hat also nur nöthig, einige Tropfen einer Lösung von arseniger oder Arsensäure oder eines ihrer Salze zu Zink hinzuzufügen, welches mit verdünnter Schwefelsäure übergossen ist.

Der hierzu dienende und gleichzeitig zur Veranschaulichung der wichtigsten Eigenschaften des Arsenwasserstoffs geeignete Apparat, Fig. 254, besteht aus einem nicht zu kleinen, mit reinem (arsenfreiem) Zink und reiner (arsenfreier) verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentwickelungsgefäss *A*, einer Chlorcalcium enthaltenden Trockenröhre *a* und der an mehreren Stellen verengten Glasröhre *d* aus schwer schmelzbarem Glase. (Marsh'scher Apparat.)

Da die Wasserstoffentwickelung aus reinem Zink nur sehr langsam stattfindet, so ist man genöthigt, um einen genügend kräftigen Gasstrom

Fig. 254.



zu erhalten, einige Tropfen Platinchloridlösung durch das Trichterrohr in den Entwickelungskolben zu spülen, worauf dann nach wenigen Augenblicken stärkere Gasentwickelung erfolgt. Wenn angenommen werden kann, dass alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet man das aus der aufwärts gebogenen Röhre ausströmende Gas. Die Wasserstoffflamme muss fast unsichtbar sein und darf an eine hineingehaltene Porcellanschale keine dunkle Flecken absetzen.

Nun spült man einen [1]) Tropfen einer Lösung von arseniger oder Arsensäure oder eines Salzes dieser Säuren durch die Trichterröhre mittelst der Spritzflasche in den Entwickelungskolben hinab und nach wenigen Augenblicken verändert die Wasserstoffflamme ihr Aussehen; sie wird bläulichweiss und entsendet weisse Dämpfe von Arsenigsäure-

[1]) Bei zu viel Arsenflüssigkeit wird die Gasentwickelung meist so stürmisch, dass der Kolbeninhalt übersteigt und der Versuch verdorben ist.

Anhydrid. Hält man jetzt eine Porcellanschale in die Flamme, so entstehen sofort braunschwarze, glänzende Arsenflecken.

Um einige solcher Arsenflecken weiter behandeln zu können, lässt man sie sich im Inneren mehrerer Porcellanschalen bilden und hebt diese bis späterhin auf.

Die Zerlegung des Arsenwasserstoffs durch schwache Glühhitze wird nun durch Erhitzen der Reductionsröhre, wie Fig. 250 zeigt, ausgeführt. Will man den entstehenden Arsenspiegel, in einer Röhre eingeschmolzen, bei den Zuhörern circuliren lassen, so erhitzt man eine passende Stelle der Röhre, so dass sich etwas weiter stromab ein schöner Arsenspiegel bildet, entfernt dann den Wasserstoffapparat und schmilzt die dünn ausgezogenen Röhrentheile in der Gasflamme ab.

Zur näheren Charakteristik des Arsenfleckes im Porcellanschälchen giesst man einige Tropfen von gelöstem unterchlorigsaurem Natrium (Bleichflüssigkeit) in dasselbe, wodurch der Fleck sofort verschwindet.

Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 specif. Gew. löst einen Arsenfleck schon in der Kälte, oder bei ganz geringem Erwärmen.

2. Arsenwasserstoff und Silberlösung.

Nachdem an dem vorstehend beschriebenen Apparate die Reductionsröhre entfernt worden war, leitet man das Gas durch eine abwärts führende Röhre in etwas neutrale Silberlösung. Sehr bald — nöthigenfalls nach erneutem Zusatz einiger Tropfen der arsenige Säure etc. enthaltenden Lösung durch die Trichterröhre des Gasentwickelungsapparates — entsteht ein schwarzer Niederschlag von fein zertheiltem, metallischem Silber (oder Arsensilber?), indem der Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydirt wird.

§. 6.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

1. Bildungs- und Gewinnungsweisen.

a) Fein gepulvertes Arsen entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas und verbrennt zu einem dichten, weissen Rauch, siehe Fig. 159, S. 224.

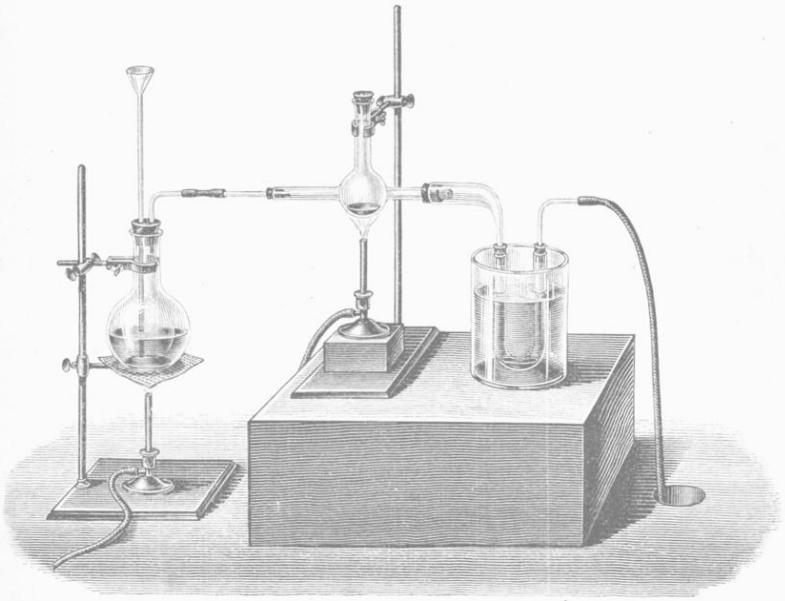
b) Die Gewinnung des Productes nach dieser Reaction kann mit demselben Apparate ausgeführt werden, welcher zur Darstellung des Schwefelchlorürs benutzt wurde, Fig. 255 (a. f. S.). In die Kugel legt man einige erbsengrosse Arsenstückchen, leitet einen wohl getrockneten Chlorstrom durch die Röhre und erhitzt die Kugel vorsichtig bis zur Entzündung des Arsens. Das entstehende Chlorarsen verdichtet sich in der gut abgekühlten Vorlage, welche luftdicht an der Kugelröhre befestigt sein muss. Das überschüssige Chlorgas sammt den nicht conden-

sirten, höchst giftigen Chlorarsendämpfen ist dann in einen sehr gut ziehenden Abzug, eventuell in einen mit Natronlauge gefüllten Cylinder zu leiten.

c) Wird arsenige Säure mit concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt, so entweicht Arsenchlorür.

In einer kleinen tubulirten Retorte erhitzt man eine Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und fängt

Fig. 255.



die entweichenden Dämpfe in einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage auf. Sobald einige Tropfen übergegangen sind, unterbricht man die Destillation und beweist durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, dass im Destillat Arsen enthalten ist.

§. 7.

Arsentribromid, $AsBr_3$.

1. Bildung.

Arsentribromid wird durch directe Vereinigung von Arsen mit Brom erhalten. Am besten löst man etwas Brom in Schwefelkohlenstoff, fügt ein wenig fein gepulvertes Arsen zu und schüttelt. Die braune Flüssigkeit wird hierbei alsbald entfärbt; durch Verdunsten derselben in einer Glasschale auf dem Wasserbade und darauf folgendes Abkühlen

der Schale (indem man diese auf kaltem Wasser schwimmen lässt) erstarrt die Flüssigkeit in wenigen Augenblicken zu strahligen, farblosen Krystallen von Arsentribromid.

2. Zersetzung durch Wasser.

Arsentribromid und Wasser zersetzen sich unter Ausscheidung schwer löslichen Arsenigsäure-Anhydrids. Wird daher das bei 1. erhaltene krystallisirte oder flüssige Arsentribromid in dem Uhrglase mit einigen Tropfen Wasser zusammengebracht, so bildet sich sofort ein festhaftender, weisser Niederschlag.

§. 8.

Arsentrijodid, AsJ_3.

Wird aus einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff und gepulvertem Arsen durch gelindes Erwärmen im Reagenzrohr erhalten. Die ursprünglich violette Flüssigkeit zeigt sehr bald eine gelbbraune Farbe und hinterlässt beim Verdunsten auf einem Uhrglase ziegelrothe Krystalle.

Mit Wasser benetzt, werden diese nach wenigen Augenblicken in weisses, dichtes Arsenigsäure-Anhydrid verwandelt.

§. 9.

Arsenbisulfid, Realgar, As_2S_2.

Diese Verbindung kann durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsen oder Arsenigsäure-Anhydrid dargestellt werden. Der Versuch dürfte in einem trockenen Reagenzröhrchen auszuführen sein, bietet aber keine besonderen Erscheinungen (Unterschied des Verhaltens von Phosphor und Arsen).

Das im Handel vorkommende rothe Arsenikglas, ein Gemenge von Arsenbisulfid, anderen Schwefelungsstufen des Arsens und Arsenik in wechselnden Verhältnissen, dient zur Herstellung des (sogenannten indianischen) Weissfeuers. Dasselbe ist eine innige Mischung von 2 Thln. fein gepulvertem Arsenikglas mit 24 Thln. trockenem, pulverisirtem Salpeter. Das Gemenge wird auf einen Ziegelstein geschüttet und durch eine Flamme entzündet.

§. 10.

Arsentrisulfid, Auripigment, As_2S_3.

1. Bildung.

Aus der mit einer Säure versetzten Lösung der arsenigen Säure oder ihrer Salze fällt Schwefelwasserstoff (-wasser) Arsentrisulfid als citronengelbes Pulver.

Aus angesäuerten Arsensäurelösungen wird erst beim Erhitzen Arsentrisulfid mit Schwefel vermengt niedergeschlagen.

2. Sulfarsenite.

Das Arsentrisulfid löst sich mit Leichtigkeit in alkalischen Sulfiden, z. B. Kalium- oder Ammoniumsulfid, indem den arsenigsauren Salzen entsprechende Sulfarsenite gebildet werden.

Eine Lösung, welche durch Sättigen von concentrirtem Ammoniumsulfid mit Arsentrisulfid bei gelinder Wärme hergestellt und filtrirt worden war, scheidet beim Vermischen mit viel Alkohol Ammoniumsulfarsenit, $(NH_4)_3 AsS_3$, als weissen krystallinischen Niederschlag ab.

Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure zu Sulfarsenitlösungen bewirkt Zersetzung dieser Verbindung, wobei Arsentrisulfid niederfällt und das alkalische Schwefelmetall unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt wird.

Arsentrisulfid (gefälltes und unter Wasser aufbewahrtes) löst sich auch leicht in Kali- oder Natronlauge und in Ammoniakflüssigkeit; dabei bildet sich Arsenit (arsenigsaures Salz) und Sulfarsenit (sulfarsenigsaures Salz). Aus dieser Lösung fällt verdünnte Salz- oder Schwefelsäure alles Arsen als Arsentrisulfid.

Die Salzlösungen vieler Schwermetalle werden durch die Lösungen der alkalischen Sulfarsenite niedergeschlagen, indem unlösliche Sulfarsenite der Schwermetalle entstehen. So scheidet die Lösung von Arsentrisulfid in möglichst wenig Kalium- oder Ammoniumsulfid aus Bleisalzen (Bleinitratlösung z. B.) einen rothgelben Niederschlag, $Pb_2As_2S_5$, ab, entsprechend einer hypothetischen Säure $H_4As_2S_5$.

3. Abscheidung des Arsens aus Arsentrisulfid.

Bei der Nachweisung des Arseniks in Vergiftungsfällen erhält man in der Regel das Arsen als Trisulfid, welches im Marsh'schen Apparat und auch durch Kohle nicht oder nur theilweise reducirt wird.

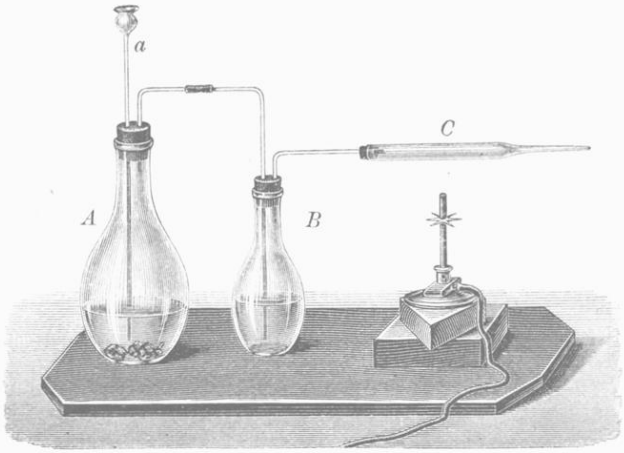
Dies geschieht aber vollständig, wenn das Schwefelarsen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen trockenem Cyankalium und ebensolchem kohlensauren Natrium zusammengeschmolzen wird; alles Arsen sublimirt an die kältere Gefässwand als glänzender Arsenspiegel.

a) Als Vorlesungsversuch wird man diese Reaction nicht in einem kleinen Röhrchen, sondern mit nicht zu wenig Substanz in einem trockenen Reagenzrohre ausführen. In dasselbe bringt man zuerst eine kleine Messerspitze voll trockenes Arsentrisulfid, überschüttet dieses mit der etwa sechsfachen Quantität jenes frisch bereiteten und trockenen Gemenges aus Cyankalium und calcinirter Soda und erhitzt gelinde über der Gaslampe. Entweichen noch Wasserdämpfe, so wischt man die oben condensirten Tröpfchen mit einem gedrehten Filtrirpapierfidibus aus und erhitzt dann bis zum Glühen. Vollständige Trockenheit des Gemenges und der Reagenzröhre ist zum Gelingen des Versuches durchaus nöthig.

b) Die Reduction wird sehr erleichtert und empfindlicher gemacht, wenn sie in einem Strome trockener Kohlensäure vollführt wird.

Dazu dient der Apparat Fig. 256. Im Kolben *A* wird aus Marmorstückchen und Salzsäure Kohlensäure-Anhydrid entwickelt, welches beim

Fig. 256.



Durchstreichen durch die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche *B* getrocknet wird und dann in die Röhre *C* gelangt, in welcher sich das trockene Gemenge des Schwefelarsens (resp. des auf Arsen zu prüfenden Schwefelwasserstoffniederschlages) mit Cyankalium und Natriumcarbonat befindet. Fig. 257 stellt die Reductionsröhre deutlicher dar; bei

Fig. 257.

de liegt das Gemenge, welches zuerst im Kohlensäurestrome so lange gelinde erwärmt wird, bis alle etwa auftretenden Wasserdämpfe entfernt

sind. Dann erhitzt man die Stelle zum Glühen und beobachtet die Bildung eines sich gegen *h* hin anlegenden, glänzenden Arsenspiegels.

c) Um Arsensulfide in eine zur Nachweisung des Arsens im Marsh'schen Apparat geeignete Form zu bringen, schmilzt man in einem kleinen Porcellantiegel oder besser in einem trockenen Reagenzröhrchen (weil dieses durchsichtig ist) etwas Salpeter und erhitzt denselben noch über seine Schmelztemperatur. Dann lässt man getrocknetes Arsentrisulfid in ganz kleinen Portionen mit Hülfe eines Kartenblattes auf den Salpeter herabfallen und beobachtet eine von glänzender Feuererscheinung begleitete Verpuffung. Die Schmelze giesst man nun auf einen Stein oder in einen Porcellanscherben aus; sie enthält alles Arsen als arsensaures Kalium.

Da in der geschmolzenen Masse noch viel unzersetzter Salpeter vorhanden ist, welcher im Marsh'schen Apparat die Reaction beeinträchtigen würde [1]), so müsste zuvor die Salpetersäure durch Abdampfen der in Wasser gelösten Schmelze mit überschüssiger Schwefelsäure vollständig entfernt werden. Diese Operation dürfte aber für den Vorlesungszweck zu viel Zeit beanspruchen und wird deshalb nur anzudeuten, aber nicht auszuführen sein.

§. 11.

Arsenpentasulfid, As_2S_5.

Natriumsulfarseniat, Na_3AsS_4, wird gewonnen durch Sättigen von Natriummonosulfidlösung mit Arsentrisulfid und der erforderlichen Quantität Schwefel, um Pentasulfid bilden zu können. Beim Abdampfen werden Krystalle der Verbindung erhalten, aus deren Lösung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Arsenpentasulfid sich als citronengelber Niederschlag abscheidet. Da sich derselbe vom Arsentrisulfid äusserlich nicht unterscheidet, so lässt sich die Addition von Schwefel nicht erkennen und der Versuch ist somit als uncharakteristisch zu bezeichnen.

Arsenpentasulfid löst sich leicht in alkalischen Sulfiden und Laugen, indem dabei die entsprechenden Sulfarsenate, resp. neben Arsenaten (arsensauren Salzen) im letzteren Falle entstehen. Zusatz von Chlorwasserstoffsäure schlägt Arsenpentasulfid aus diesen Lösungen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, resp. ohne dieselbe, nieder.

---

[1]) Wird zu Zink, welches mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, etwas Salpetersäure oder Salpeterlösung gefügt, so hört momentan die Gasentwickelung auf und beginnt erst dann wieder, wenn alle Salpetersäure in Ammoniumsalz umgewandelt ist.

Antimon.

§. 1.

Eigenschaften.

a) Schmelzbarkeit. Ein Stück Holzkohle wird mit einer geringen Vertiefung versehen und in derselben ein erbsengrosses Antimonstückchen durch die Löthrohrflamme erhitzt. Wenn es zu einer Kugel geschmolzen ist, erhitzt man diese noch einen Augenblick stark und lässt sie dann auf einen horizontal liegenden Bogen weissen, glatten Schreibpapieres fallen, dessen Ränder einen Finger breit nach oben aufgebogen sind. Die Kugel zerspringt in zahllose glühende Körnchen, welche, weissen Rauch ausstossend, auf dem Papier kurze Zeit hin- und hergleiten und dasselbe bei der Berührung bräunen.

b) Sprödigkeit. Ein Stück Antimonmetall, welches in Papier gewickelt ist, wird auf dem Ambos stark mit einem Hammer geschlagen. Beim Oeffnen der Papierhülle zeigt sich das Antimon in Pulver verwandelt.

§. 2.

Explosives Antimon.

Unter dieser Bezeichnung versteht man eine Ablagerung von unreinem, metallischem Antimon, welche bei der Zerlegung einer Antimontrichloridlösung durch einen sehr schwachen galvanischen Strom gebildet wird. Die hierbei entstehende metallglänzende Schicht zeigt die eigenthümliche Erscheinung, dass sie beim leisesten Ritzen mit einem scharfen Gegenstande oder beim Daraufleiten eines Inductionsfunkens augenblicklich unter Erglühen mit starkem Zischen und Ausstossen weisser Dämpfe zerspringt.

Zur Herstellung solchen Productes füllt man ein Becherglas mit der käuflichen Antimontrichloridlösung, *liquor stibii chlorati* (specif. Gew. 1,35), und bringt in dasselbe ein grösseres Stück gegossenen Antimons, dessen über die Flüssigkeit ragender Theil mit dem positiven (Kohlen-) Pol eines einzigen Bunsen'schen Elementes in Verbindung steht. Dem Antimonstück gegenüber in der Entfernung von etwa 5 cm hängt man

einige ausserhalb der Flüssigkeit mit einander in metallischer Berührung stehende dünne Platindrähte, welche mit dem negativen (Zink-) Pole des Elementes in leitender Verbindung stehen, doch so, dass irgendwo in den Strom ein starker Widerstand eingeschaltet ist. Derselbe kann durch einen etwa 200 m langen Kupferdraht bewirkt werden. Nach einigen Tagen haben sich die in die Flüssigkeit getauchten Drähte mit einem silberglänzenden Ueberzug bedeckt; sie werden dann mit Wasser abgespült und mit Fliesspapier vorsichtig abgewischt.

Statt, wie R. Böttger angiebt, die Stromstärke durch Einschaltung eines sehr langen Drahtes zu mässigen, bediente ich mich mit ausgezeichnetem Erfolge eines Bunsen'schen Elementes mittlerer Grösse, welches einen bis zwei Tage vor Ausführung der Elektrolyse mit concentrirter Salpetersäure und angesäuertem Wasser beschickt worden war. Bis zum Gebrauch ist die Wirkung des Elementes so schwach geworden, dass man den Strom direct in das Zersetzungsgefäss einführen kann. Der vom Zinkpol kommende Kupferdraht wird quer über das Becherglas gelegt, in welchem sich die Antimonlösung befindet; man schlingt dann einige recht dünne Platindrähte mit ihrem oberen Ende um den Kupferdraht, so dass sie in die Flüssigkeit herabhängen. Ist die Entfernung zwischen den Platindrähten zu gering, so stossen die entstehenden, 5 bis 10 mm dick werdenden Ablagerungen gegen einander und explodiren von selbst. Schon nach einem halben Tage sind die Drähte mit dickem, compactem Metallüberzug bedeckt. Eine neuere Beschreibung desselben Versuches s. Poggendorff's Annal. Beibl. 4, 402.

Ritzt man (in der Vorlesung) einen solchen Antimonüberzug mit einer Nadel oder Feile, so zeigt sich sofort die oben erwähnte explosionsartige Erscheinung, wobei es gerathen sein dürfte, die Augen durch eine Brille zu schützen.

Dieses „explosive" Antimon enthält nach neueren Untersuchungen stets Chlorantimon als wesentlichen Bestandtheil. R. Böttger[1]) schliesst aus den stark reducirenden Eigenschaften des Productes, dass es auch Wasserstoff occludirt habe, doch wirkt auch Chlorantimon reducirend.

§. 3.

Antimonoxyd, Sb_4O_6.

1. Bildung.

a) Der von glühendem Antimon aufsteigende, sowie der beim Verbrennen von Antimonwasserstoff sich bildende, weisse Rauch besteht aus Antimonoxyd (und der Verbindung Sb_2O_4).

---

[1]) Tageblatt der Naturforscher-Versammlung zu Graz 1875, S. 53.

b) Aus Antimon oder Schwefelantimon und Salpetersäure. Fein gepulvertes Antimonmetall oder natürliches graues Sulfid wird in einem Kölbchen mit concentrirter Salpetersäure erwärmt. Es entweichen rothe Dämpfe in grosser Menge und das anfangs graue Pulver nimmt eine weisse Farbe an. Auch das so erhaltene Product besteht aus dem Oxyd Sb_2O_3, gemengt mit der Verbindung Sb_2O_4 (antimonsaures Antimonoxyd).

c) Aus Antimontrichlorid und Alkalien. Aus Antimontrichloridlösung fällen Kali- oder Natronlauge, ebenso wie die entsprechenden Carbonate, Antimonoxyd als weisses Pulver.

2. Reactionen des Antimonoxydes und seiner löslichen Salze[1]).

Antimonoxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure, damit Antimontrichlorid bildend.

Mit den meisten anorganischen Säuren bildet es basische, unlösliche Salze. Weinsäure und Citronensäure lösen das Oxyd und verhindern, in genügender Menge zugesetzt, die Fällung des Chlorides durch Wasser.

Wasser scheidet aus der mit wenig Salzsäure bewirkten Lösung von Antimontrichlorid zunächst Antimonoxychlorür, Sb O Cl, als weissen Niederschlag ab; bei viel Wasser wird $Sb_4O_5Cl_2$ gebildet.

Schwefelwasserstoffwasser fällt orangerothes Antimontrisulfid, Sb_2S_3. Dasselbe ist unlöslich in verdünnten Säuren, aber leicht löslich in Kalilauge und Kalium- oder Ammoniumsulfid.

Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfid schlagen aus Antimonlösungen orangegelbes Antimontrisulfid nieder, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Blankes Zinkblech fällt aus einer sauren Antimonoxydlösung alsbald fein zertheiltes Antimon als schwarzes Pulver, welches theils das Zink überzieht, theils in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. War die Lösung stark sauer, so entwickelt sich gleichzeitig Antimonwasserstoff und Wasserstoffgas in höchst stürmischer Weise.

Ueber die Nachweisung des Antimons als Antimonwasserstoffgas siehe a. f. S.

§. 4.

Antimonsäure-Anhydrid, Sb_2O_5,

kann erhalten werden durch mässiges Erhitzen der Hydrate, welche dabei in ein citrongelbes Pulver übergehen.

[1]) Diese Reactionen sind, im Falle nichts Anderes angegeben ist, mit einer Lösung von Antimontrichlorid auszuführen.

§. 5.

Metantimonsäure, SbO_3H,

scheidet sich als weisses Pulver aus, wenn die Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzt wird.

Die Darstellung des Kaliumsalzes, SbO_3K, kann durch portionenweises Eintragen von fein gepulvertem Antimon in geschmolzenen und stark erhitzten Salpeter, welcher sich in einem trockenen Reagenzröhrchen befindet, ausgeführt werden. Es findet lebhaftes Erglühen statt, wenn die Hitze hoch genug ist. Nach beendigter Reaction taucht man das Reagenzröhrchen sammt Inhalt in Wasser, welches sich in einem Becherglase befindet. Das Röhrchen zerspringt und die geschmolzene Masse löst sich zum Theil im Wasser, theils bleibt ein schweres, weisses Pulver — das erwähnte Kaliumsalz — ungelöst zurück.

Wird Antimonpulver mit viel sehr concentrirter Salpetersäure erwärmt, so entsteht die Säure SbO_3H als weisses Pulver.

§. 6.

Pyroantimonsäure[1], $Sb_2O_7H_4$.

Antimonpentachlorid wird mit Wasser vermischt. Unter bedeutender Erhitzung und Entwickelung von Salzsäuredämpfen[2] scheidet sich Pyroantimonsäure, $Sb_2O_7H_4$, als weisses Pulver aus.

Die Antimonsäuren, resp. deren Salze, welche jedoch frei von Salpeter sein müssen, unterscheiden sich von Antimonoxyd dadurch, dass sie mit Salzsäure gekocht Chlor entwickeln und daher aus gleichzeitig zugefügter Jodkaliumlösung Jod ausscheiden, welches die Flüssigkeit braun färbt.

§. 7.

Antimonwasserstoff, SbH_3.

In reinem Zustande kann diese Gasart noch nicht dargestellt werden, doch genügt mit derselben beladener Wasserstoff, um alle Reactionen des Gases zu zeigen.

---

[1]) Mitunter auch Metantimonsäure genannt. — [2]) Diese Dämpfe sind wegen ihres Gehaltes an unzersetztem Pentachlorid sehr lästig; man vermeide, sie einzuathmen.

Bildungsweise und Zersetzungen. Man benutzt den bei Arsenwasserstoff beschriebenen (Marsh'schen) Apparat Fig. 254, S. 404 und entwickelt zunächst reines Wasserstoffgas. Dann spült man einige Tropfen Antimontrichloridlösung durch die Trichterröhre in den Apparat und zeigt, dass die bläulich erscheinende und weissen Rauch ausstossende Wasserstoffflamme an oder in kalte Porcellanschalen schwarze, glanzlose Flecken absetzt, welche sich in Chlornatronlösung[1]) nicht auflösen (Unterschied von Arsenflecken).

Beim Erhitzen einer Stelle der vom Gas durchströmten Röhre scheidet sich Antimon als silberglänzender Spiegel ab.

In Silbernitratlösung geleitet, bewirkt das antimonwasserstoffhaltige Gas sofort einen schwarzen Niederschlag von Antimonsilber, $SbAg_3$.

§. 8.

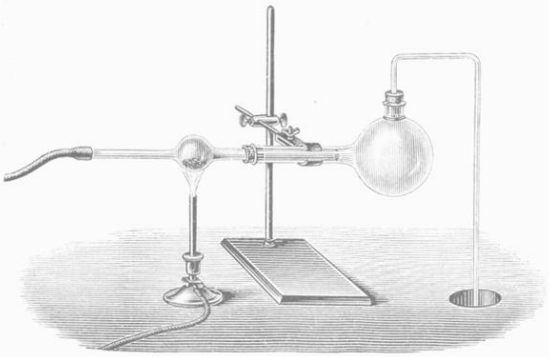
Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

1. Darstellung.

a) Aus Antimon und Chlor. Trichlorid bildet sich, wenn Chlorgas auf einen Ueberschuss von Antimon wirkt.

In einer Kugelröhre, Fig. 258, sind einige erbsengrosse Antimonstückchen enthalten. Ein langsamer, wohl getrockneter Chlorstrom wird über das Antimon hinweggeleitet und dasselbe von aussen erhitzt. Es entwickeln sich dichte, weisse Dämpfe von Antimontrichlorid, welche sich an dem kälteren Theil der Kugelröhre, sowie in der Vorlage zu einer butterartigen, zerfliesslichen Masse verdichten. Das überschüssige Chlorgas sowie die nicht condensirten Dämpfe sind durch eine weite Röhre in Wasser oder in den Abzug zu führen. Es ist sehr wesentlich, dass der Gasstrom von der Kugel abwärts nirgends eine enge Röhrenstelle zu passiren hat, da sonst unfehlbar nach kurzer Zeit Verstopfung eintritt.

Fig. 258.



[1]) Diese wird erhalten durch Vermischen von Chlorkalklösung mit überschüssigem kohlensaurem Natrium und Filtriren der Flüssigkeit.

b) Aus natürlichem Schwefelantimon und Salzsäure. Fein gepulvertes Grauspiessglanzerz wird in einem Kolben oder Reagenzrohr mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure einige Augenblicke zum Kochen erhitzt.

Dass Schwefelwasserstoffgas entweicht, ist durch in Bleilösung getauchte Fliesspapierstreifen zu constatiren.

Die Flüssigkeit wird etwas verdünnt [1]), filtrirt und im Filtrat das als Chlorür gelöste Antimon durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

2. Zersetzungen des Antimontrichlorids.

a) Durch Wasser. Antimontrichlorid löst sich in salzsäurehaltigem Wasser unverändert; durch reines Wasser, sowie beim Vermischen der sauren Lösung mit vielem Wasser scheidet sich Antimonoxychlorid, Sb O Cl, resp. sogenanntes Algarothpulver von wechselnder Zusammensetzung, ab.

b) Antimontrichlorid als Reductionsmittel. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Antimontrichlorid wird mit Goldchloridlösung zum Sieden erhitzt; es scheidet sich metallisches Gold in glänzenden Schüppchen aus.

§. 9.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$,

entsteht, wenn fein gepulvertes Antimon mit überschüssigem Chlorgas zusammentrifft, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur Feuererscheinung eintritt.

Die Ausführung des Versuches siehe Seite 223, d).

Antimonpentachlorid raucht stark an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser unter lebhafter Erhitzung zu Chlorwasserstoff und Pyroantimonsäure, $Sb_2O_7H_4$.

§. 10.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3.

1. Darstellung.

Aus gelösten Antimonoxydsalzen, sowie aus Antimontrichlorid scheidet Schwefelwasserstoff (-wasser) Antimontrisulfid als orangerothes Pulver aus, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, von kochender, concentrirter Chloswasserstoffsäure aber unter Schwefelwasserstoffentwickelung als Antimontrichlorid gelöst wird.

[1]) Doch nicht so weit, dass sich Algarothpulver abscheidet.

2. Reactionen.

a) Bildung von Sulfantimoniten. Antimontrisulfid löst sich leicht in alkalischen Schwefelmetallen unter Bildung von Sulfantimoniten, welche, durch Säuren zersetzt, Antimontrisulfid wiederum ausscheiden. Von Kali- oder Natronlauge wird Antimontrisulfid gleichfalls aufgelöst, indem gleichzeitig Oxy- und Sulfosalz entsteht. Säuren fällen auch aus diesen Lösungen Antimontrisulfid als rothgelben Niederschlag.

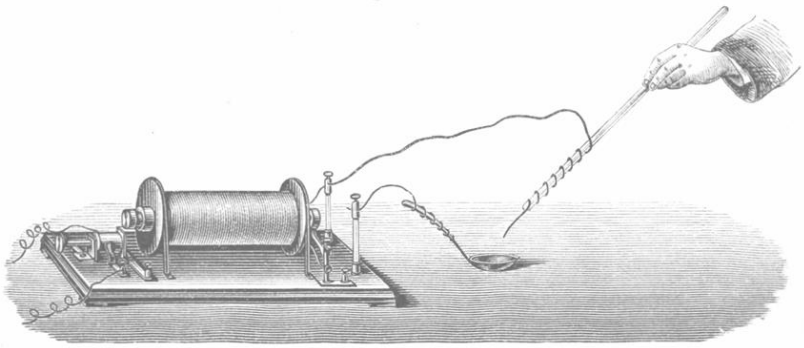
b) Mit Antimontrisulfid bereitete, leicht entzündliche Gemische.

α) Ein inniges Gemenge von fein gepulvertem, natürlichem Antimontrisulfid, Grauspiessglanzerz, mit dem gleichen Gewicht zuvor fein geriebenem, chlorsaurem Kalium [1]) detonirt sehr leicht, wenn eine Messerspitze des Gemisches auf dem Ambos mit dem Hammer geschlagen oder in einer innen unglasirten Reibschale aus Porcellan mit dem Pistill gerieben oder gestossen wird.

Die Zündpille in den Patronen für Zündnadelgewehre bestand vorzugsweise aus dem genannten Gemisch.

β) Entzündung durch den elektrischen Funken. Etwa gleiche Theile zuvor sehr fein geriebenes, chlorsaures Kalium und trockenes, höchst fein gepulvertes, schwarzes Schwefelantimon (*Stibium sulfuratum*

Fig. 259.



nigrum laev.) werden mit der Federfahne auf einem Papierblatt vermengt. Von dem Gemisch ist eine Messerspitze voll in einem metallenen Löffel etwas auszubreiten, dessen Stiel mit dem einen Draht eines etwa 1 cm lange Funken gebenden Inductionsapparates verbunden ist, Fig. 259. Den anderen Poldraht des Inductionsstromes wickelt man um einen Glas-

[1]) Das Mischen der beiden Ingredienzien hat mit Hülfe einer Federfahne auf einem Papierbogen zu geschehen. Das Verhältniss braucht nicht abgewogen zu werden, es genügt, die beiden Häufchen nach dem Augenmaass zu entnehmen.

stab, um den Draht bequem handhaben zu können, ohne von den Entladungen getroffen zu werden.

Soll der Versuch zur Ausführung gelangen, so ist zunächst die Batterie zu schliessen und nun der zweite Draht so über den Löffel zu halten, dass die Funken auf die Zündmasse schlagen. Sogleich erfolgt Verpuffung.

γ) Weissfeuer. Eine Mischung zu schönem, bengalischem Weissfeuer besteht aus 48 Thln. Salpeter, $13^1/_4$ Thln. Schwefelblumen und $7^1/_4$ Thln. grauem, natürlichem Antimontrisulfid (Grauspiessglanzerz). Die Materialien sind einzeln fein zu pulvern und dann ohne starken Druck innig zu vermengen. Ein Häufchen der Mischung wird auf einen Ziegelstein geschüttet und mit einem Fidibus entzündet.

§. 11.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 (Goldschwefel).

Bildung und Eigenschaften.

Die Lösung von antimonsaurem Kalium wird mit Schwefelwasserstoffwasser und hierauf mit einigen Tropfen verdünnter Salz- oder Schwefelsäure versetzt. Sofort fällt Antimonpentasulfid als orangegelber Niederschlag aus.

Natriumsulfantimoniat ($SbS_4Na_3 + 9H_2O$) (Schlippe's Salz) wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es entweicht Schwefelwasserstoffgas und Antimonpentasulfid scheidet sich als orangefarbener Niederschlag aus.

Derselbe ist leicht löslich in alkalischen Sulfiden und Laugen, wobei Sulfantimoniate gebildet werden.

§. 12.

Antimonzinnober.

In einem Kölbchen oder Reagenzrohr wird eine Lösung von Antimonchlorid in schwach salzsäurehaltigem Wasser mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium vermischt und langsam unter öfterem Umschwenken bis auf 80 bis 90° (also nicht bis zum Kochen) erhitzt. Nach einigen Augenblicken trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen schön roth gefärbten Niederschlag aus.

Bor.

§. 1.

Borsäure, BO_3H_3.

1. Darstellung aus Borax.

60 g gepulverten Borax löst man in 240 ccm kochendem Wasser und fügt zu der in einem Becherglase befindlichen Flüssigkeit einen Ueberschuss an concentrirter Chlorwasserstoffsäure (bis zur starken Röthung blauen Lackmuspapiers) unter Umrühren. Beim Abkühlen, welches durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, scheidet sich Borsäure in perlmutterglänzenden Schuppen ab.

2. Eigenschaften und Reactionen der Borsäure und ihrer Salze.

a) Blaues Lackmuspapier wird durch eine wässerige Lösung von Borsäure geröthet;

Gelbes Curcumapapier jedoch rothbraun gefärbt, wenn es nach dem Eintauchen in wässerige Borsäurelösung mit etwas Salzsäure benetzt wird.

Wurde die Lösung eines Borates, z. B. des Borax, mit so viel Salzsäure versetzt, dass sie auf blaues Lackmuspapier stark sauer reagirt, so bräunt sie gelbes Curcumapapier sehr auffallend.

b) Während die borsauren Salze bei niederer Temperatur durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. unter Abscheidung von Borsäure zerlegt werden, treibt letztere in der Glühhitze die meisten Säuren aus ihren Salzen.

Vorher geschmolzen gewesenes und gepulvertes Kochsalz wird mit etwa der gleichen Menge Borsäure gemischt in einem Platin- oder Porcellantiegel über einem Dreibrenner zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Dann entfernt man die Lampe und hält feuchtes, blaues Lackmuspapier über den Tiegel oder stülpt eine innen mit ganz wenig Ammoniakflüssigkeit benetzte Glasglocke über denselben.

Das Lackmuspapier wird geröthet und die Glocke füllt sich mit dichten Salmiaknebeln, wodurch die Entwickelung von Chlorwasserstoff aus dem Tiegelinhalt bewiesen ist.

c) Chlorbaryumlösung giebt mit borsauren Alkalien einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag von borsaurem Baryum.

Salpetersaures Silber liefert, mit verdünnten Lösungen borsaurer Alkalien (z. B. Boraxlösung) erwärmt, einen braunen, aus Silberoxyd bestehenden Niederschlag (Aehnlichkeit der Borsäure mit Metallhydroxyden, z. B. $Al_2[OH]_3$).

Borsäure färbt die Alkoholflamme grün. Etwas Asbest, welches sich in einem Porcellanschälchen befindet, wird mit alkoholischer Borsäurelösung getränkt. Die nach dem Entzünden entstehende Flamme ist intensiv grün gefärbt [1]) (R. Röttger).

Bezüglich der Eigenschaft der Borsäure, in der Glühhitze viele Metalloxyde zu gefärbten Gläsern zu lösen, siehe bei Borax.

Silicium.

§. 1.

Kieselsäure.

1. Darstellung der Kieselgallerte.

Wird eine concentrirte Wasserglaslösung mit Salzsäure versetzt und umgerührt, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus; hierdurch erstarrt der ganze Inhalt des Gefässes, so dass dieses umgedreht werden kann, ohne dass jener ausfliesst.

Um die Kieselgallerte als fast wasserhelle, homogene Masse zu erhalten, benutze man die Zersetzung des Wasserglases durch Chlorammonium.

45 ccm der käuflichen Lösung des gewöhnlichen Natronwasserglases werden mehrere Stunden vor der Vorlesung, besser am Tage zuvor, in einem grossen Becherglase mit 700 ccm destillirtem Wasser verdünnt und dann 120 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung unter Umrühren zugefügt. Nach einigen Stunden ist der ganze Inhalt des Becherglases gallertartig erstarrt.

Das Festwerden der Flüssigkeit wird durch vergrösserten Wasserzusatz verlangsamt; bei weniger Wasser erfolgt das Erstarren rascher, oft während dem Mischen, und es entsteht dann eine bröckelige Masse.

---

[1]) Wird die Borsäurelösung ohne Asbest direct entzündet, so tritt die Flammenfärbung nicht oder nur höchst unbedeutend auf. Die Wirkung des Asbests beruht wohl darauf, dass die hervorragenden Spitzen desselben im heissen Flammenmantel glühend werden und so ein Verflüchtigen der Borsäure gestatten, während ohne Asbest oder Doch der Alkohol allein abdunstet.

2. Löslichkeit in Kali- und Natronlauge.

Amorphe Kieselsäure (am besten solche, die aus Wasserglas gefällt und in gelinder Wärme getrocknet wurde) löst sich leicht beim Kochen mit etwas Kali- oder Natronlauge.

Zusatz von Salzsäure zu der nicht zu wenig Kieselsäure enthaltenden Lösung bewirkt wiederum die Ausfällung der Kieselsäuregallerte.

3. Kieselsaure Salze vieler Metalle kann man auf nassem Wege durch Vermischen von Wasserglaslösung mit den betreffenden Metallsalzen erhalten.

So giebt Wasserglas mit Kupfervitriollösung einen gallertartigen, hellblauen Niederschlag, mit Bleinitrat fast farblose oder weisse Flocken, mit Eisenchlorid einen braunen, mit Nickelnitrat einen hellgrünen, mit Kobaltnitrat einen schön blauen Niederschlag [1]). Legt man Krystalle dieser Salze auf den Boden eines Cylinders und füllt diesen mit Wasserglaslösung, so bilden sich nach einigen Tagen aus Silicaten bestehende, wunderlich verästelte Ausscheidungen.

Glas.

Zersetzbarkeit durch Wasser. Ein Löffel voll reiner Glasscherben (nicht von böhmischem, schwer schmelzbarem Glas) werden in einer Reibschale mit wenig Wasser übergossen. Durch Eintauchen rothen Lackmuspapiers constatirt man, dass das Wasser noch nicht alkalisch ist. Hierauf zerstösst oder zerreibt man die Glasscherben, und nach einer halben Minute taucht man das Lackmuspapier wieder ein; es wird tief blau gefärbt werden in Folge von Alkali, welches das Glas abgab.

§. 2.

Siliciumwasserstoff, SiH_4.

Darstellung und Selbstentzündung.

Siliciumwasserstoff wird für Vorlesungszwecke am bequemsten durch Uebergiessen von Siliciummagnesium mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das zu verwendende Siliciummagnesium gewinnt man am einfachsten in folgender Weise:

1 g fein gepulverter und getrockneter Quarzsand wird mit 1,5 g Magnesiumpulver im Reagenzglase, das man mit einer Zange fasst, er-

[1]) Dass diese Niederschläge nicht etwa mechanische Gemische aus Metallhydroxyd und Kieselsäure sind, lässt sich leicht zeigen durch Erhitzen des mit Kupfervitriol erhaltenen Niederschlages. Derselbe wird nicht schwarz, wie dies von Kupferhydroxyd zu erwarten wäre.

hitzt. Es tritt plötzlich intensives Erglühen ein und es hinterbleibt halbgeschmolzenes, bläuliches Siliciummagnesium.

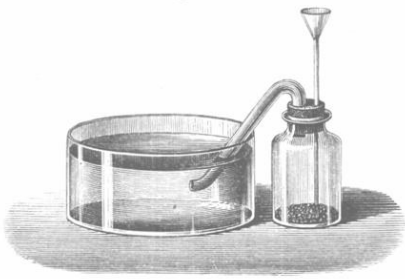
Trägt man dasselbe nach dem Zerschlagen der erkalteten Reagenzröhre in concentrirte Salzsäure, so entwickelt sich Siliciumwasserstoff, der sich unter schwachen Explosionen an der Luft von selbst entzündet [1]).

Zur Herstellung einer etwas grösseren Menge von Siliciummagnesium verfährt man nach Gattermann folgendermaassen:

10 g Magnesiumpulver werden mit 40 g gepulvertem und gut getrocknetem Sand innig vermischt. Das Gemenge ist in ein nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr von 2 bis 3 cm Weite und etwa 15 cm Länge eingefüllt. Das Rohr wird in eine bewegliche Klammer eingespannt und, nachdem es seiner ganzen Länge nach in einer mässig starken Gebläseflamme vorgewärmt war, an seinem unteren Ende mit der Stichflamme kräftig erhitzt, wobei die Reduction an dieser Stelle unter Erglühen der Masse erfolgt. Man fährt nun mit dem Erhitzen von unten nach oben fort, während man das Reagenzrohr langsam umdreht, und erreicht so in wenigen Minuten eine vollständige Reduction der Kieselsäure. Am Schlusse tritt zuweilen eine schwache Verpuffung ein, von Wasserstoff herrührend, welcher sich aus der Feuchtigkeit der Materialien entwickelt hatte. Nach dem Erkalten nimmt man die grauschwarze, aus Siliciummagnesium bestehende Masse aus der Röhre und legt letztere, respective deren Bruchstücke in einem Abzugsschrank in concentrirte Salzsäure, um das anhängende Siliciummagnesium zu zerstören, welches sonst in Folge der Entwickelung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff Schaden anrichten könnte.

a) Entwickelung von Siliciumwasserstoff. Man stösst das Siliciummagnesium zu grobem Pulver und füllt dasselbe in ein kleines Pulverglas, Fig. 260, dessen Kork eine Gasleitungs- und eine etwas enge Trichterröhre trägt. Letztere sperrt man im Wasser einer gläsernen Wanne (oder Schale) ab. Das Gefäss wird vollständig mit ausgekochtem Wasser gefüllt, so dass das überschüssige Wasser durch die Gasleitungsröhre wieder ausfliesst. Durch die bis zum Boden des Gefässes reichende Trichterröhre wird hierauf etwas concentrirte Salzsäure eingegossen. Sofort entwickelt sich ziemlich lebhaft Siliciumwasserstoff nebst freiem Wasserstoff, und die austretenden Gasblasen entzünden sich unter Verpuffung und Bildung weisser Rauchringe, wie bei Phosphorwasserstoff. Man

Fig. 260.



[1]) Gattermann, Berl. Ber. 22, 187.

beachte, dass nicht auf irgend eine Weise Luft ins Innere des Gefässes gelangt, da sonst heftige Explosion eintritt.

b) Will man eine continuirliche Flamme herstellen, um den Charakter derselben durch ein Russbild erläutern zu können, so empfehle ich folgendermaassen zu verfahren:

Wenn nicht gerade grosse Mengen von Magnesium dem Versuche geopfert werden, so reicht das sich entwickelnde Gas nicht aus, eine Flamme von einiger Grösse fortdauernd zu unterhalten; man gewinnt indess einen genügenden Vorrath des Gases, wenn man den Apparat in der Weise zusammensetzt (Fig. 261), dass das Gas bei abgeschlossener Ausflussröhre die im Gefäss befindliche Flüssigkeit in den Trichter hinaufzudrücken genöthigt ist — analog dem Kipp'schen Gasentwickelungsapparat. Der mit etwas weiter Röhre versehene Trichter muss zu diesem Zwecke so gross genommen werden, dass er wenigstens $^2/_3$ des Gefässinhaltes zu fassen vermag [1]); das Gefäss selbst sollte etwa 200 bis 300 ccm Volumen haben. Die Gasleitungsröhre ist entweder mit einem Glashahn versehen oder durch ein Stück Kautschukschlauch unterbrochen, welcher mit Hülfe eines Schraubenquetschhahnes geschlossen werden kann.

Fig. 261.

Nachdem die grob gepulverte Schlacke in das Gefäss gebracht ist, setzt man den Stopfen fest auf und giesst so lange Wasser durch den Trichter ein, bis dasselbe aus der Gasleitungsröhre ausfliesst und der ganze Apparat völlig damit gefüllt ist. Nun giesst man etwa 20 ccm concentrirte reine Salzsäure rasch durch den Trichter ein, ohne dass Luft mit in das Gefäss gerissen wird. Abermals fliesst hierbei Wasser aus der Gasleitungsröhre in ein unterzustellendes Gefäss. Dann schliesst man den Hahn, so dass das sich entwickelnde Gas am Entweichen gehindert ist und die Flüssigkeit in den Trichter hinaufdrückt. Hat sich letzterer nahezu gefüllt, so enthält das untere, als Gasbehälter dienende Gefäss genügende Quantität an Siliciumwasserstoff, um beim langsamen Oeffnen des Hahnes eine schöne, hellleuchtende Flamme unterhalten zu können. Die Ausströmungsöffnung sollte etwa 2 mm weit sein; bei grösserer Weite ist das Gas zu rasch verbraucht, während eine zu

[1]) Selbstverständlich kann man auch einen gewöhnlichen Filtrirtrichter durch eine Glasröhre verlängern, die mittelst Kautschukschlauch angefügt wird.

enge Mündung sich leicht durch die ausgeschiedene Kieselsäure verstopft. Für alle Fälle ist es gut, einen dünnen Draht oder eine Nadel bereit zu halten, um eventuell die Oeffnung wieder frei zu machen. Explosion kann als Folge der Verstopfung der Röhre nicht eintreten, da das Gas stets die Säure in den Trichter hinaufzudrücken vermag. Beim Oeffnen des Hahnes spritzt zunächst das in der Röhre enthaltene Wasser heraus und das dann folgende Gas entzündet sich sofort von selbst.

Die Flamme ist eine russende, da ihr Verbrennungsproduct nicht flüchtig ist. Der weisse Rauch überzieht eine in ihn gehaltene schwarze Eisenplatte mit einem weissen Beschlag von sehr feiner Kieselsäure. Bringt man eine weisse Porcellanschale (Schale, Teller oder Tiegeldeckel) schräg in die Flamme, so bildet sich ein gelbbrauner, aus amorphem Silicium bestehender Russ, welcher die Gestalt der Flamme zeigt und von einem weissen Beschlag, dem Verbrennungsproduct, umgeben ist.

§. 3.

Siliciumchlorid, $SiCl_4$.

Zur Darstellung des Siliciumchlorids wird die Siliciummagnesiummasse (siehe S. 422) in eine einerseits zu abwärts gebogener, offener Spitze ausgezogene Verbrennungsröhre, Fig. 262, gebracht, welche sich über zwei Reihenbrennern befindet. Das ausgezogene Ende reicht durch den Stopfen einer Vorlage, welche in Wasser eingetaucht ist, auf dem Eisstücke schwimmen. Die Kugel der Condensationsröhre soll jedoch nicht durch Eisstücke verdeckt sein. Das vordere Ende der Verbrennungsröhre steht mit einem völlig trockenes Chlor liefernden Entwickelungsapparate in Verbindung. Soll der Versuch ausgeführt werden, so öffnet man den Hahn *a* und schliesst den Hahn *b*, durch welchen vorher das Chlorgas dem Abzug zugeleitet wurde. Ist der Apparat mit Chlor gefüllt, so erhitzt man die Verbrennungsröhre schwach, worauf sich in der Vorlage bald flüssiges Siliciumchlorid ansammelt [1]).

§. 4.

Siliciumfluorid [2]), $SiFl_4$.

In einem mit trockener Gasleitungs- und Trichterröhre [3]) versehenen, wohl getrockneten Entwickelungskolben, Fig. 263 (S. 426) (von 800 bis 1000 ccm Inhalt), wird ein inniges Gemenge von 30 g fein gepulvertem

[1]) Gattermann, Berl. Ber. 22, 188. [2]) Ueber das Glasätzen durch Fluorwasserstoff, welches auf der Bildung wie Siliciumfluorid beruht, siehe bei Fluorwasserstoff. [3]) Es ist zweckmässig, das untere Ende der Trichterröhre in ein kleines Präparatengläschen eintauchen zu lassen, wie die Figur zeigt. Die Röhre bleibt dann stets abgesperrt, ohne dass sie verstopft werden könnte.

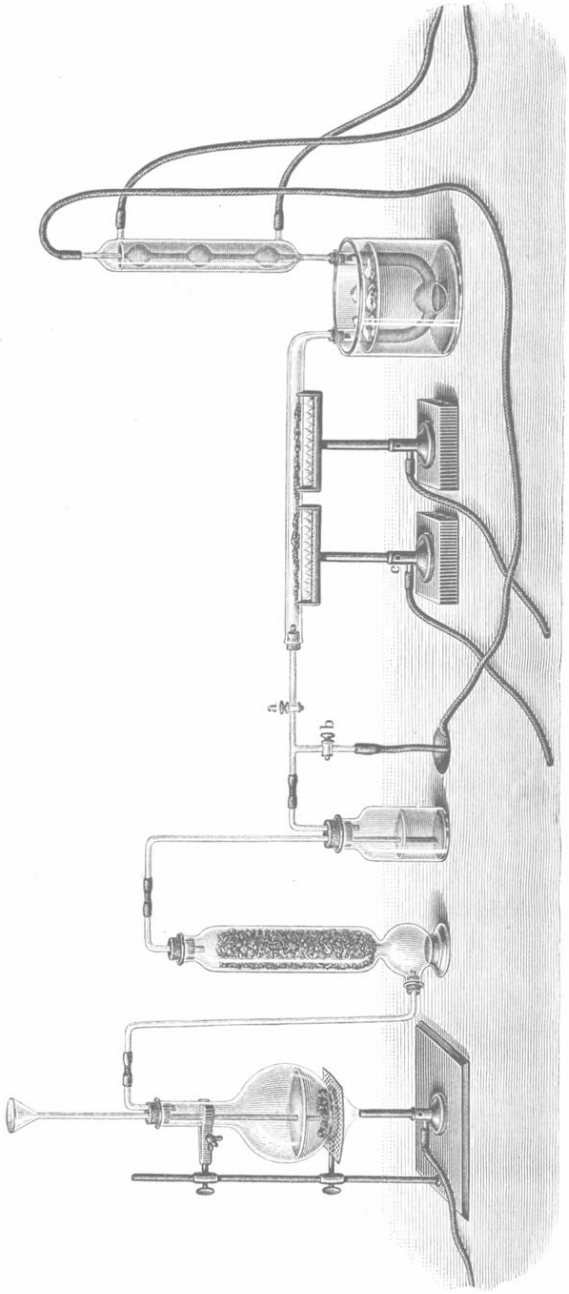
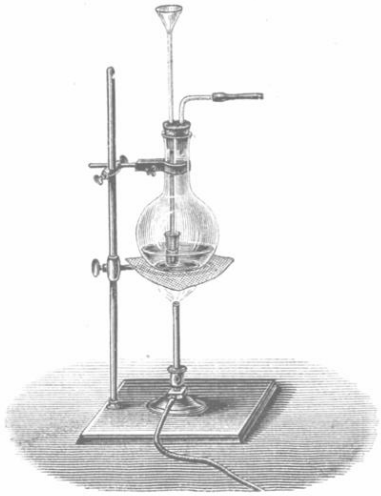


Fig. 262.

Flusspath mit 30 g feinkörnigem Quarzsand oder Glaspulver mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dass ein sehr dünner Brei entsteht; derselbe ist gut durchzurühren und vorsichtig über dem Drahtnetz oder besser auf einem bereits angeheizten Sandbade zu erhitzen.

Fig. 263.



Soll das Gas aufgefangen werden, so muss dies über Quecksilber geschehen.

Das Gas raucht stark an feuchter Luft.

Man wird gleichzeitig auch die Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser zeigen, um dadurch die Bildung der

Siliciumfluorwasserstoffsäure, SiH_2Fl_6,

zu veranschaulichen; es ist daher vorzuziehen, das Siliciumfluoridgas nicht über Quecksilber aufzufangen, sondern direct in einen Glascylinder zu leiten, welcher eine etwa 1,5 cm hohe Quecksilberschicht enthält,

Fig. 264.

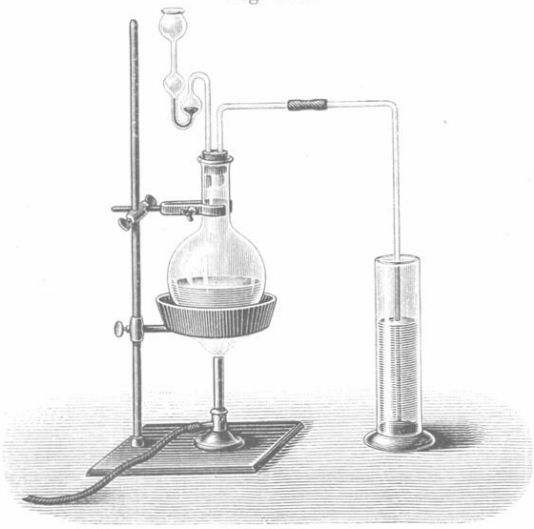


Fig. 264. Die Gasleitungsröhre muss vollständig unter Quecksilber abgesperrt sein und ist in dieser Stellung durch eine Klammer zu befestigen, ehe man in den Cylinder 100 bis 150 ccm destillirtes Wasser füllt. Die Röhre darf auch während der Dauer des Versuches nicht über das Quecksilber emporgehoben werden, da sie sich sonst durch gallertartig abgeschiedene Kieselsäure verstopft. Ist die Gasentwickelung im Gange, so beginnt nach wenigen Minuten — sobald nämlich das Wasser mit Kieselsäure gesättigt ist — gallertartige Kieselsäure sich

auszuscheiden. Jede aufsteigende Gasblase umhüllt sich mit einer Haut, und oft bilden sich röhrenartige Anhäufungen der Gallerte innerhalb der Flüssigkeit. Dieselbe wird filtrirt und ist eine verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure röthet blaues Lackmuspapier sehr kräftig und fällt Kalium- oder Baryumsalzlösungen.

Kieselfluorkalium scheidet sich nur aus concentrirten Lösungen sofort aus, besser auf Zusatz von Alkohol.

Kohlenstoff.

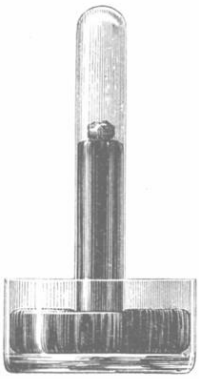
§. 1.

Eigenschaften des Kohlenstoffes.

1. Absorptionsvermögen der Holzkohle für Gasarten.

Nussgrosse Holzkohlenstücke werden glühend gemacht, und im Quecksilber einer grossen Wanne abgelöscht. Wenn man ein solches Kohlenstück — ohne es aus dem Quecksilber herauszuheben — zu Ammoniakgas, Chlorwasserstoffgas oder Kohlensäure bringt, welche Gase in Cylindern über dem Quecksilber abgesperrt sind, so wird ein Theil der betreffenden Gase sehr rasch absorbirt, Fig. 265. Lässt man etwa gleich grosse Kohlenstücke in die verschiedenen Gase gelangen, so repräsentirt der mehr oder weniger hohe Stand des in die Höhe gestiegenen Quecksilbers das für verschiedene Gasarten verschiedene Absorptionsvermögen der Kohle; das Volumen der Kohlensäure nimmt z. B. bedeutend weniger ab, als das des Ammoniaks u. s. f.

Fig. 265.



2. Absorptionsvermögen der porösen Kohlenarten für Farbstoffe.

Thierkohle, Knochenkohle und Holzkohle werden gepulvert und einige Augenblicke lang in Porcellanschalen mit Rothwein oder Wasser gekocht, welches durch Indigo- oder Lackmuslösung, durch Cochenilletinctur oder Rothrübensaft mässig intensiv gefärbt ist.

Man verwende nicht zu wenig Kohle, damit das Entfärben rasch und vollständig geschieht, und filtrire die heisse Flüssigkeit. Das Filtrat wird entweder ganz farblos oder wenigstens auffallend schwächer gefärbt

erscheinen, als die ursprüngliche Flüssigkeit, von welcher man sich zur Vergleichung etwas zurückbehalten hat.

3. Absorption von Salzen aus deren Lösung.

Man versetzt destillirtes Wasser mit so viel Lösung von salpetersaurem Blei, dass eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser gerade einen kräftigen Niederschlag erzeugt, vermeide aber, zu viel des Salzes zuzufügen. Etwa 200 ccm dieser Lösung werden in einer Porcellanschale mit einem Löffel voll gewaschener Thierkohle einige Augenblicke lang gekocht, worauf man die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat enthält kein Bleisalz mehr, wie zugefügtes Schwefelwasserstoffwasser beweist.

§. 2.

Kohlensäure-Anhydrid, CO_2.

1. Bildungsweisen und Gewinnungsmethode.

a) Durch directe Vereinigung der Elemente.

α) Glühende Holzkohle verbrennt im reinen Sauerstoffgas mit sehr hellem Glanz zu Kohlensäure.

Die Ausführung dieses Versuches siehe S. 70.

β) Denselben Zweck erreicht man bei folgenden, etwas modificirten Versuchsbedingungen.

Fig. 266 stellt einen mit kohlensäurefreiem Sauerstoffgas gefüllten Gasometer dar, dessen Ausströmungsröhre mit einer etwas Holzkohle enthaltenden Kugelröhre verbunden ist. Letztere taucht entweder selbst mit ihrem abwärts gebogenen Ende in klares Kalk- oder Barytwasser, oder es ist mittelst Kautschukschlauch eine passende Knieröhre angefügt, durch welche das Gas in die Flüssigkeit gelangt. Zuerst lässt man einige Blasen reinen Sauerstoffs in das Barytwasser treten, wobei noch keine Trübung stattfindet (sollte das Gas etwas kohlensäurehaltig sein, so ist es durch eine mit Natronkalk gefüllte Röhre zu leiten, ehe es in die Kugelröhre gelangt), dann erhitzt man die Kugel durch eine Bunsen'sche Lampe, bis sich die Kohle entzündet hat. Sie verbrennt im Sauerstoffstrome mit sehr intensivem Glanz und das Verbrennungsproduct scheidet aus dem Baryt- oder Kalkwasser sofort die unlöslichen Carbonate aus.

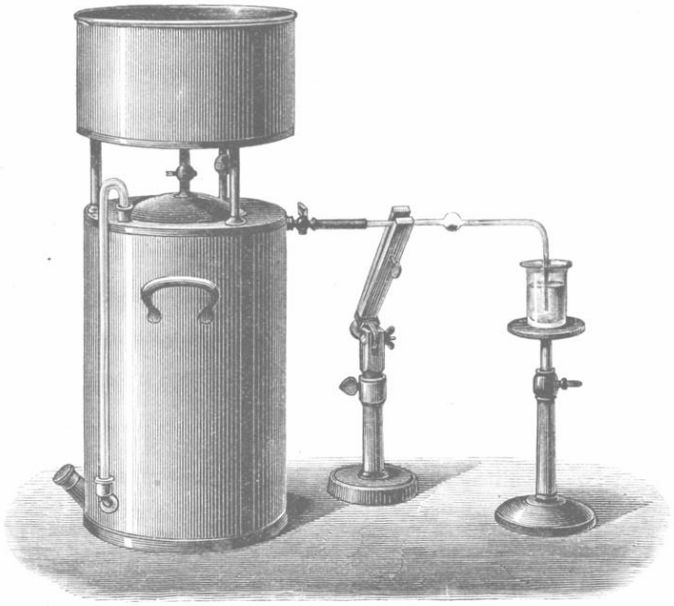
Ersetzt man das Absorptionsgefäss durch ein Becherglas, welches mit Lackmustinctur blau gefärbtes Wasser enthält, so wird letzteres geröthet.

γ) Verbrennung eines Diamanten im Sauerstoffgas. Einige Stunden vor der betreffenden Vorlesung kittet man einen kleinen Aus-

schussdiamanten mit Gyps auf das obere Ende eines thönernen Pfeifenrohrstückes, welches vertical in der aus Fig. 267 (a. f. S.) ersichtlichen Weise auf einen nach oben umgebogenen Draht gesteckt ist.

Das Aufkitten geschieht in der Art, dass man auf das obere Röhrenende einen Tropfen dicken Gypsbreies bringt, einen Augenblick wartet, bis der Gyps ein wenig — aber nicht zu sehr — eingetrocknet ist und dann über einem Bogen schwarzen Glanzpapiers den Diamantsplitter mit der Pincette so weit in den höchsten Theil des Gypstropfens eindrückt, dass wenigstens die Hälfte des Diamanten noch frei hervorsieht [1]). Der

Fig. 266.



Rath, diese Manipulation möglichst dicht über dem untergelegten Papierbogen und nicht etwa hoch über demselben vorzunehmen, ist vielleicht nicht ganz überflüssig, da ein hoch herabfallender Diamant gewöhnlich weit wegspringt und dann in der Regel seiner Kleinheit halber nicht wieder zu finden ist.

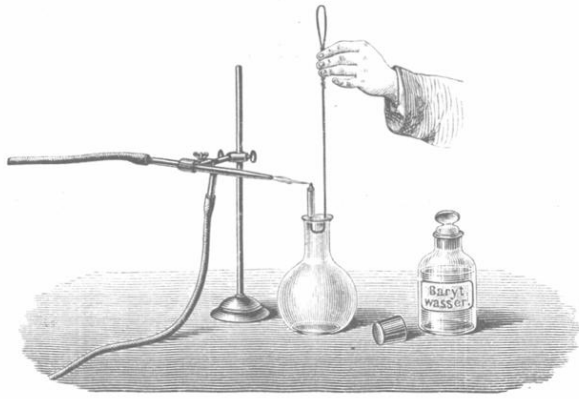
Soll die Verbrennung ausgeführt werden, so muss der Gyps ziemlich getrocknet sein, da sonst beim Erhitzen Theile desselben sammt dem Diamant abspringen können. Zunächst ist ein 500 bis 1000 ccm fassen-

[1]) Es erscheint zweckmässig, zwei solcher mit Diamanten versehener Vorrichtungen zu präpariren, von welchen die eine als Reserve dient, im Falle der anderen ein Unfall zustösst.

der, weithalsiger[1]) Kolben mit Sauerstoffgas vollständig zu füllen und verkorkt bereit zu stellen. Dann setzt man ein Gasgebläse in Gang, welches am einfachsten aus einem mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeisten Daniell'schen Hahn oder Gaslöthrohr besteht und eine recht spitze Flamme liefert.

Ueber einem Bogen schwarzen Glanzpapiers, welcher den Tisch bedeckt, erhitzt man nun den Diamanten vorsichtig mit der Spitze der

Fig. 267.



Flamme, bis er lebhaft glüht, und taucht ihn dann am Drahte rasch und sicher in den mit Sauerstoff gefüllten Kolben, welcher vom Assistenten zur rechten Zeit geöffnet worden ist.

Der Diamant fährt fort, mit sehr glänzendem Lichte zu verbrennen. Ein Diamantsplitter, der nur die Grösse eines gewöhnlichen Stecknadelkopfes besitzt, braucht eine halbe Minute oder länger zu seiner Verbrennung, leuchtet wie ein heller Stern und producirt so viel Kohlensäure, dass mit Baryt- oder Kalkwasser eine sehr kräftige Trübung entsteht, wenn man dasselbe in den Kolben giesst und letzteren mit der Hand verschliessend schüttelt.

b) Dass beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Materialien Kohlensäure-Anhydrid gebildet wird, beweist man durch Eintauchen einer am umgebogenen Drahte befestigten, brennenden Wachskerze in einen mit Luft oder Sauerstoff gefüllten Kolben und Eingiessen von Baryt- oder Kalkwasser, welches beim Schütteln mit der Verbrennungsluft getrübt wird. Siehe auch S. 75 und 76.

δ) Volumetrische Synthese von CO_2 aus Diamant und O, nach Vict. Meyer (Privatmittheilung). Dieser Versuch wird in dem gleichen Apparate wie die Synthese des Schwefeldioxyds ausgeführt

[1]) Jedenfalls ist vorher zu prüfen, ob sich der Draht sammt Pfeifenrohr leicht aus- und einschieben lässt.

(s. S. 298). Statt des Platinlöffels bedient man sich eines aus spiralförmig zusammengedrehtem, nicht zu dünnem Platindraht hergestellten Körbchens. Dasselbe ist ebenfalls an einem Glasstabe befestigt. — Ein Gebläse wird in ein Stativ so eingespannt, dass seine Flamme sich möglichst nahe an der Mündung des Kölbchens befindet. Der Diamant wird in dem Körbchen vorsichtig angewärmt und zum Glühen erhitzt. Man kann zunächst zeigen, dass er an der Luft nicht allein weiter glüht, er wird dann zum zweiten Male erhitzt und schnell in das mit Sauerstoff gefüllte Kölbchen gebracht. Er glüht hierin weiter. (In der Nähe sieht man ihn von einer kleinen Flamme umgeben.) Nach beendeter Verbrennung und genügender Abkühlung steht das Quecksilber in beiden Schenkeln der U-Röhre gleich hoch.

Dieser Versuch kann auch mit ausgeglühter Holzkohle an Stelle des Diamanten ausgeführt werden.

Die Gleichvolumigkeit der Kohlensäure mit dem bei ihrer Bildung verbrauchten Sauerstoff lässt sich nach A. W. Hofmann auch in einem Apparate nachweisen, welcher dem auf S. 250 erwähnten ähnlich ist. Zur Verbrennung dient ein wasserstofffreies, leicht verbrennliches Kohlestäbchen, welches man sich durch Formen eines steifen Teiges aus Kienruss und Gummiwasser, Trocknen bei 100° und Ausglühen im Kohlensäurestrome herstellt. Der Zweiliterkolben wird mit trockenem Sauerstoff gefüllt und hierauf der Stopfen aufgesetzt. Derselbe trägt eine mit Quecksilber gefüllte Manometerröhre (Sicherheitsröhre) und eine oben erweiterte, unten etwas verengte senkrechte Glasröhre, welche oben verkorkt wird. Das eine Ende des Kohlestäbchens wird mit einem Draht umschlungen, welcher andererseits etwas zusammengerollt ist. Beim Einwerfen des Kohlestäbchens in die senkrechte Glasröhre muss letzteres so weit herabfallen, dass es in der Mitte des Kolbens hängt; das dicker gewickelte Drahtende darf das untere verengte Ende der Röhre also nicht passiren können.

Zur Ausführung des Versuches bringt man das untere Ende des Kohlestäbchens zum Glühen und lässt es sammt Draht durch die Verticalröhre herabgleiten, worauf letztere verkorkt wird. Die Verbrennung erfolgt ruhig. Nach dem Erkalten stellt sich das Quecksilber im Manometer wieder ins Gleichgewicht.

c) Kohlensäure als Product des Athmungsprocesses der Thiere.

Dass ebenso wie beim raschen Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen auch bei dem langsamen Verbrennungsprocess der Lebensthätigkeit Kohlensäuregas producirt wird, kann durch ein dem vorigen Versuch analoges Experiment bewiesen werden, indem man irgend ein Thier, z. B. eine Maus oder eine kleine Katze, einige Minuten in einem hohen Glascylinder athmen lässt und dann nach Entfernung des Thieres Baryt- oder Kalkwasser in dem Gefässe herumschüttelt.

Da die atmosphärische Luft stets Kohlensäure enthält, so ist der angegebene Versuch eigentlich nur dann beweisend, wenn man denselben in dem Apparate Fig. 219, S. 336 vornimmt, in den Cylinder, nachdem das Thier eingebracht ist, kohlensäurefreie Luft einführt, und die mit den Athmungsproducten beladene Luft in Barytwasser leitet. Es ist dann zweckmässig, vor und hinter dem Cylinder kleine, mit Barytwasser gefüllte Waschfläschchen von dem Luftstrome durchfliessen zu lassen, welcher aus einem Gasometer zugeleitet und durch mehrere, mit Natronkalk gefüllte Röhren von Kohlensäure befreit worden war. Nur das Barytwasser des zweiten Fläschchens trübt sich.

Sehr einfach lässt sich die Ausathmung von Kohlensäuregas in der Art beweisen, dass man einige Male durch eine Glasröhre die auszuathmende Luft in Baryt- oder Kalkwasser bläst. Dasselbe trübt sich sofort sehr stark, wenn man recht tief ausathmet, nicht aber nach Art des Löthrohrblasens verfährt.

d) Bildung von Kohlensäure-Anhydrid aus Metalloxyden und Kohle.

Fein gemahlene Bleiglätte wird etwa mit dem gleichen Volum Holzkohlenpulver innig gemengt und mit der Mischung eine 30 bis 40 cm lange, einerseits zugeschmolzene Verbrennungsröhre gefüllt. Das offene Röhrenende ist mit einem Stopfen zu verschliessen, der die Gasleitungsröhre trägt, dann wird durch Aufklopfen der Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach in derselben ein weiter Canal hergestellt. Im Lampenofen erhitzt man die ganze Röhre, so weit die Mischung liegt, zum Glühen und fängt das in starkem Strome entweichende Gas über Wasser etc. auf, oder leitet es in Kalkwasser. Sobald die Gasentwickelung nachlässt, ist die Gasleitungsröhre aus dem Wasser zu ziehen, weil letzteres sonst in die glühende Verbrennungsröhre zurücksteigt.

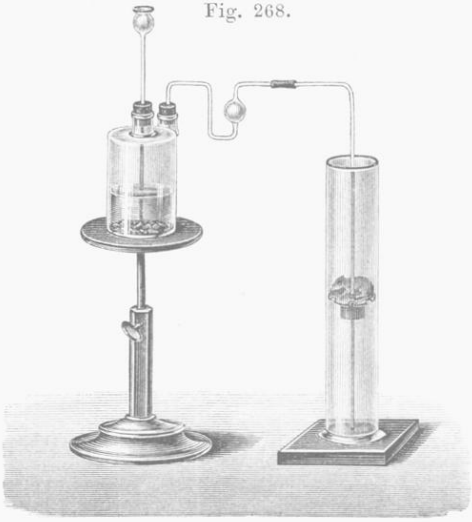
e) Darstellung gasförmigen Kohlensäure-Anhydrids aus Carbonaten und Salzsäure etc.

In einer gewöhnlichen Gasentwickelungsflasche (Fig. 268) übergiesst man Marmorstückchen oder Stücke festen Kalksteins oder Magnesits (Kreide ist weniger zu empfehlen) mit Wasser und fügt durch die Trichterröhre rohe concentrirte Salz- oder Salpetersäure zu. Unter lebhaftem Aufschäumen entwickelt sich Kohlensäuregas, welches — sofern nöthig — durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche von Säuredämpfen und mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen befreit und eventuell durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure getrocknet wird.

Ausserdem empfiehlt es sich sehr, einen constanten Kohlensäureentwickelungsapparat bereit zu halten. Der Kipp'sche Apparat, Fig. 63, S. 97, und die Vorrichtungen Fig. 218, S. 334, und Fig. 284, S. 452 sind zu diesem Zwecke geeignet und werden mit nussgrossen Kalksteinstückchen und verdünnter Salzsäure gefüllt, welch letztere aus gleichen Volumtheilen Wasser und concentrirter Säure hergestellt wurde.

Das Auffangen des Gases kann über Quecksilber oder Wasser geschehen; im letzteren Falle darf der Gasstrom nicht zu schwach sein, damit die Arbeit rasch von statten geht, weil das Wasser einen Theil des Gases absorbirt.

Fig. 268.



In den meisten Fällen verfährt man kürzer nach der bei Chlor angegebenen Methode, indem man das Gas bis auf den Boden verhältnissmässig enger Gefässe (Fig. 268), Cylinder z. B., leitet und den Strom dabei recht stark sein lässt. Das Gefäss ist gefüllt, sobald ein in seine Mündung gehaltener brennender Spahn erlischt.

2. Flüssiges und festes Kohlensäure-Anhydrid.

Seitdem die flüssige Kohlensäure bei Bierpressionen und zu anderen technischen Zwecken verwendet und fabrikmässig hergestellt wird, kann man die immerhin umständliche Compressionsarbeit sammt dem theuren Natterer'schen Apparat sparen und eine mit flüssiger Kohlensäure gefüllte Flasche kaufen. Fig. 269 und Fig. 270 (a. f. S.) stellen eine nach dem System Raydt-Kunheim construirte Vorrichtung dar.

Dieselbe besteht im Wesentlichen aus einer schmiedeisernen Flasche, welche 4 Liter flüssige Kohlensäure fasst und so in einem gusseisernen Gestelle angebracht ist, dass dieselbe sich um eine horizontale Achse drehen kann und durch eine Flügelmutter in jeder Lage festgehalten wird. Fig. 270 zeigt einen Längsschnitt der Flasche mit dem Ventilaufsatz in vergrössertem Maassstabe, wobei die Flasche der Raumersparniss wegen verkürzt gezeichnet ist. Die Flasche besteht aus einer starken, geschweissten, schmiedeisernen Röhre *a*; in diese sind an beiden Enden dicke eiserne Bodenplatten *b* und *c* eingeschweisst, die sich nach aussen hin conisch verjüngen. In die obere Platte *c* ist der aus Rothguss hergestellte Ventilaufsatz *d* eingeschraubt. Der Ventilverschluss wird durch die stählerne Schraubenspindel *e* bewirkt. Bei *f* wird das Entbindungsrohr durch eine Ueberfallmutter angeschlossen. Beim Versandt ist die Anschlussschraube *f* und die Schraubenspindel *e* durch Ueberfallmuttern, der ganze Ventilaufsatz durch die eiserne Kappe *h* verschlossen. Beim Gebrauch werden Kappe und Verschlussmuttern ent-

fernt. Die eisernen Flaschen werden unter amtlicher Controle vor dem Gebrauch einem Probedrucke von 250 Atmosphären unterworfen, während die Kohlensäure bei 0° nur einen Druck von 26 Atmosphären ausübt, der bei einer Erwärmung auf 30° C. bis zu 74 Atmosphären steigt. Da der Druck ein völlig ruhiger und gleichmässiger ist und plötzliche Drucksteigerungen, wie solche bei Dampfkesseln vorkommen, unmöglich sind, so scheint nach menschlichem Ermessen jede Gefahr

Fig. 269.

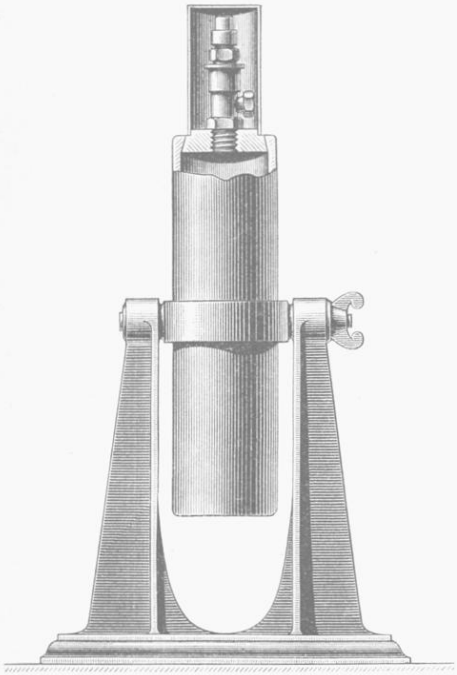
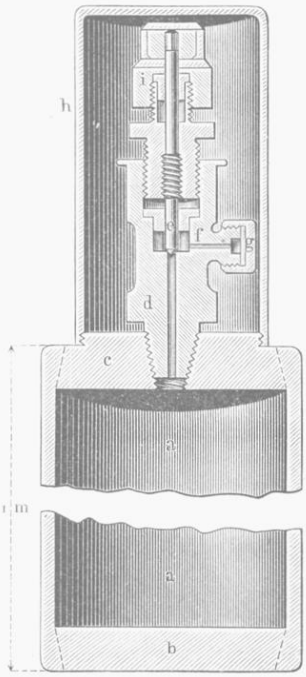


Fig. 270.



ausgeschlossen [1]). Soll die flüssige Kohlensäure in gasförmigem Zustande entnommen werden, so wird die Flasche so aufgestellt, dass der Ventilaufsatz nach oben gerichtet ist; wenn die Kohlensäure in flüssiger Form verwendet werden soll, so wird derselbe nach unten gerichtet. Um Kohlensäure der Flasche zu entnehmen, wird die Verschlussspindel *e*, welche an ihrem vorragenden Ende einen viereckigen Zapfen bildet, mittelst eines Schraubenschlüssels nur wenig in die Höhe geschraubt.

4 Liter flüssige Kohlensäure kosten etwa 20 Mark [2]).

---

[1]) Am 29. Juni 1891 explodirte ein mit flüssiger Kohlensäure gefüllter Cylinder im Bahnhof von Seligenstadt mit kolossaler Gewalt. Das Dach der Güterhalle, die Rampe, alle Fenster etc. wurden zerschmettert.

[2]) Der Apparat wird von der Apparatenfabrik E. Leyboldt's Nachfolger in Köln geliefert.

a) Darstellung flüssigen Anhydrids.

Diese Operation erfordert mehrere Stunden Zeit und ist darum am Tage vor der Vorlesung, in welcher Versuche mit dem verdichteten Anhydrid angestellt werden sollen, auszuführen.

Der von Natterer construirte Compressionsapparat, Fig. 271 (a. f. S.), besteht aus einer schmiedeeisernen Flasche r, in welche mittelst der Pumpe l reines und getrocknetes Kohlensäuregas eingepresst wird, das durch das Ansatzrohr s in den Pumpenstiefel gelangt.

Die Einrichtung der Flasche zeigt die Durchschnittszeichnung Fig. 272. Im Boden der Flasche befindet sich eine durch ein Kegelventil luftdicht geschlossene Oeffnung, welche nur durch Druck von aussen frei wird. Am oberen Ende des Gefässes ist eine Röhre g aufgesetzt, deren Canal beim Niederdrehen der Schraube t verschlossen wird. Ist t in die Höhe geschraubt, so communicirt der Inhalt der Flasche durch die horizontale Röhre n mit der äusseren Luft. Die Oeffnung bei n besitzt nur den Durchmesser einer Nähnadel.

Obwohl die Verdichtung des Kohlensäuregases bei 0^0 schon unter einem Druck von 36 Atmosphären stattfindet, so gebietet doch die Vorsicht, nur Flaschen zu verwenden, welche bis auf 150 Atmosphären Druck geprüft sind.

Die Flasche wird mit ihrem unten befindlichen Gewinde auf den Pumpenstiefel l geschraubt, wobei ein luftdichter Verschluss durch Einschaltung eines Lederringes ermöglicht wird [1]).

Vor Beginn der Operation umgiebt man die Flasche mit einem Mantel aus Metallblech und füllt den Zwischenraum nur mit Eis oder mit einem Gemisch von gestossenem Eis und Kochsalz an [2]).

Die Kolbenstange wird bei der Drehung des Schwungrades so weit herabgezogen, dass der Kolben einige Augenblicke lang unterhalb der Oeffnung des Ansatzrohres s steht; während dieser Zeit tritt das Kohlensäuregas über dem Kolben in den Stiefel. Sobald der Kolben bei seiner hierauf folgenden Aufwärtsbewegung die Mündung der Seitenröhre s passirt hat, ist eine gewisse Menge Gas im Stiefel abgesperrt und wird mit Gewalt in die eiserne Flasche gepresst, deren Ventil sich jedoch sofort wieder schliesst, wenn der Kolben seine Abwärtsbewegung antritt.

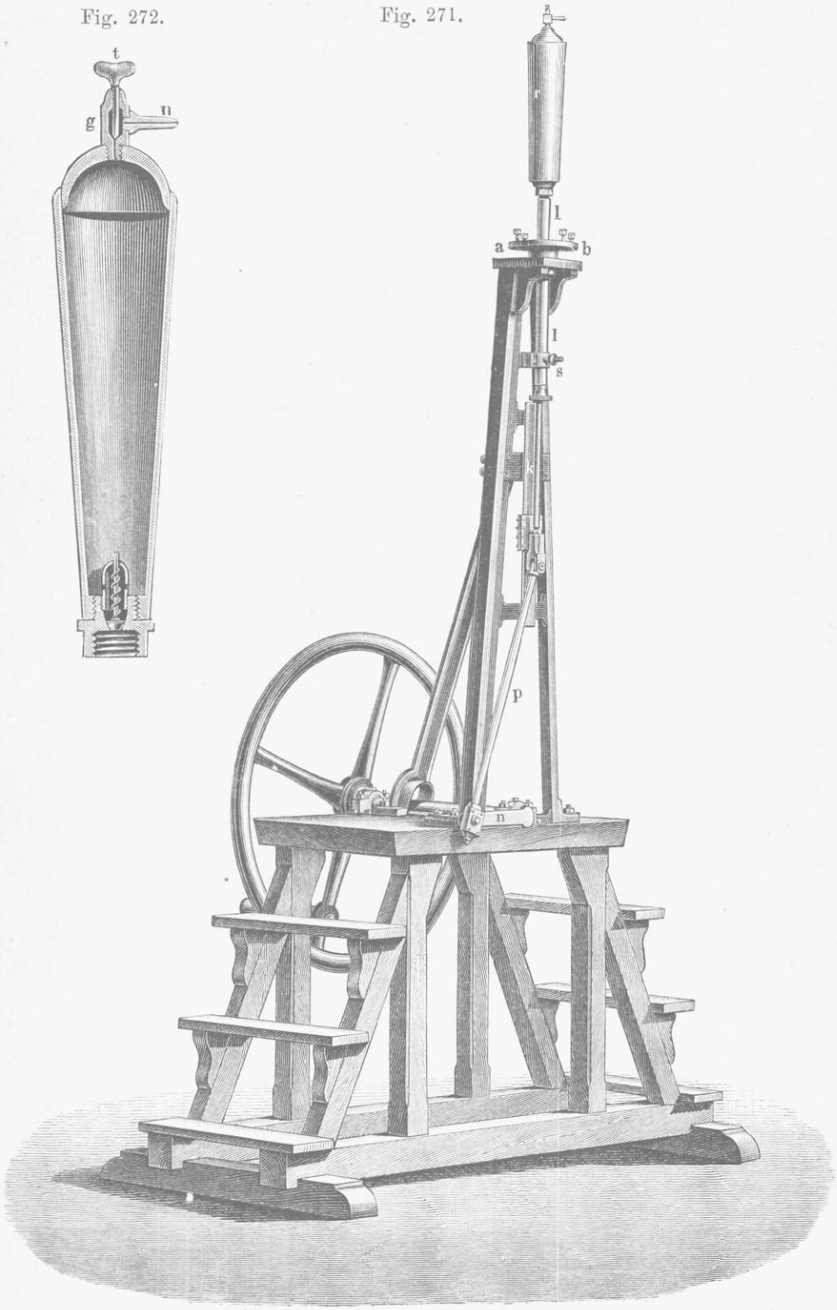
---

[1]) Es kommt sehr wesentlich darauf an, dass dieser Verschluss ein vollkommener ist, da sonst beim Rückgang des Kolbens Luft eingesaugt werden kann, welche später in die Flasche gelangt und unter Umständen ein Zerspringen derselben veranlassen dürfte.

[2]) Bunsen, in dessen Laboratorium (Heidelberg) lange Zeit die Verdichtung des Kohlensäuregases alljährlich zweimal ausgeführt wurde, liess nur Eisstücke ohne Salzzusatz verwenden. Die etwa in die Flasche gelangte Feuchtigkeit könnte vielleicht bei der niedrigen Temperatur einer Kältemischung gefrieren und einen undichten Schluss des Ventils bewirken.

Fig. 272.

Fig. 271.



Zur Entwickelung des in ziemlich grosser Menge nöthigen Kohlensäuregases werden verschiedenartig eingerichtete Apparate benutzt, welche aber dem Princip nach sämmtlich auf die Construction der Döbereiner'schen Zündmaschine hinauslaufen.

Fig. 273.

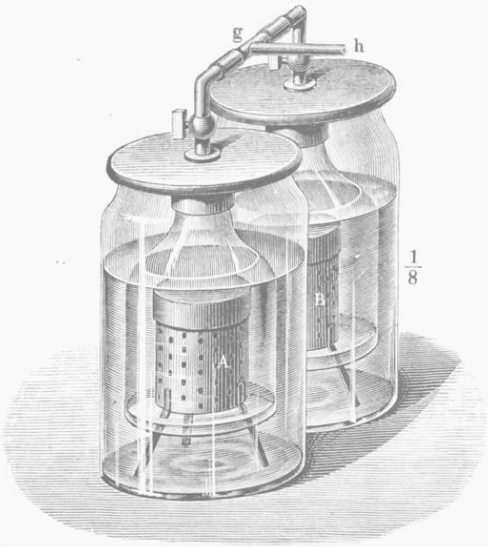


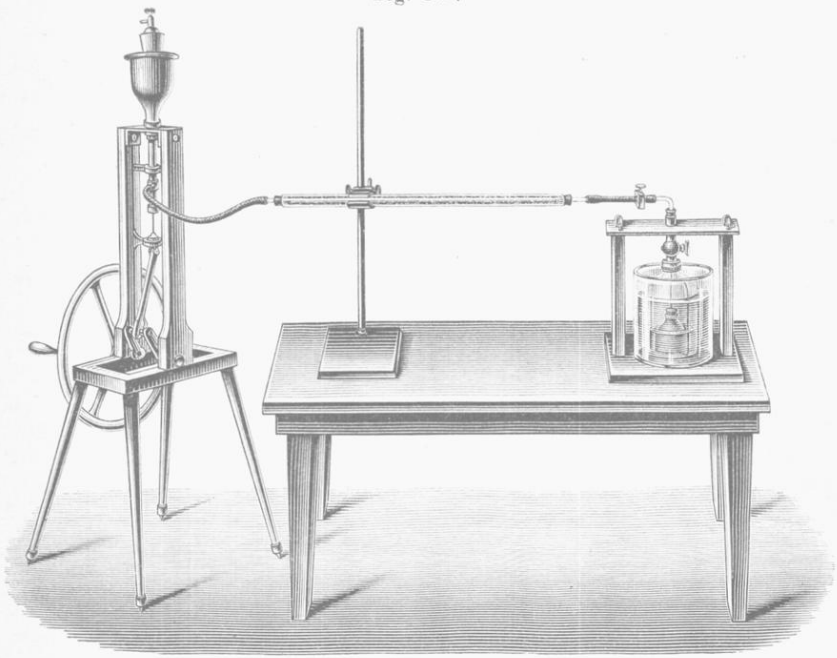
Fig. 273 zeigt eine Vorrichtung (nach von Gorup-Besanez), bei welcher das Gas aus Marmorstückchen und Salzsäure entwickelt werden soll. In die beiden siebartig durchlöcherten, kupfernen Gefässe *A* und *B* werden Marmorstückchen gebracht und die beiden Glasbehälter mit Salzsäure gefüllt, welche zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Das Gas sammelt sich in den Glocken und gelangt durch die gemeinschaftliche Ausströmungsröhre *h* zunächst in eine mit Natriumhydrocarbonatstücken gefüllte U-Röhre, um hierdurch von Chlorwasserstoffdämpfen befreit zu werden. Von da tritt das Gas in eine 1 m lange und 2 oder 2,5 cm weite Röhre, welche mit Stücken (nicht Körnern) von Chlorcalcium gefüllt ist. Um das Mitreissen kleiner Chlorcalciumpartikelchen in den Pumpenstiefel zu vermeiden, ist hinter dem Chlorcalcium ein Baumwollpfropfen locker eingeschoben, durch welchen das austretende Gas filtriren muss, ehe es durch einen längeren Kautschukschlauch in die Ansatzröhre *s* des Pumpenstiefels gelangt.

Statt des Marmors bietet die Anwendung von Natriumhydrocarbonat (doppeltkohlensaurem Natrium) viele Vortheile. Das Gas entbindet sich viel reichlicher und der Entwickelungsapparat braucht darum nur halb so gross zu sein, resp. ein einziges der in Fig. 273 dargestellten Gefässe ist ausreichend; ferner kann verdünnte Schwefelsäure statt der Salzsäure verwendet werden und deshalb ist die U-Röhre mit Natriumhydrocarbonat überflüssig. Zweckmässig füllt man 0,75 bis 1 kg des genannten, kleine Stückchen bildenden Salzes in ein Säckchen aus Leinenzeug, Fig. 274 (a. f. S.), in welches man oben einige Löcher geschnitten hat, im Falle das Gewebe etwas zu dicht sein sollte. Der Sack wird durch den Bindfaden an einen Haken gehängt, welcher innen an der den Hahn

tragenden Messingfassung der Glocke angebracht ist. Das Säckchen muss ganz im unteren Theile der Glocke hängen und darf nicht unten hervorragen. Damit es durch das entwickelte Gas nicht emporgehoben wird und oben auf der Säure schwimmt, ist das Säckchen durch eine zweite Schnur gehalten, welche an seinem unteren Theile eingebunden und aussen am Glockenhalse befestigt ist, wie die Figur erkennen lässt. Die zu verwendende Schwefelsäure wird etwa mit dem vierfachen Gewicht Wasser vorher verdünnt.

Soll die Operation beginnen, so ist zunächst die schmiedeeiserne Flasche zu wiegen, resp. eine ihr gleiche Tara auf die Wage zu legen.

Fig. 274.



Dann schraubt man die Flasche fest auf den Pumpenstiefel, setzt den Blechmantel auf und füllt den Zwischenraum mit Eisstückchen oder der Kältemischung aus Eis und Kochsalz, so dass die Flasche bis hoch hinauf damit umgeben ist. Ist die Communication des Kohlensäuregases zwischen Pumpenstiefel und Entwickelungsapparat hergestellt, und letzterer mit Gas gefüllt, so beginnt man mit dem Pumpen. Nach etwa 20 Umdrehungen öffnet man den Ausströmungshahn *t* an der Flasche und lässt das eingepresste Gas sammt der in der Flasche enthaltenen Luft ausströmen, schliesst dann den Hahn wieder, öffnet nach abermaligen 20 Umdrehungen nochmals und wiederholt diese Manipulation etwa fünfmal,

damit sicher alle Luft ausgetrieben ist. Erst dann schliesst man den oberen Hahn definitiv und giebt etwa 3000 Umdrehungen, wobei man, um Irrungen zu vermeiden, nach jedem Hundert einen Strich anschreibt und somit leicht Controle führen kann.

Während des Pumpens, welches nicht zu rasch ausgeführt werden darf, hat man von Zeit zu Zeit den hervorragenden Theil der Flasche und den Pumpenstiefel mit der Hand zu befühlen, um eine Erwärmung der Eisenwände rechtzeitig wahrzunehmen. In Folge der Compression resp. auch der Reibung im Pumpenstiefel findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, wodurch sich bei vorgeschrittener Verdichtung ein gefährlicher Druck in der Flasche herstellen kann. Bei — 10° erfolgt die Verdichtung schon bei 27 Atmosphären, bei 0° sind 36 Atmosphären Druck nöthig, und bei + 30° beträgt der Druck der flüssigen Säure schon 76 Atmosphären. Also ist sofort das Pumpen auf einige Zeit einzustellen, sobald die Flasche[1]) warm zu werden scheint. Dieselbe ist stets gut zu kühlen und das sich am Boden des Blechmantels sammelnde Wasser öfter abzulassen und durch frisches Eis zu ersetzen.

Man glaube nicht, dass das im unteren Theile des Mantels befindliche Wasser 0° habe, so lange oben noch Eisstücke vorhanden sind, denn letztere sind oft durch ihre gegenseitige Berührung am Herabgleiten gehindert und das Wasser, welches das untere am meisten erhitzte Ende der Flasche abkühlen soll, kann darum leicht eine viel höhere Temperatur erreichen. Bei etwas raschem Pumpen kann die Flasche binnen ganz kurzer Zeit (5 bis 10 Minuten) sehr warm werden.

Darum dürften besonders gegen das Ende der Operation hin häufiges Befühlen der Flasche, sowie im Uebrigen Vermeidung von Lufteintritt in dieselbe als die wichtigsten Factoren zu bezeichnen sein, auf welche man seine Achtsamkeit zu lenken hat.

Liefert der Entwickelungsapparat nicht lebhaft genug ausreichendes Gas, oder wird zu rasch gepumpt, so kann der Fall eintreten, dass die Säure ausserhalb der Glocke tiefer steht als innerhalb. Dies darf sich nicht ereignen, da sonst durch undichte Stellen an den Verbindungsschläuchen und Stopfen Luft eingesaugt und in die Condensationsflasche befördert werden kann. Entweder ist dann langsamer zu pumpen oder ein grösserer resp. noch ein zweiter Entwickelungsapparat anzufügen. Sollte eine derartige Manipulation aus irgend welchen Gründen nöthig werden, nachdem das Pumpen bereits längere Zeit im Gange war, so muss besondere Sorgfalt angewandt werden, dass beim Abnehmen eines Verbindungsschlauches keine Luft in die mit der Pumpe noch verbundenen Apparattheile gelangt. Am besten schliesst man zuvor den Schlauch, welcher von der Entwickelungsglocke ausgeht, dicht an diesem Ende durch

[1]) Auch wenn nur der Pumpenstiefel sich erwärmt hat, unterbreche man die Operation einige Minuten.

einen Quetschhahn ab und entfernt dann die zur Glocke führende Röhre. Erst wenn aus dem später zu verwendenden Entwickelungsapparat alle Luft ausgetrieben ist, verbindet man diesen wieder mit dem Gasleitungsschlauch und entfernt oder öffnet erst dann den Quetschhahn.

Sind 3000 bis 3500 Umdrehungen ausgeführt worden, so unterbricht man das Pumpen, kühlt die Flasche nochmals durch erneutes Eis oder frische Kältemischung und schraubt sie dann nach Entfernung des Mantels vom Pumpenstiefel ab. Die nun zu controlirende Gewichtszunahme ergiebt, ob das Pumpen noch fortzusetzen sei. Beträgt die Zunahme 300 bis 350 g, was bei zweistündigem Pumpen (3000 bis 3500 Umdrehungen) erreicht zu werden pflegt, so ist eine ausreichende Menge flüssigen Anhydrids gebildet worden, um damit die später erwähnten Versuche anstellen zu können.

Die untere Oeffnung der Flasche wird dann durch einen aufzuschraubenden Messingpfropf verschlossen, damit kein Gas entweicht, im Falle das Ventil bei längerem Aufbewahren der Flasche nicht hermetisch schliessen sollte. Letztere ist in einem Kübel mit Eis bis zur Vorlesung aufzuheben.

In manchen Laboratorien werden die flüssige Kohlensäure enthaltenden Flaschen Jahre lang im Keller liegen gelassen und es ist auch empfohlen worden, eine gefüllte Flasche niemals ganz zu entleeren, um bei späterer Benutzung sofort Gas einpumpen zu können, welches sich alsbald verflüssigt, da ja der hohe Druck bereits vorhanden ist. Ich kann zu einem derartigen Verfahren nicht rathen, wenn ich auch nicht im Stande bin, Gegenbeweise vorzubringen. Ob durch einen so ausserordentlichen Druck bei lange andauernder Wirkung vielleicht ebenso wie durch fortgesetzte Erschütterungen die Structur des Schmiedeisens so umgeändert werden kann, dass das Material weniger widerstandsfähig wird, ist wohl nicht ganz undenkbar. (Eine, bei dem Versuch, Stickoxydulgas zu verdichten, vor Jahren im Darmstädter Laboratorium mit grosser Gewalt zersprungene Flasche zeigt ziemlich körnigen Bruch, obwohl sie aus Schmiedeisen gefertigt war, wie die Vernietung an den zum Andenken aufbewahrten Bruchstücken zeigt — schmiedbaren Guss kannte man zu jener Zeit noch nicht.)

b) Festes Kohlensäure-Anhydrid.

Oeffnet man die Schraube *t* der mit flüssigem Anhydrid gefüllten Flasche, nachdem diese umgekehrt ist, d. h. mit dem Theil *g t n* nach unten und dem Ventil nach oben steht, so fliesst aus der Röhre *n* keine Flüssigkeit aus, da diese alsbald verdunstet, sobald sie die Röhre verlässt. Schiebt man jedoch die unten befindliche Ausströmungsröhre *n* in einen Sammtbeutel, so verdunstet das eintretende, flüssige Anhydrid zum Theil und bewirkt dadurch eine so bedeutende Temperaturerniedrigung, dass ein anderer Theil des Anhydrids gefriert, d. h. zu einem schneeartigen festen Körper erstarrt, welcher sich in dem Beutel ansammelt.

Der Beutel, von der Gestalt eines Faltenfilters, besitzt ungefähr 30 cm Höhe, und sein oberer Rand lässt sich durch zwei Schnüre in Falten zusammenziehen. In den spitz zulaufenden Boden mündet eine Messingröhre, in welche das seitliche Ausströmungsröhrchen (*n*, Fig. 268) der Condensationsflasche eingeführt wird. Selbstverständlich ist das Tuch um die Messingröhre herum festgebunden. Nachdem die Oeffnung des Beutels zugezogen wurde, lässt man das flüssige Anhydrid etwa vier bis fünf Secunden lang einströmen; das poröse Tuch und die zufälligen Zwischenräume der Einschnürung gestatten eine rasche Verdunstung. Nach Schliessung des Hahnes öffnet man den Beutel und schüttelt den in reichlicher Menge erzeugten schneeartigen Körper auf einen Teller.

Um möglichst viel festes Anhydrid zu gewinnen, ist es rathsam, die das flüssige Product enthaltende Condensationsflasche zuvor in eine frische Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu legen, um so schon im Voraus dem Anhydrid eine möglichst niedrige Temperatur zu ertheilen.

Ducretet[1]) beschrieb einen Verdunstungsapparat[2]) aus Hartgummi, bei dessen Benutzung 90 Proc. der flüssigen Kohlensäure in Schneeform erhalten werden sollen. — Der Apparat besteht aus einem 150 mm langen, 100 mm weiten Cylinder von Hartgummi, welcher an einer Seite einen durch Bajonnetverschluss befestigten Deckel trägt. Derselbe trägt ein Ansatzrohr, das in die Ventilöffnung des Kohlensäurecylinders eingesetzt wird. An der anderen Seite ist der Hartgummicylinder mit festem Boden und Abflussröhre versehen. Nach Oeffnung des Ventils strömt die flüssige Kohlensäure gegen den festen Boden und erstarrt zu Schnee, welcher in kurzer Zeit den Cylinder anfüllt. Das nicht condensirte Gas entweicht durch ein System von Bohrungen und Drahtnetzen. Nach Abnahme des Deckels entleert man den Behälter.

Etwas des entstandenen schneeartigen Körpers schütte man auf einen Teller, welcher hierauf unter den Zuhörern herumgegeben wird. Auf die Hand gelegt, erregt das feste Anhydrid nur geringes Kältegefühl, weil durch die fortwährende Verdampfung eine die innige Berührung hindernde Gasschicht erzeugt wird. Drückt man jedoch mit dem Finger fest auf das Anhydrid, so empfindet man einen lebhaften Schmerz und es bildet sich eine Brandblase.

Um mit dem schneeartigen Anhydrid starke Kältewirkungen hervorzubringen, mischt man einen Löffel voll davon in einem tiefen Porcellanschälchen oder einem geräumigen Porcellantiegel mit 10 bis 20 Tropfen Aether, so dass ein dicker Brei entsteht, in welchen man ein Weingeistthermometer taucht und die erzielte äusserst niedrige Temperatur abliest.

---

[1]) Compt. rend. 1884, p. 10181. [2]) Von der Apparatenhandlung von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt zu beziehen.

Hierauf giesse man etwas Quecksilber in die Kältemischung und rühre diese mit einem Glasstabe um. Das Metall erstarrt alsbald, doch ist es gut, dasselbe noch einige Augenblicke länger in der Mischung zu lassen, ehe man es mit einer Zange herausnimmt, und auf einem Ambos mit dem Hammer schlägt, um seine Festigkeit zu zeigen. Die Quecksilberplatte ist dann, weil sie bald zerfliesst, wieder in eine Schale zu legen.

Um das Quecksilber in Ringen erstarren zu lassen, stellte Sandmeyer (in Vict. Meyer's Laboratorium) eine Holzform her, bestehend aus einem etwa 4 cm dicken Holzbrett, in welches zwei concentrische Rinnen eingeschnitten sind.

Man füllt dieselben mit Quecksilber, setzt eine centimeterhohe Lage fester Kohlensäure darüber, welche mit einem Hornspatel auszubreiten ist und giesst dann etwas Aether auf. Nach kurzer Zeit ist das Quecksilber hart geworden. Man hebt die Ringe mittelst des Hornspatels in die Höhe und kann den einen an Bindfaden über einen leeren Cylinder, den anderen aber in einen mit Wasser gefüllten Cylinder hängen. Im letzteren Falle umhüllt sich der Quecksilberring sofort dick mit Eis; später fliesst das Quecksilber unten heraus, während der Eisring oft fast unversehrt hängen bleibt.

3. Eigenschaften des gasförmigen Kohlensäure-Anhydrids.

a) Hohes specifisches Gewicht.

α) Quantitative Bestimmung. Dass Kohlensäuregas 1,5 mal schwerer als die atmosphärische Luft ist, lässt sich mittelst der Wage in ganz analoger Weise darthun, wie es von mir bezüglich des specifischen Gewichts des Wasserstoffs empfohlen wurde. Nur ist jetzt der Literkolben (Fig. 67, S. 102) nicht verkehrt, sondern aufrecht zu befestigen und kann darum geradezu auf die Wagschale gestellt werden. Ist die Tarirung vollendet, so verbindet man den Schlauch *b* mit einer Glasröhre, welche das durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknete Kohlensäuregas in raschem Strome zuführt, während beide Quetschhähne *a* und *b* offen stehen. Ist in solcher Weise etwa eine Minute lang Gas eingetreten, so wird zunächst die Gaszufuhr abgesperrt und dann der Hahn *a* und zuletzt auch *b* geschlossen.

Entfernt man hierauf die Zuleitungsröhre, so zeigt sich, dass der Literkolben bedeutend schwerer geworden ist. Man wird genöthigt sein, (bei 15° und 760 mm Atmosphärendruck) 0,63 g auf die andere Wagschale zu legen, damit das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Unter den angegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen wiegt 1 Liter Luft = 1,225 g; also 1 Liter Kohlensäuregas = 1,225 + 0,63 = 1,855 g. Das Verhältniss der Gewichte ist also $\frac{1{,}855}{1{,}225} = 1{,}51$. Das Kohlensäuregas ist folglich 1,51 mal schwerer als ein gleich grosser Raum Luft. Das angegebene, wirklich von mir erhaltene Versuchsresultat stimmt mit

genauen Untersuchungen recht gut überein, da diese 1,524 als Verhältnisszahl verlangen.

Differiren Temperatur oder Barometerstand wesentlich von den Normalzahlen, so kann man sich die betreffenden Werthe nach der S. 103 angegebenen Weise umrechnen; die Unterschiede sind indess nicht bedeutend.

β) Um qualitativ die grössere Schwere des Kohlensäuregases zu zeigen, verfährt man einfacher in folgender Weise:

Auf eine gute Tarirwage wird ein etwa 1 Liter fassendes Becherglas gestellt und die Wage ins Gleichgewicht gebracht.

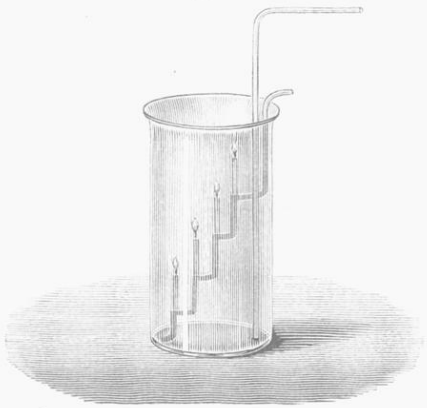
Giesst man nun Kohlensäuregas aus einem grossen, damit gefüllten Cylinder in das auf der Wage stehende Becherglas über — doch ohne dasselbe zu berühren und die Wage ins Schwanken zu bringen —, so sinkt die das Becherglas tragende Wagschale sofort herab. Nimmt man dann das Becherglas weg und giesst das Kohlensäuregas aus, so zeigt das jetzt wieder mit Luft gefüllte Gefäss, wenn es auf die Wage gebracht wird, das alte Gewicht.

Dass selbst ein so schweres Gas, wie das Kohlensäure-Anhydrid, sich nicht lange in offenen Gefässen aufbewahren lässt, sondern trotz seiner Schwere auch aufwärts in die Luft diffundirt, lässt sich dadurch zeigen, dass man das Becherglas, welches auf der Wage wiederum Gleichgewicht hervorgerufen hat, nochmals durch Eingiessen mit Kohlensäuregas füllt, so dass seine Wagschale sinkt und nun die ganze Vorrichtung einige Zeit sich selbst überlässt. Das Kohlensäuregas diffundirt in die Luft und diese in das Becherglas und nach etwa 5 bis 10 Minuten steht die Wage wieder von selbst im Gleichgewicht.

γ) Dass Kohlensäuregas in einem mit Luft gefüllten Gefäss zu Boden sinkt, beweist folgender Versuch:

In ein hohes Becherglas oder einen Cylinder legt man ein Brettchen, auf welchem einige Wachskerzchen von verschiedener Höhe befestigt sind. Auch ein treppenförmig gebogener Draht- oder Glasstab, auf dessen Stufen kleine, etwa gleich grosse Kerzchen festgeklebt sind, lässt sich mit Vortheil verwenden, Fig. 275. Man zündet die Kerzen an und leitet einen raschen Strom von Kohlensäuregas bis auf den Boden des Gefässes. Das unterste Licht erlischt zuerst, dann das zweite u. s. f.

Fig. 275.



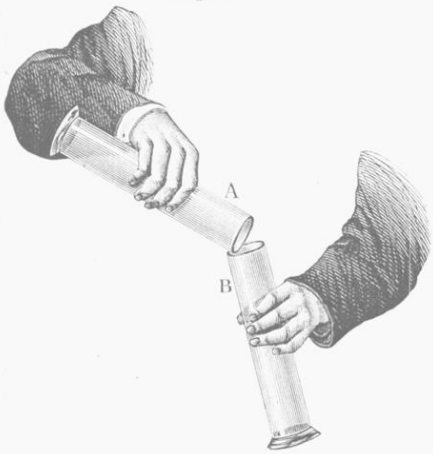
Ist der Gasstrom zu langsam oder das Gefäss zu weit

und niedrig, so erlöschen die oberen Flammen nicht, weil sich dann im Gefäss eine so starke Luftcirculation bildet, dass stets neue atmosphärische Luft den Flammen zugeführt und das Kohlensäuregas herausgerissen wird.

δ) Ausgiessen einer brennenden Kerze. Aus einem auf trockenem Wege mit Kohlensäuregas gefüllten, weiten Cylinder giesst man das Gas gerade so über einer brennenden Stearinkerze aus, als ob es eine Flüssigkeit wäre. Das Kohlensäuregas fällt durch die Luft auf die Flamme herab und bewirkt deren Erlöschen.

ε) Ueberfüllen durch die Luft. Von zwei gleich grossen und gleich weiten Glascylindern wird der eine mit Kohlensäure-Anhydrid gefüllt. Eine eingetauchte brennende Wachskerze erlischt augenblicklich in diesem Cylinder, während sie, wieder angezündet, in dem anderen, mit Luft gefüllten, hell fortbrennt.

Fig. 276.



Nun hält man den mit Kohlensäuregas gefüllten Cylinder *A*, Fig. 276, so über die Mündung des anderen Cylinders *B*, dass das Gas aus *A* nach *B* herunterfallen kann, indem man gerade wie beim Ausgiessen einer Flüssigkeit das Fussende des Cylinders *A* langsam in die Höhe hebt.

Dass wirklich eine Umfüllung des Kohlensäuregases eingetreten ist, zeigt die Kerzenflamme, welche nunmehr im Cylinder *A* weiter brennt, in *B* aber erlischt.

ζ) Ueberfüllen mit Hülfe eines Hebers. Das kürzere Ende eines weiten Glashebers einfachster Construction, Fig. 277, wird bis zum Boden eines grossen, mit Kohlensäuregas erfüllten Cylinders herabgeführt; saugt man alsdann einen Augenblick an dem längeren Heberarm, bis sich die Kohlensäure durch den Geschmack kund giebt und hält dann rasch einen kleinen Glascylinder unter, doch so, dass der längere Heberarm bis fast auf dessen Boden reicht, so fliesst das Gas des oberen Cylinders von selbst in das untere Gefäss ab und kann hier mit Hülfe einer Kerzenflamme nachgewiesen werden.

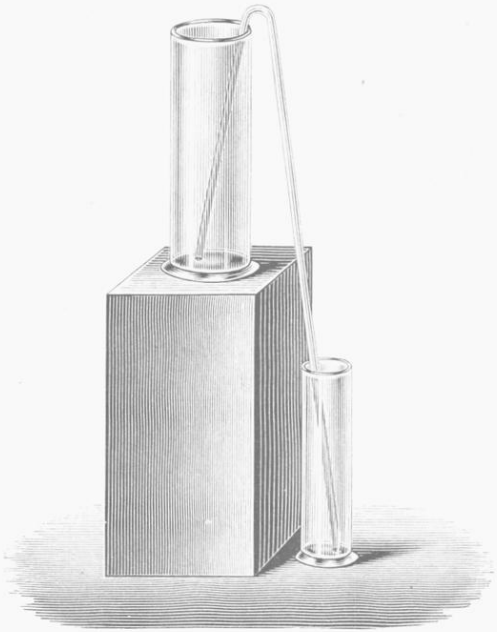
b) Kohlensäuregas unterhält nicht das Verbrennen einer Kerze.

Dass das Gas selbst nicht brennbar ist und auch das Verbrennen einer Kerze nicht zu unterhalten vermag, ergiebt sich aus den vorstehen-

den Versuchen, bei welchen die Gegenwart des Kohlensäuregases eben durch das Erlöschen einer Kerze bewiesen wurde.

Um der Vermuthung zu begegnen, die Kerzenflamme sei vielleicht zu klein und zu wenig heiss, um das Kohlensäuregas zu zerlegen, entzünde man das aus einer Glasröhre ausströmende Leuchtgas und führe die Flamme in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder; sie erlischt sofort. Eine Wasserstoffflamme verhält sich ebenso, doch brennt das über die Kohlensäureatmosphäre aufgestiegene Gas manchmal oben weiter.

Fig. 277.



c) Kohlensäuregas kann den Athmungsprocess der Thiere nicht unterhalten.

Eben so wenig wie die Gase einer Kerzenflamme, vermögen die Lungen der Thiere dem Kohlensäuregas seinen Sauerstoff zu entziehen; ein Thier erstickt alsbald in einer Kohlensäureatmosphäre.

Man kann den Versuch mit dem in Fig. 219, S. 336 gezeichneten Apparate ausführen und eine Maus oder Taube in den Cylinder bringen. Es ist jedoch unnöthig, das überschüssige, ja sonst ganz unschädliche Gas in eine Absorptionsflasche oder in den Abzug zu leiten und man kann deshalb auch die den Cylinder bedeckende Platte weglassen.

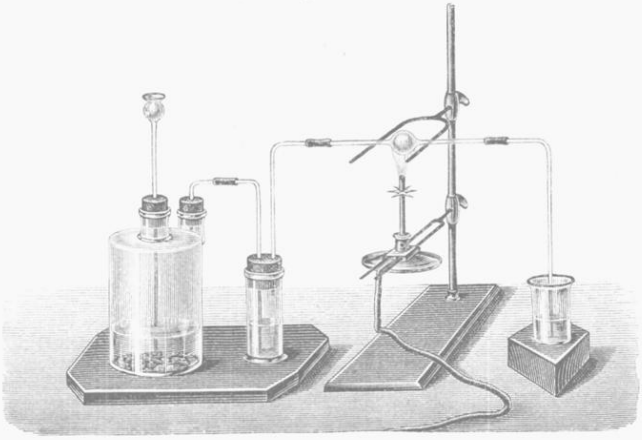
Nimmt man die Taube, sobald sie bewegungslos geworden ist, sofort wieder aus der Kohlensäureatmosphäre heraus, und lässt sie etwas reines Sauerstoffgas einathmen, indem man sie in ein damit gefülltes Gefäss setzt oder ihren Schnabel der geöffneten Ausströmungsröhre eines Sauerstoffgasometers nähert, so erlangt das Thier sehr rasch wieder Leben.

d) Kohlensäuregas durch Kalium zersetzt.

α) Getrocknetes Kohlensäuregas wird durch eine Kugelröhre, Fig. 278 (a. f. S.), geleitet, in welcher sich ein erbsengrosses, gut mit Fliesspapier abgewischtes und von seiner Rinde befreites Kaliumstückchen befindet. Erst

wenn alle Luft aus dem Entwickelungsapparat und der Kugelröhre ausgetrieben ist, erhitzt man das Kalium durch eine kräftige Gas- oder Weingeistflamme, bis lebhafte Feuererscheinung eintritt. Das Kohlensäure-Anhydrid wird theilweise durch das Kalium zerlegt, es entsteht kohlensaures Kalium und schwarze Kohle wird abgeschieden, welche das

Fig. 278.



Innere der Kugel an der Stelle überzieht, wo vorher das Kalium gelegen hatte.

Diese herkömmliche, einfache Methode hat den Nachtheil, dass die Kohleabscheidung eine sehr geringe ist, und der kleine schwarze Fleck in der Kugel nicht als besonders charakteristisch erscheint. Die Zersetzung des Kohlensäuregases durch brennendes Magnesium ist mehrfach als Vorlesungsversuch empfohlen worden; meiner Erfahrung nach ist aber auch hier die Kohleabscheidung äusserst minimal.

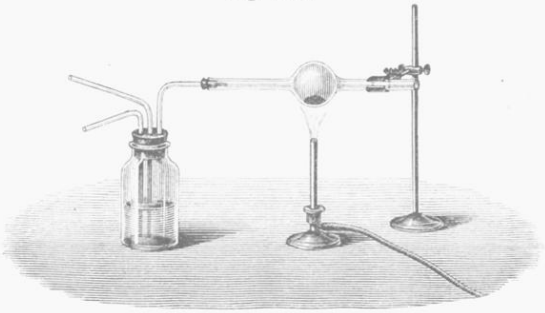
β) Um eine stärkere, weithin sichtbare Kohlenstoffabscheidung zu erzielen, empfehle ich, in der folgenden Weise zu verfahren, welche darauf beruht, die Zersetzung durch eine bedeutend vergrösserte Oberfläche des Kaliums, sowie durch Anwendung von Kaliumdampf zu unterstützen.

Ein mit Fliesspapier gut abgetrocknetes Kaliumstückchen, etwa von der doppelten Grösse einer Erbse, wird in eine schwer schmelzbare Kugelröhre, Fig. 279, gebracht, deren Kugel etwa 4 cm Durchmesser besitzt. In Verbindung hiermit steht eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Trockenflasche. Dieselbe wird durch einen dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen, welcher erlaubt, Wasserstoffgas und Kohlensäure nach einander eintreten und dann in die Kugelröhre gelangen zu lassen.

Die beiden Gase werden constanten Entwickelungsapparaten entnommen, welche mit Hähnen versehen sind.

Zunächst lässt man einige Kohlensäuregasblasen austreten, um die Luft aus der Röhrenleitung bis zur Trockenflasche auszutreiben; dann ist der Kohlensäurehahn zu schliessen und der Hahn des Wasserstoffapparates so weit zu öffnen, dass ein mässiger Gasstrom resultirt. Sobald die Luft aus der Trockenflasche sammt Kugelröhre entfernt ist, erhitzt man das Kalium, bis es sich in einen die Kugel erfüllenden, schweren, grünen Dampf verwandelt, welcher sich an der inneren Glaswand zu

Fig. 279.



einem glänzenden Ueberzug condensirt. Sobald dies eingetreten ist, dreht man den Wasserstoffhahn zu und öffnet den Kohlensäurehahn weit. Augenblicklich erglüht die Kugel sehr heftig und nach dem Aufhören der einige Secunden dauernden Glüherscheinung zeigt sich die ganze Kugel und oft auch ein längeres Röhrenstück mit schwarzer, blätteriger Kohle überzogen. Wird die Kugelröhre nach dem Erkalten mit Wasser ausgespült, so läuft dasselbe durch suspendirte Kohlenflitter schwarz gefärbt ab.

e) Löslichkeit des Kohlensäure-Anhydrids in Wasser.

α) Bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Eine Literflasche wird über kaltem Wasser zur Hälfte mit Kohlensäuregas gefüllt, wobei ein kräftiger Gasstrom zu geben ist.

Man verschliesst die Flasche unter Wasser mit dem Ballen der Hand, schüttelt tüchtig und nimmt die Hand weg. Mit Geräusch stürzt die äussere Luft in den entstandenen gasverdünnten Raum. Oeffnet man das Gefäss nach dem Schütteln aber unter Wasser, so steigt dieses rasch in die Höhe und erfüllt die Flasche zum grossen Theil.

Das auf die erste Art erhaltene stärkere kohlensaure Wasser ist zu einigen unten angegebenen Reactionen der Kohlensäure zu verwenden.

β) Unter höherem Druck gesättigtes Kohlensäurewasser (Sodawasser).

aa) Der höhere Druck kann durch das sich in geschlossenem Raume entwickelnde Gas selbst erzeugt werden. Der hierfür geeignetste kleine

Apparat ist der Liebig'sche Gaskrug, welcher jetzt zwar seltener im Gebrauch ist, aber das Princip der in Sodawasserfabriken angewandten sogenannten „Selbstentwickler" sehr gut darstellt.

Der steinzeugene Krug besitzt bei *A*, Fig. 280, einen Boden, durch welchen eine Anzahl feiner Löcher führen. Im unteren Raume wird das Gas aus Natriumhydrocarbonat (doppeltkohlensaurem Natrium) und Weinsäure entwickelt und tritt durch die Oeffnungen bei *a* in den mit Wasser gefüllten oberen Raum, wo es absorbirt wird. Durch einen Druck auf den Knopf Fig. 281 wird ein Ventil geöffnet und nun presst das com-

Fig. 280.

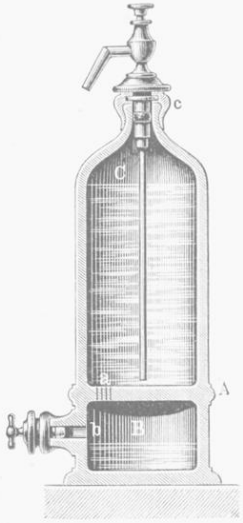


Fig. 281.

primirte Gas das kohlensaure Wasser durch die Steigröhre und das Abflussrohr heraus.

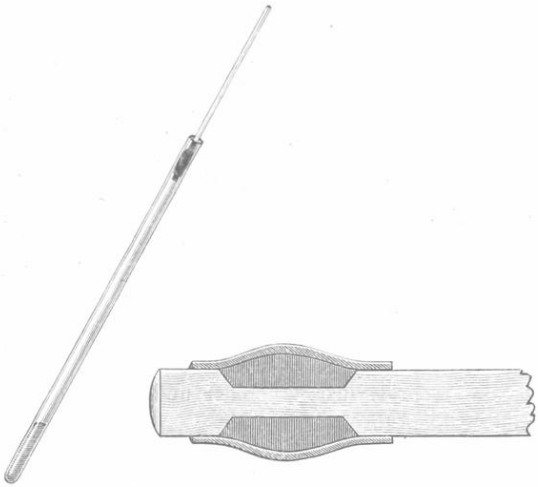
Die Quantität der für die Kohlensäureerzeugung zur Verwendung gelangenden Materialien richtet sich nach der Grösse des Kruges; die vom Fabrikanten angegebenen Gewichtsverhältnisse dürfen nicht überschritten werden, damit der Krug nicht zersprengt wird.

Zur Füllung desselben ist nach der Entfernung der Steigröhre mit Hülfe eines Trichters der Krug zunächst völlig mit Wasser zu füllen, dann wird ein halbes Trinkglas voll davon wieder ausgegossen und dies bis später aufbewahrt. Nun setzt man die Steigröhre wieder an ihren Platz, schiebt den bajonnetartigen Verschluss zu und schraubt den Hahn noch vollends fest. Dann wird der Krug umgelegt, so dass die Tubulatur der unteren Kammer nach oben steht. Man öffnet sie und bringt zuerst das abgewogene Natriumhydrocarbonat und dann die Weinsteinsäure oder Citronensäure in die Kammer und giesst zuletzt das dem oberen

Raume entnommene halbe Trinkglas voll Wasser nach. Hierauf ist sofort der Bajonnetverschluss wieder einzusetzen und die Schraube fest zuzudrehen; dann stellt man den Krug aufrecht, schüttelt ihn einige Male und lässt ihn $^1/_2$ Stunde stehen. Diese Zeit ist nöthig, um die Kohlensäure völlig zu entwickeln und absorbiren zu lassen. Da es in der Vorlesung auf die Güte des Sodawassers nicht ankommt, so kann man auch schon nach einigen Minuten davon abzapfen, indem man auf den Knopf des Apparates drückt.

bb) Das Einpressen der Kohlensäure in das Wasser geschieht in Fabriken jetzt meist durch Pumpwerke. Um auch diese Methode durch einen Vorlesungsversuch zu versinnlichen, kann nach Merz folgendermaassen verfahren werden.

Fig. 282.



Eine nicht zu dünnwandige, etwa 90 cm lange Röhre, deren Weite 1,5 bis 2 cm beträgt, ist an einem Ende zuzuschmelzen; dann stellt man sich einen Kolben her, indem man einen 1 m langen, starken Holzstab [1]) nächst dem einen Ende auf etwa 9 cm Länge einkerbt (siehe die Durchschnittszeichnung Fig. 282) und in die Vertiefung Schnur aufwickelt bis zu solcher Höhe, dass der hierauf übergestreifte Kautschukschlauch beim Einschieben des Stabes in die Glasröhre an deren Wandung genügend fest anliegt. Der so erhaltene Kautschukkolben ist vor dem Gebrauch in Wasser zu tauchen, damit er in der Röhre nicht anklebt, sondern leicht beweglich bleibt.

Zur Ausführung des Versuches wird eine etwa 10 cm hohe Schicht kalten Wassers in die Röhre gefüllt und dann durch eine lange, dünnere Glasröhre ein kräftiger Kohlensäurestrom bis in das Wasser hinabgeleitet, so dass sich dieses mit Gas sättigt und auch aus der Röhre alle Luft ausgetrieben und durch Kohlensäure ersetzt wird. Nach einer halben Minute ist dies geschehen; man zieht dann die noch fortwährend Gas zuführende

[1]) Soll statt dessen spanisches Rohr verwendet werden, so müssen die Poren desselben an den Querschnitten mit Siegellack verschlossen sein, weil sonst das Gas durch den Stab entweicht.

Glasröhre langsam heraus und setzt sofort die Kolbenstange ein. Schiebt man diese nun langsam etwa bis zum ersten Drittel der Röhre hinab und schüttelt das in letzterer enthaltene Wasser mit dem comprimirten Gase, so wird dasselbe aufgelöst; man presst jetzt den Kolben bis zur Mitte der Röhre, schüttelt und stösst ihn dann bis nahe über den Wasserspiegel herunter. Nach nochmaligem Schütteln des Röhreninhaltes ist die Kolbenstange nun rasch vollständig herauszuziehen. Das unter stärkerem Druck mit Gas gesättigte Wasser moussirt dann einige Minuten lang sehr lebhaft und schmeckt ausserordentlich prickelnd. Das längere Zeit andauernde Perlen des so dargestellten Sodawassers lässt sich auch aus der Ferne gut wahrnehmen.

4. Reactionen des Kohlensäure-Anhydrids und seiner wässerigen Lösung.

Blaues Lackmuspapier wird durch kohlensäurehaltiges Wasser weinroth gefärbt; die Röthung verschwindet wieder beim Trocknen des Papierstreifens.

Kohlensäuregas oder dessen wässerige Lösung fällt aus Kalk- oder Barytwasser die entsprechenden Carbonate als weisse, in Salz- oder Salpetersäure lösliche Niederschläge.

Diese lösen sich bei Ueberschuss von Kohlensäure wiederum auf, Hydrocarbonate bildend, deren Lösung beim Erhitzen abermals die betreffenden Carbonate als Niederschläge liefert.

Mit Kalkwasser und Kohlensäurewasser lassen sich diese Reactionen sehr gut ausführen.

Barytwasser enthält viel mehr Hydroxyd gelöst und bedarf darum bedeutenderer Mengen von Kohlensäure.

Lösungen von Chlorcalcium und Chlorbaryum werden durch Kohlensäuregas oder dessen wässerige Lösung nicht gefällt.

5. Bildung normaler kohlensaurer Salze und Charakteristik derselben.

a) Aus Alkalimetall und Kohlensäuregas siehe S. 446 und S. 447.

b) Aus Kohlensäuregas und Hydroxyden.

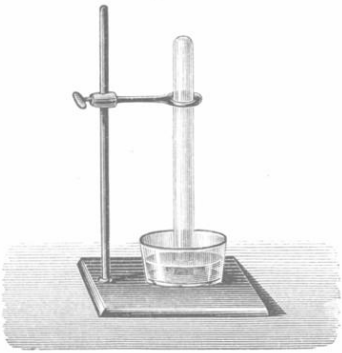
Kohlensäure-Anhydrid wird von Kali- oder Natronlauge, Barytwasser, Kalkmilch etc. mit grosser Leichtigkeit absorbirt.

α) Ein mit luftfreiem Kohlensäuregas gefüllter enger Cylinder, Fig. 283, wird über Quecksilber abgesperrt; lässt man nun etwas concentrirte Kalilauge mit Hülfe einer Hakenpipette eintreten, so absorbirt die Lauge sehr rasch alles Gas, besonders beim Rütteln des Cylinders.

Um zu zeigen, dass die Kohlensäure im vorliegenden Falle chemisch gebunden ist, bringt man hierauf mittelst einer Hakenpipette etwas concentrirte Salzsäure in den Cylinder. Sofort entwickelt sich das absorbirt gewesene Gas und drückt das Quecksilber wieder in dem Cylinder herab.

β) Einen enghalsigen Kolben füllt man mit Kohlensäuregas an, giesst etwas Kalkmilch in denselben, verschliesst mit dem Ballen der nassen Hand und schüttelt tüchtig. Das Gas wird absorbirt, es entsteht ein leerer Raum und der äussere Luftdruck verhindert, dass der Kolben vom Ballen der Hand herabfallen kann. Nur mit Gewalt kann man das Gefäss abreissen, wobei die Luft mit Heftigkeit in dasselbe einströmt.

Fig. 283.



c) In Wasser unlösliche Carbonate erhält man durch Vermischen der Lösungen von kohlensaurem Kalium, Natrium oder Ammonium mit den Lösungen der betreffenden Metallsalze.

Chlorbaryumlösung, mit Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, bewirkt Ausfällung von weissem Baryumcarbonat.

Kupfersulfatlösung scheidet mit Natriumcarbonat hellblaues Kupfercarbonat aus.

d) Sämmtliche kohlensaure Salze — ob in Wasser löslich oder nicht — sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Uebergiessen mit Salzsäure, Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlensäure-Anhydrid unter lebhaftem Aufbrausen entwickeln.

6. Saure oder doppeltkohlensaure Salze entstehen, wenn normale, gesättigte Carbonate mit überschüssiger Kohlensäure zusammentreffen.

Die Hydrocarbonate des Calciums, Baryums etc. lösen sich in Wasser, während die gesättigten Carbonate dieser Metalle unlöslich sind. Fügt man daher z. B. zu in Wasser suspendirtem, frisch gefälltem kohlensaurem Calcium Kohlensäurewasser, so löst sich der Niederschlag auf.

Natriumhydrocarbonat ist schwerer löslich als das normale Salz, darum scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus, wenn man einige mit Wasser benetzte Sodakrystalle in einen Kolben bringt, Kohlensäuregas einleitet und das verkorkte Gefäss unter öfterem Schütteln des Inhaltes stehen lässt. Nach 10 bis 15 Minuten hat sich in dem Kolben ein weisser Sand gebildet, wobei der vorher nasse Gefässinhalt nunmehr trocken geworden ist (im Falle nur ganz wenig Wasser vorhanden war), da ja die Elemente des Wassers bei der Bildung des Hydrocarbonats aufgenommen werden.

Die Hydrocarbonate entwickeln beim Erhitzen (auch in Lösung) Kohlensäuregas und es hinterbleibt normales Salz. Befand sich das saure Salz in Lösung und ist das normale in Wasser unlöslich, so scheidet sich letzteres beim Erhitzen der Flüssigkeit als Niederschlag aus.

Man fällt Kalkwasser mit Kohlensäure-Wasser oder -Gas, fügt einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und erhitzt sie dann zum Sieden.

§. 3.

Kohlenoxyd, CO.

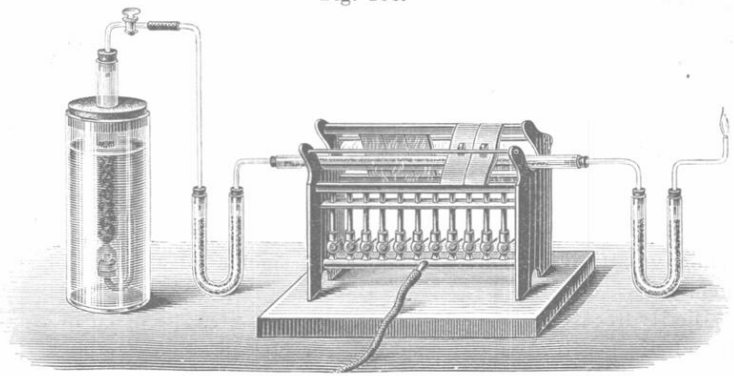
1. Bildung und Gewinnungsweise.

a) Bildung aus Kohlensäure-Anhydrid und glühender Kohle.

Dieser Process, welcher das Auftreten des Kohlenoxyds bei Kohlenfeuerungen erklärt, wird durch folgenden Versuch dargestellt.

In der Rinne des Lampenofens erhitzt man eine etwa 40 bis 50 cm lange, mit Holzkohlenstückchen gefüllte Verbrennungsröhre zum starken

Fig. 284.



Glühen und leitet einen durch Chlorcalcium getrockneten, langsamen Kohlensäurestrom durch die Röhre, Fig. 284 [1]).

Das Gas tritt aus der Verbrennungsröhre durch eine mittelst Kork befestigte, enge Glasröhre in die Luft und kann hier direct entzündet werden, wobei man eine 1 bis 2 cm hohe, blaue Flamme erhält. Zweckmässiger erscheint es, um eine grössere Kohlenoxydflamme zu erzielen, das austretende Gas über Wasser in einen Glascylinder zu leiten und

[1]) Die auf dieser Zeichnung angedeutete Abänderung des Kohlensäure-Entwickelungsapparates (Verschliessen des inneren Cylinders durch einen Kork, welcher eine aufwärts gebogene Röhre trägt) hat den Zweck, stets nur den oberen Theil der Flüssigkeit, welcher am wenigsten Salz gelöst enthält, in den Cylinder gelangen zu lassen. Die Röhre darf nicht zu eng sein (1,5 bis 2 cm Weite).

nach vollendeter Füllung das in demselben enthaltene Gas anzuzünden und durch gleichzeitig (mittelst eines Giesskännchens) einzugiessendes Wasser aus dem Cylinder herauszutreiben.

Ist der Kohlensäuregasstrom zu rasch, so geht er theilweise unreducirt durch die Röhre und das Kohlenoxydgas lässt sich nicht entzünden. Darum empfiehlt es sich, hinter der Verbrennungsröhre eine mit Natronkalk [1]) gefüllte U-Röhre einzuschalten (s. die Figur), so dass hier der grösste Theil des unzersetzten Kohlensäure-Anhydrids zurückgehalten wird. Das Gas durch Kali- oder Natronlauge zu leiten, um es von der Kohlensäure zu befreien, ist nicht räthlich, da dann die aus der Röhre brennende Flamme fortwährend unterbrochen wird und ein stärkerer Gasstrom doch nicht gegeben werden darf; zudem würde auf diese Weise nur ein kleiner Theil des Kohlensäure-Anhydrids zurückgehalten.

Statt der Verbrennungsröhre lässt sich bei diesem Versuch mit Vortheil ein etwa 20 cm langes und 1 cm weites Platinrohr verwenden, welches durch festes Zusammenrollen eines zuvor ausgeglühten Blechstreifens zu erhalten ist.

In die Enden des mit Kohlestückchen gefüllten Platinrohres schiebt man mit Asbestpapier umwickelte Glasröhren und erhitzt das Platinrohr durch mehrere untergestellte Gaslampen zum starken Glühen, während der Kohlensäurestrom das Rohr passirt.

b) Gewinnung des Kohlenoxyds aus Oxalsäure und Schwefelsäure.

In einem etwa 1 Liter fassenden Kolben (wie bei Fig. 147, S. 214) werden ungefähr 30 g krystallisirte Oxalsäure durch die Trichterröhre mit 180 g (etwa 100 ccm) concentrirter Schwefelsäure übergossen und der Gefässinhalt etwas umgeschwenkt. Man erhitzt über dem Drahtnetz, wobei die Oxalsäure sich auflöst, und leitet das sich entwickelnde, aus Kohlenoxyd und Kohlensäure-Anhydrid bestehende Gasgemisch durch eine mit Kali- oder Natronlauge halb gefüllte Waschflasche, in welcher das Kohlensäuregas zum grössten Theile zurückgehalten wird. Das Kohlenoxydgas kann, aus der zweiten Röhre der Waschflasche ausströmend, direct entzündet werden; will man das Gas auffangen, so geschieht dies über Wasser. Man hüte sich, grössere Mengen des Kohlenoxydgases, seiner giftigen Wirkung halber, einzuathmen.

c) Gewinnung von Kohlenoxyd aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure.

Diese Darstellungsmethode wird man nicht während der Vorlesung benutzen, da sie in theoretischer Beziehung an dieser Stelle doch keinerlei Erklärung gestatten dürfte. Nur um grössere Mengen des Kohlenoxydgases zu gewinnen und solches im Gasometer aufzusammeln, bediene man sich dieser Methode.

[1]) Statt dessen könnten auch Bimssteinstücke verwendet werden, welche mit Natronlauge getränkt sind.

Der zu verwendende Apparat ist der vorige; nur ist es es gut, einen verhältnissmässig grösseren (etwa 2 Liter fassenden) Entwickelungskolben zu benutzen, da das Gemisch sehr stark schäumt.

1 Thl. zerstossenes Blutlaugensalz wird in dem Kolben mit 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure [1]) vermengt und vorsichtig über dem Drahtnetz erhitzt, bis die Gasentwickelung ganz geringes Schäumen verursacht; dann entferne man die Lampe. Die Reaction vollzieht sich nun von selbst in sehr lebhafter Weise. Wurde zu lange erhitzt, so steigt der Kolbeninhalt unfehlbar über.

Das entweichende Kohlenoxydgas enthält etwas Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid beigemengt, welche beide von der Natronlauge der Waschflasche zurückgehalten werden.

2. Eigenschaften des Kohlenoxyds.

a) Brennbarkeit. Um eine grosse, weithin sichtbare Kohlenoxydflamme zu erhalten, zündet man das in einem Cylinder über Wasser aufgefangene Gas an und giesst rasch Wasser aus einem Giesskännchen in den Cylinder, wodurch das Gas schnell herausgetrieben wird.

Dass das Verbrennungsproduct Kohlensäure-Anhydrid ist, zeigt man durch Ueberstülpen eines leeren Glaskolbens über die aus einer Röhre brennende Kohlenoxydflamme und darauf folgendes Eingiessen von Baryt- oder Kalkwasser in den Kolben und Umschütteln seines Inhaltes.

b) Ein Glascylinder wird über Wasser zu $^2/_3$ mit Kohlenoxyd und zu $^1/_3$ mit Sauerstoff gefüllt. Durch Umdrehen des Cylinders mischt man die Gase und führt eine Zündflamme ein. Es findet lebhaftes Verpuffen statt.

c) Kohlenoxyd vermag nicht die Verbrennung einer Kerze zu unterhalten.

Das in einem Cylinder enthaltene Gas wird entzündet, worauf man durch die Flamme hindurch ein an umgebogenem Drahte befestigtes, brennendes Wachslicht bis in den unteren Theil des Cylinders herabführt. Die Wachskerze erlischt sofort.

d) Kohlenoxyd als Reductionsmittel.

Ueber fein gepulvertes Kupferoxyd, welches sich in einer schwer schmelzbaren Kugelröhre befindet, wird Kohlenoxydgas in langsamem Strome hinweggeleitet und das Kupferoxyd zum Glühen erhitzt. Die Glüherscheinung ist nicht so lebhaft, wie bei der Reduction durch Wasserstoff, doch ist schon nach einigen Augenblicken der Process beendigt. Man lässt anfangs im Gasstrome erkalten, damit das fein zertheilte, rothe Kupferpulver sich nicht an der Luft sofort wieder oxydirt.

---

[1]) 15 g Blutlaugensalz und 135 g (etwa 75 ccm) concentrirte Schwefelsäure liefern ungefähr 4 Liter Gas.

e) Kohlenoxyd und Kupferchlorürlösung.

Eine salzsaure Kupferchlorürlösung [1]) vermag viel Kohlenoxydgas zu absorbiren; beim Erhitzen der Flüssigkeit entweicht das Gas wieder.

Ein etwas weites Reagenzröhrchen oder Kölbchen wird etwa zum dritten Theil mit der Kupferchlorürlösung gefüllt. Durch eine bis in die Flüssigkeit herabreichende Röhre leitet man Kohlenoxydgas aus einem Gasometer ein und schüttelt dabei die Kupferlösung ein wenig.

Nach einigen Augenblicken zieht man die Gasleitungsröhre heraus, verschliesst das Gefäss mit der Hand oder einem Kork und schüttelt. Dann blase man mit einer Glasröhre das noch über der Flüssigkeit befindliche Gas heraus und setze einen mit gerader Gasleitungsröhre versehenen Stopfen auf.

Wird nun die Kupferlösung erhitzt, so entwickelt sich unter schwachem Schäumen das absorbirt gewesene Kohlenoxydgas und kann oben an der Mündung der Glasröhre entzündet werden.

§. 4.

Gruben- oder Sumpfgas, Methan, CH_4.

1. Darstellung.

Etwa 30 g eines stark ausgetrockneten Gemenges von gleichen Theilen wasserfreiem essigsaurem Natrium und Baryumhydroxyd [2]) werden in einer Retorte oder besser in einer mit luftdicht aufgeschraubter Gasleitungsröhre versehenen, kupfernen oder eisernen Flasche erhitzt (siehe bei Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat).

Das entweichende Gas kann direct entzündet werden, seine Flamme zeigt aber dann stets gelbe Färbung [3]) in Folge mitgerissener Natron- und Kalktheilchen. Besser ist es, das Grubengas über Wasser in Cylindern aufzufangen oder es wenigstens einen mit nassem Bimsstein gefüllten Glasthurm passiren zu lassen.

Das Gas darf erst dann angezündet werden, wenn der Apparat luftfrei ist.

Es erscheint zweckmässig, bei Verwendung einer Glasretorte eine zweite gefüllt und hergerichtet zur Reserve bereit zu halten.

---

[1]) Die Darstellung derselben siehe bei Kupferchlorür. [2]) Das Trocknen geschehe in einer Porcellanschale über der Gasflamme unter stetem Umrühren, bis das Wasser entwichen und die vorher geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Bleibt das Gemenge sehr wasserhaltig, so schäumt es unfehlbar in der Retorte über. [3]) Dies ist um so unangenehmer, als speciell auf die geringe Leuchtkraft der Grubengasflamme im Gegensatz zu der des Aethylengases aufmerksam gemacht werden muss.

2. Eigenschaften des Grubengases.

a) Geringes specifisches Gewicht (0,5589).

α) Kohlensäurefreies und durch Chlorcalcium getrocknetes Grubengas wird in einen Collodiumballon geleitet (s. bei Wasserstoff, S. 100, §. 2, 4). Der Ballon steigt rasch durch die Luft in die Höhe.

β) Gasindicator, auf Diffusion beruhend (S. 106 u. f.), kann mit Grubengas resp. Leuchtgas in Thätigkeit gesetzt werden.

b) Brennbarkeit.

α) Das aus einer Röhre ausströmende oder in Cylindern enthaltene Gas kann entzündet werden. In die Cylinder giesse man Wasser, um eine grosse Flamme zu erhalten.

β) Explosibles Gemenge aus Grubengas und Sauerstoff oder Luft. 1 Vol. Grubengas bedarf 2 Vol. Sauerstoff oder 10 Vol. Luft zu seiner vollständigen Verbrennung.

Um ein solches explosibles Gemisch herzustellen, kann, wie bei Knallgas angegeben, verfahren werden.

aa) Am einfachsten füllt man ein starkes Pulvergläschen über Wasser zu $^1/_3$ mit Grubengas und den Rest mit Sauerstoff, wickelt das Gefäss bis zur Mündung fest in ein Tuch und bewirkt die Verpuffung durch einen brennenden Spahn.

bb) Soll Grubengas mit Luft explodirt werden, so benutzt man am bequemsten das Hofmann'sche Vorlesungseudiometer (Fig. 110, S. 160), lässt zunächst 10 Vol. Luft eintreten, dann 1 Vol. Grubengas, und bewirkt die Verpuffung unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

cc) Davy'sche Grubenlampe. Um die Wirkung der Davy'schen Grubenlampe zu erklären, drücke man eine leuchtende Gasflamme, wie solche aus der Bunsen'schen Lampe erhalten wird, wenn die Luftöffnungen geschlossen sind, durch ein engmaschiges Drahtnetz nieder und zeige, dass das Gas nun unverbrannt durchgeht, indem man dasselbe über dem Drahtnetz mit einem Fidibus entzündet.

Wird das Drahtnetz über den Brenner gehalten und dann erst das Gas über dem Netze entzündet, so pflanzt sich die Flamme nicht nach unten hin fort, Fig. 285.

Wird eine heisse, blau brennende Gasflamme so lange durch ein mit der Zange gehaltenes Drahtnetz niedergedrückt, bis dieses glühend geworden ist, so schlägt die Flamme nach oben durch.

Man schraube nun den Drahtnetzcylinder von der Grubenlampe ab und entzünde die mit Oel gespeiste Lampe. An dieser Flamme entzündet sich ein Gasstrom, welcher aus einem Bunsen'schen Brenner austritt, sofort. Schraubt man jedoch den Cylinder aus Drahtgewebe über die Grubenlampe, so brennt Leuchtgas, welches man gegen die Lampe strömen lässt, nur im Inneren des Drahtcylinders; die Flamme pflanzt

sich aber nicht nach aussen fort, und es ist unmöglich, den Gasstrom ausserhalb der Grubenlampe zum Brennen zu bringen.

Dabei ist vorausgesetzt, dass das Gewebe nicht glühend wird. In der Regel ist dasselbe nicht einfach, sondern mehrfach über einander gelegt und dann ist ein Glühendwerden nicht zu befürchten.

Fig. 285.

In einem Glascylinder von etwa 15 cm Weite und 40 cm Höhe (oder einer grossen, mit der Oeffnung nach oben befestigten Glasglocke) erzeugt man ein brennbares Gasgemenge durch Eingiessen von etwas Aether und Umschütteln des mit einer Glasplatte bedeckten Gefässes.

Um das Vorhandensein eines brennbaren Gemisches aus Luft und Aetherdampf zu constatiren, nähere man der Cylinderöffnung einen brennenden Fidibus; sofort entsteht eine grosse Flamme, welche durch Auflegen der nicht luftdicht schliessenden [1]) Glasplatte oder besser Holzplatte alsbald wieder zu ersticken ist.

Hierauf wird die an einem langen Drahthaken befestigte und entzündete Grubenlampe in den Cylinder langsam eingesenkt. Es zeigt sich ein plötzliches Aufflammen im Inneren des Drahtgewebes, die Lampe erlischt, der Aetherdampf aussen entzündet sich aber nicht.

Nachdem die Lampe wieder entfernt ist, beweist man, dass noch brennbares Dampfgemisch genug vorhanden war, durch nochmaliges Entzünden desselben durch einen brennenden Fidibus.

c) Grubengas und Chlor.

1 Vol. Grubengas mit 2 Vol. Chlorgas gemischt zeigen im zerstreuten Tageslicht keine Wirkung [2]); mit einer Flamme entzündet, verpufft das Gasgemenge schwach unter Bildung von Chlorwasserstoff und starker Russabscheidung.

Die Ausführung des Versuches siehe S. 225 c).

§. 5.

Aethylengas, C_2H_4.

1. Darstellung aus Alkohol mit Schwefelsäure.

a) In einem 1 Liter fassenden Gasentwickelungskolben (Fig. 154, S. 220) werden 30 g Weingeist (von 80 Proc.) vorsichtig mit 240 g

[1]) Eine gut schliessende dünne Glasplatte wird bei der Abkühlung des Aetherdampfes in Folge des entstehenden Vacuums zerschmettert. [2]) Vor einem directen Sonnenstrahl ist das Gemisch sehr zu bewahren.

(etwa 130 ccm) concentrirter Schwefelsäure allmälig und unter Umschwenken vermischt, so dass die Erhitzung nicht zu stark wird. Bei Bereitung grösserer Mengen des Gemisches kühlt man das Mischgefäss durch Einstellen in kaltes Wasser ab.

In den Entwickelungskolben wird nun so viel reiner Quarzsand [1]) (etwa 100 g) gebracht, dass der Gefässinhalt ziemlich dickflüssig erscheint. So vorgerichtet, ist der Kolben mit einem Stopfen zu verschliessen, dessen Bohrungen ausser der Gasleitungsröhre entweder eine gebogene, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Sicherheitsröhre oder eine gerade, unten in ein Präparatengläschen gestellte Trichterröhre trägt. Das Röhrchen ist im letzteren Falle nachträglich mit concentrirter Schwefelsäure zu füllen.

Das Erhitzen des Kolbens geschieht unter öfterem Umschwenken seines Inhaltes am sichersten auf einem im Voraus bereits stark angeheizten Sandbade, anderenfalls über dem Drahtnetz; dann muss aber langsam und vorsichtig angewärmt werden.

Das entweichende Aethylengas ist durch Aetherdampf, Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid verunreinigt. Durch Waschen mit Natronlauge wird es reiner erhalten.

Aethylengas ist wegen seiner Löslichkeit in kaltem Wasser über warmem Wasser aufzufangen.

b) Statt ein Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure zu erhitzen, kann man auch den Dampf des Alkohols in siedende, verdünnte Schwefelsäure treten lassen, und umgeht dabei die Unannehmlichkeit, einen ziemlich dicken Brei in Glasgefässen erhitzen zu müssen.

Der zu benutzende Apparat, Fig. 286, besteht aus dem kleinen, mit Sicherheits- und Dampfleitungsröhre versehenen Kölbchen *a*, welches starken Alkohol enthält, dem grösseren (1 Liter fassenden) Kolben *b*, welcher mit einem Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure beschickt ist, und der zweihalsigen, etwas Wasser enthaltenden Waschflasche *c*. In dem Stopfen des Kolbens *b* ist ausser den beiden Röhren noch ein Thermometer luftdicht einzufügen, dessen Kugel in die Flüssigkeit eingetaucht sein muss.

Zunächst wird die Schwefelsäure in *b* zum Sieden erhitzt, wobei die Temperatur derselben 160 bis 165° zu betragen hat, jedenfalls aber 170° nicht überschreiten darf. Dann bringt man den Alkohol in *a* zum Kochen und fängt das aus *c* austretende Gas über warmem Wasser auf oder entzündet es, nachdem die Luft aus dem Apparate vollständig ausgetrieben ist, direct an der Ausströmungsröhre, auf welche mit Kautschukschlauch eine Messingspitze (weite Löthrohrspitze z. B.) oder ein Schnittbrenner für Leuchtgas befestigt wurde.

---

[1]) Der Zusatz des Sandes ist durchaus nöthig, da die Flüssigkeit sonst fortwährend überschäumt.

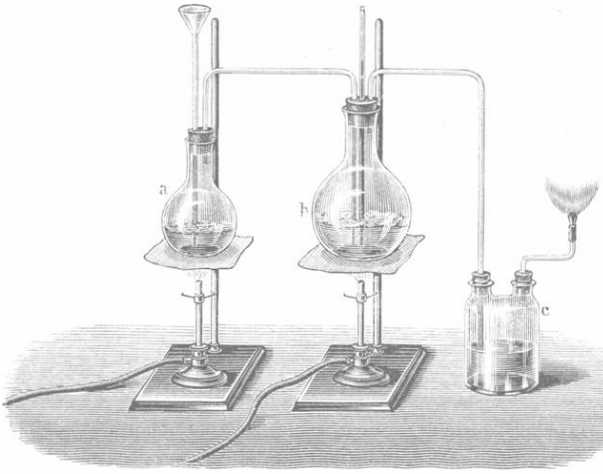
Allzu starkes Kochen des Alkohols ist zu vermeiden, weil sonst die Reaction zu stürmisch wird. Wenn sich eine genügende Alkoholmenge in der Säure angesammelt hat, kann das Erhitzen des Kölbchens *a* unterbrochen werden, und der Gasstrom dauert doch noch längere Zeit mit ziemlicher Stärke fort.

2. Eigenschaften des Aethylens.

a) Brennbarkeit.

Das aus einer engen Röhre oder besser aus einem Schnittbrenner ausströmende Gas brennt mit sehr hell leuchtender Flamme.

Fig. 286.



Um das in Cylindern aufgesammelte und entzündete Aethylengas rasch herauszutreiben, giesst man Wasser aus einer Giesskanne in die Cylinder.

Auch dadurch lässt sich eine schöne Flamme erzielen, dass man das Gas in einer tiefen Wanne in einer Glasglocke auffängt, deren Tubulus mittelst Kork eine mit Hahn versehene Röhre trägt. Man entzündet das durch den geöffneten Hahn ausströmende Gas und drückt die Glocke in die Wanne hinab.

b) Zerlegung durch Glühhitze.

Zu diesem Versuche muss das Gas vollständig getrocknet sein, was durch Chlorcalcium, nicht aber durch Schwefelsäure geschehen kann, da letztere das Aethylengas mit Leichtigkeit absorbirt.

Das Gas wird in ziemlich langsamem Strome durch eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase geleitet, welche mit Hülfe einer Gebläseflamme zur Hellrothgluth erhitzt wird. Selbstverständlich muss die Luft

zuvor aus dem Apparate ausgetrieben sein. Schon nach wenigen Secunden hat sich die Glaskugel innen mit einer dünnen spiegelnden Schicht von schwarzer Gaskohle überzogen. Da das Glas etwas erweicht, so müssen beide Arme der Kugelröhre unterstützt werden.

§. 6.

Leuchtgas.

1. Darstellung.

a) Will man nur zeigen, dass beim Erhitzen von Steinkohlen oder Holz brennbares Gas entweicht, so erhitzt man trockene, grob zerstossene Steinkohlen oder Holzstückchen (Lampenhölzer z. B.) in einem Reagenzrohr, dessen Oeffnung mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist, welcher eine knieförmig gebogene Glasröhre trägt.

Das Reagenzrohr wird vorsichtig über der Gaslampe angewärmt und in horizontaler oder etwas nach vorn geneigter Lage ziemlich stark erhitzt.

Es entwickeln sich Wasser- und Theerdämpfe, welche zum Theil am kälteren Röhrenende verdichtet werden und bei verticaler Stellung des glühend heissen Reagenzrohres leicht herabfliessen und dadurch das Gefäss zertrümmern würden.

Sobald dichter Dampf aus der aufwärts führenden Glasröhre austritt, entzündet man denselben durch eine zweite Flamme. Da das condensirte Wasser öfter die Glasröhre verschliesst und so den Gasstrom momentan unterbricht, so erlischt das kleine, aber leuchtende Flämmchen leicht und muss öfters von Neuem entzündet werden.

b) Um durch das Experiment zugleich ein Bild der fabrikmässigen Gewinnung des Leuchtgases zu geben, so dass es dem Studirenden beim Besuche einer Gasanstalt leicht ist, sich über den Gang der Fabrikation zu orientiren, habe ich folgenden, sicher arbeitenden Apparat zusammengestellt, Fig. 287.

Die Gasretorte wird durch eine etwa 40 cm lange, dünnwandige, eiserne Röhre [1]) von etwa 1,5 cm Weite repräsentirt. Die Röhre ist an ihrem hinteren Ende geschlossen und mit grob zerstossenen, trockenen Steinkohlen gefüllt. Durch gelindes Aufklopfen der Röhre ihrer Länge nach auf dem Tisch erzeugt man einen Canal über den Kohlenstückchen.

Die Röhre wird, so weit sie gefüllt ist, im Lampenofen mit aufgelegten Thonplatten ziemlich stark erhitzt.

In das vordere, etwa 10 cm aus dem Ofen herausstehende Ende der Röhre ist eine mit Asbestpapier dick umwickelte Glasröhre geschoben,

[1]) Statt der Eisenröhre kann auch eine dünnwandige Porcellanröhre benutzt werden, welche ohne Rinne, also durch die directen Flammen zu erhitzen ist.

welche die dampfförmigen Zersetzungsproducte der Kohlen in den Röhrencondensator leitet.

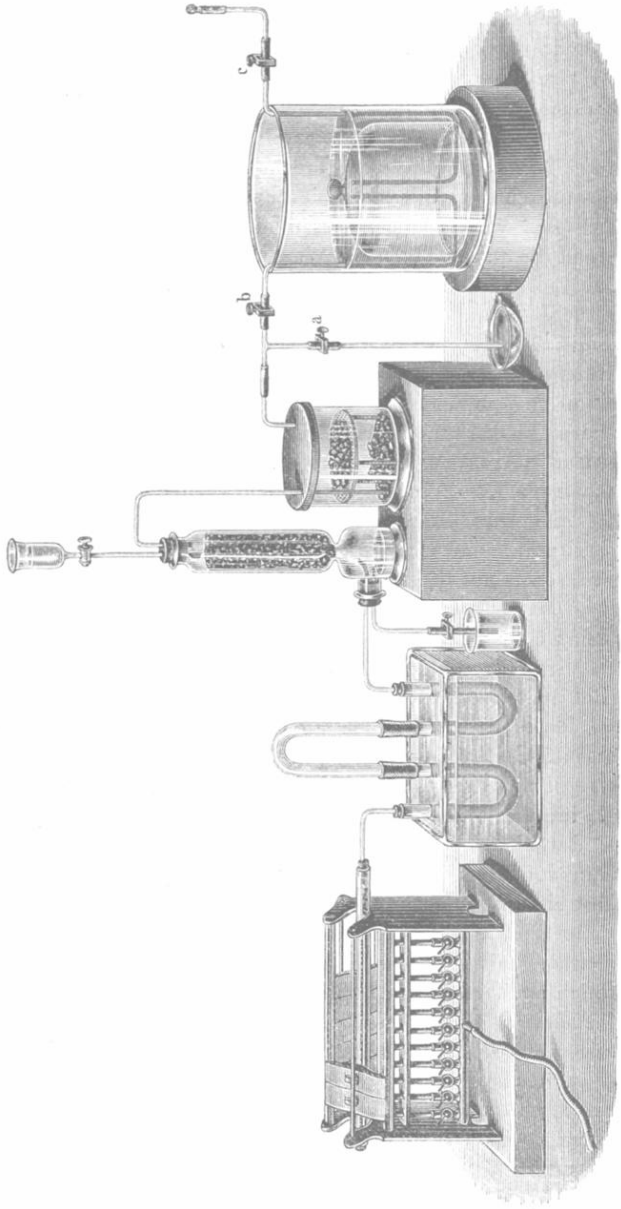


Fig. 287.

Derselbe ist aus drei, durch kurze Kautschukschlauchstücke verbundene U-Röhren zusammengesetzt, von welchen die beiden unteren in

einem mit kaltem Wasser gefüllten Glasgefässe stehen [1]). In diesem Röhrensystem scheidet sich Theer und Gaswasser ab, welches wegen seines bedeutenden Gehaltes an Ammoniumcarbonat auf rothes Lackmuspapier sehr stark alkalisch reagirt, wie eine nach Beendigung der Operation auszuführende Prüfung beweist.

Aus dem Röhrencondensator gelangt das Gas in den Coaksthurm.

Derselbe ist ein gewöhnlicher Trockenthurm, welcher mit angefeuchteten Coaksstückchen gefüllt ist. Seine obere Oeffnung wird durch einen Kautschukstopfen verschlossen, dessen eine Bohrung das Gas austreten lässt, während die andere einen mit Wasser gefüllten Hahntrichter trägt [2]). Von Zeit zu Zeit öffnet man den Hahn etwas, damit frisches Wasser auf die Coaksstücke fliesst.

Das mit Theerbestandtheilen beladene Wasser sammelt sich im unteren Reservoir des Coaksthurmes und würde von hier aus durch die untere Seitenröhre abfliessen, sobald es deren Höhe erreicht hat.

Das den Coaksthurm verlassende Gas tritt in einen weiteren Reinigungsapparat, welcher aus einem exsiccatorähnlichen Gefässe construirt werden kann, indem man einen kleinen Drahtdreifuss in dasselbe stellt und eine kreisförmige Scheibe aus Drahtnetz darauf legt. Dieselbe besitzt an einer Stelle eine Oeffnung, durch welche die Gaszuleitungsröhre bis auf den Boden des Gefässes herabreicht. Das Drahtgewebe, wie der Boden des Reinigers sind mit schwach angefeuchtetem Kalkhydrat oder mit Laming'scher Masse bedeckt. Letztere erhält man durch Vermischen von Kalkhydrat mit Sägespähnen in einem Mörser und Befeuchten der Masse mit Eisenvitriollösung. So vorbereitet, muss diese Masse einige Stunden an der Luft gestanden haben, damit sie Calciumsulfat, Eisenhydroxyd und überschüssiges Calciumhydroxyd, aufgelockert durch Sägespähne, enthält.

Der Reinigungsapparat ist durch einen gut passenden Deckel verschlossen, durch welchen die beiden Gasleitungsröhren führen. Der Deckel kann von Holz sein, es ist aber jedenfalls erforderlich, dass er ziemlich fest sitzt und dass alle Fugen und undichte Stellen mit Glaserkitt oder Plastilina luftdicht geschlossen sind. Besser ist ein gut eingeschliffener und mit Talg bestrichener Glasdeckel, wie solche bei Exsiccatoren üblich sind. An zwei Stellen lässt man den Deckel durchbohren und die Gasleitungsröhren (etwa mit Siegellack) einkitten.

Da die verschiedenen Condensations- und Reinigungsapparate Luft enthalten, so muss diese begreiflicherweise erst durch Leuchtgas ausgetrieben sein, ehe man dasselbe in dem Gasometer aufsammelt. Darum

[1]) Statt dreier Röhren kann auch ein System von fünf Röhren, von welchen drei unten und zwei oben zu stehen kommen, in Anwendung gebracht werden. — [2]) Die schon vor Beginn der Operation mit Wasser zu füllende Trichterröhre (das Wasser bleibt nach dem Schliessen des Hahnes in der Röhre schweben) muss grösser sein, als die Wasserhöhe im Gasometer.

wird eine T-Röhre eingeschaltet, deren abwärts führender Schenkel sowohl, wie der dem Gasometer zu gerichtete, Kautschukschlauchstücke trägt, über welche Schraubquetschhähne geschoben sind.

Anfangs ist *b* geschlossen und *a* geöffnet. Der hier befindliche Schlauch trägt eine in Wasser tauchende Glasröhre, aus welcher das Gas in Blasen entweicht.

Ist dies einige Zeit hindurch geschehen, so dass man anzunehmen berechtigt ist, die Luft sei grösstentheils aus dem Apparate ausgetrieben, so versucht man die einzelnen Gasblasen zu entzünden; brennt das Gas, so öffnet man zuerst den Hahn *b* und schliesst dann *a*. Hierdurch ist das Gas genöthigt, in den Gasometer einzutreten.

Die Construction desselben ist der in Gasfabriken gebräuchlichen nachgebildet. Eine etwas hohe, oben mit Knopf versehene Glasglocke, welche 4 bis 5 Liter fasst, ist in ein mit Wasser gefülltes, passendes und etwas hohes Glasgefäss vollständig eingetaucht. Die beiden mehrfach gebogenen, gläsernen Gasleitungsröhren reichen innen genau so weit in die Höhe, dass ihr oberes Ende die Wölbung der Glocke berührt, sobald diese bis zum Boden des Gefässes herabgedrückt ist.

Der Wasserstand im Gefässe hat so hoch zu sein, dass die beiden Röhren gerade noch über den Wasserspiegel hervorragen, wenn die Glocke untergetaucht ist. Um dies zu erreichen, stülpt man zuerst die Glocke über die Röhren und giesst dann, zuletzt vorsichtig, das nöthige Wasser in das Gefäss, wobei die Quetschhähne *a* und *b* geöffnet sein müssen, wogegen der Hahn *c* besser geschlossen wird [1]). In der Kuppe der Glocke bleibt schliesslich noch ein wenig Luft zurück, welche jedoch ganz unschädlich ist.

Hierauf wird *b* geschlossen und erst dann geöffnet, wenn der bei *a* austretende Gasstrom brennbar ist, wie dies oben erwähnt wurde.

Die Gasleitungsröhren bleiben ziemlich gut von selbst stehen, man kann sie aber auch durch Korkstücke, welche mit den nöthigen Ausschnitten versehen sind und auf den Rand des Gefässes gesetzt werden, oder auf eine sonstige Art befestigen, oder durch passende Stative halten lassen.

Die das Gas dem Verbrauch zuführende Röhre trägt oben gleichfalls ein durch Schraubquetschhahn verschliessbares Schlauchstück, in welches eine knieförmig nach oben gebogene Glasröhre geschoben ist. Auf letztere wird mit Hülfe eines Schlauchstückes ein gewöhnlicher Gasbrenner, Schnittbrenner z. B., befestigt.

---

[1]) Hierdurch wird vermieden, dass Wasser in die Gasableitungsröhre gelangt, was nicht geschehen darf, weil es sonst sehr schwierig ist, das Gas durch die Röhre *c* zum Ausströmen zu bringen. Sollte dennoch durch Unvorsichtigkeit Wasser in die Röhre gekommen sein, so bläst man dieses späterhin mit dem Munde in den Gasometer zurück; die hierbei in die Glocke tretende geringe Menge Luft ist von keinem Nachtheil.

Ist das äussere Gefäss des Gasometers etwas hoch und nicht zu weit, so ist eine besondere Führung der Glocke ganz unnöthig. Um den Druck im Apparate nicht zu stark werden zu lassen, hebe man die Glocke während der etwa $^1/_2$ Minute dauernden Füllung am Knopf vorsichtig in die Höhe.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man auch eine besondere Führung für die Glocke herstellen kann, indem man den Gasometer auf ein Brett stellt, auf welchem drei oder vier verticale Holzstäbe so befestigt sind, dass sich die Glocke, sobald sie über das äussere Gefäss herausragt, an diese Stäbe anlehnen kann. Man wird alsdann zwei der Stäbe oben durch einen horizontalen Querarm verbinden und unter dessen Mitte ebenso wie an sein eines Ende Drahtringe oder Röllchen befestigen lassen, welche zur Führung einer Schnur dienen. Diese wird einerseits an den Knopf der Glocke gebunden und trägt andererseits ein Metallstück, welches der Glocke ungefähr das Gleichgewicht hält.

Ist das Gasometer nahezu gefüllt, so öffnet man den Hahn *a* und hält sofort den Schlauch bei *b* zu, woselbst der Hahn dann vollständig zu schliessen ist.

Hierauf wird der Quetschhahn *c* geöffnet und das ausströmende Gas entzündet. Es brennt mit recht heller Flamme, besonders wenn der Gasdruck nicht zu gross ist (etwa 3 bis 4 cm Wasserhöhe); darum drücke man die Glocke, im Falle kein Gegengewicht sie hält, nicht herab, sondern halte ihr Heruntersinken in Folge des eigenen Gewichtes etwas auf.

Das in dem Röhrencondensator und das im Coaksthurm angesammelte Gaswasser reagirt (letzteres ziemlich schwach) in Folge seines Gehaltes an Ammoniumcarbonat auf rothes Lackmuspapier alkalisch.

2. Eigenschaften des Leuchtgases.

a) Geringes specifisches Gewicht.

α) Füllen eines Collodiumballons.

Ein zuvor gut zusammengedrückter und durch Aussaugen von Luft möglichst befreiter Collodiumballon, dessen Hals um eine Glasröhre gebunden ist, wird mit Leuchtgas gefüllt, indem man die Röhre durch einen Kautschukschlauch direct mit der Gasleitung verbindet, doch muss durch vorheriges Oeffnen des Gashahns die Luft aus dem Schlauche bereits ausgetrieben sein. Sobald der Ballon ziemlich straff gespannt ist, schliesst man den Gashahn, zieht die Glasröhre heraus und die Fadenschlinge um den Hals des Ballons vollends zu. Der Ballon steigt recht gut, kommt aber nach einigen Stunden wieder herab; besonders rasch sinkt er wieder, wenn der Hals nicht dicht geschlossen war.

β) Gasindicator auf Diffusion gegründet siehe S. 106 u. f.

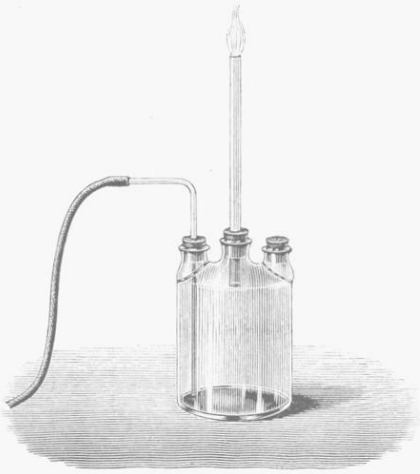
b) Leuchtgasexplosionen

treten ein, sobald in einem Raume Leuchtgas mit der geeigneten Luftmenge gemischt ist, und ein brennender Körper die Entzündung veranlasst.

Mit Hülfe der elektrischen Pistole ist es schwierig, ohne vorherige Abmessung der Gase aus Leuchtgas und Luft ein explosibles Gemenge zu erzielen, doch in folgender Weise gelang es mir leicht, gefahrlose Explosionen hervorzurufen.

Eine etwa 1 Liter fassende starkwandige, dreihalsige Flasche, Fig. 288, deren Hälse nicht zu eng sind, wird in der Art vorbereitet, wie es die Figur zeigt. Durch den ersten Kork führt man Leuchtgas aus der Gasleitung ein und entzündet das Gas nach einigen Augenblicken, sobald die Luft ausgetrieben ist, an der Mündung der verticalen, 15 bis 20 cm langen und 1 cm weiten (nicht engeren) Glasröhre, während selbstverständlich der dritte Tubulus geschlossen bleibt.

Fig. 288.



Hierauf wird die dritte Tubulatur der Flasche geöffnet und dann der Gashahn zugedreht. Im ersten Augenblick vergrössert sich die Gasflamme oben an der Röhre, wird aber bald kleiner, und in dem Maasse, als der Inhalt der Flasche an Luft reicher wird, welche durch den offenen Tubulus eintritt, verliert die Gasflamme ihre Leuchtkraft, wird blau und senkt sich schliesslich langsam in der Röhre herab. Sobald die Flamme in das Innere der Flasche gelangt, findet mehr oder weniger heftige Explosion statt, welche jedoch ungefährlich verläuft, weil ja durch den offenen Flaschenhals und die Glasröhre den Gasen der Austritt gestattet ist. Aus diesen Oeffnungen schlagen während der von dumpfem Knall begleiteten Explosion grosse Flammen heraus.

Anhang.

Ueber die Natur der Flammen (siehe S. 132, §. 6).

Die Lichtentwickelung der Flammen.

§. 1.

Glühende Dämpfe.

1. Linienspectren.

Viele bei höherer Temperatur vergasbare Elemente oder Verbindungen liefern selbst bei den höchsten Hitzegraden vorzugsweise nur Licht von wenigen, bestimmten Strahlengattungen. So geben sämmtliche Verbindungen des Natriums nur einen einzigen gelben Strahl [1]) (welcher bei sehr guten Spectroskopen als eine Doppellinie erscheint), Kaliumverbindungen einen rothen und einen violetten Strahl u. s. w.

Als Wärmequelle zur Erhitzung der am besten als leichtflüchtige Chlorverbindungen zu verwendenden Präparate dient eine nichtleuchtende Wasserstoff- oder die schwach blau gefärbte Leuchtgasflamme des Bunsen'schen Brenners. Ausserdem benutzt man häufig den elektrischen Funken, indem man demselben Gelegenheit giebt, auf seinem Wege Theilchen der betreffenden Substanz zu erhitzen.

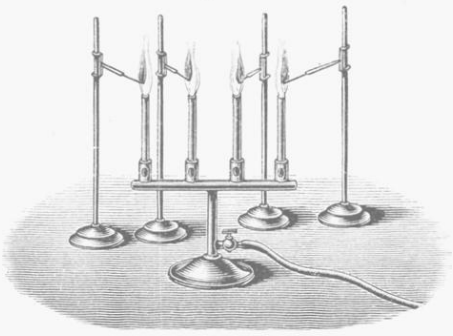
a) Flammenfärbung.

Eine Reihe Bunsen'scher Gaslampen (Fig. 289), stelle man neben einander auf, und bringe in jede einen mit der betreffenden Substanz beladenen Platindraht. Diese Drähte sind einerseits zu einer Schlinge umgebogen und an ihrem anderen Ende in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, welches horizontal auf ein passendes Stativ gesteckt wird.

[1]) In der Nähe der hellen Linie beobachtet man im Spectroskop auch noch ein lichtschwaches continuirliches Spectrum.

Die Drahtschlingen befeuchtet man ein wenig und taucht die erste in Chlornatriumpulver, die zweite in natriumfreies Chlorkalium (oder in reinen Salpeter), die dritte in Chlorstrontium und die vierte in Chlorbaryumpulver, so dass an jeder Drahtschlinge ein wenig des Pulvers hängen bleibt.

Fig. 289.



Die Schlingen führt man dann etwas unter der Mitte der Flamme in deren äusseren Mantel ein, so dass die Flamme möglichst charakteristische Färbung annimmt.

Damit eine solche Schlinge mehr Substanz fassen kann, empfehle ich, sie in der Weise herzustellen, dass man den Platindraht etwa dreimal um ein dünnes Stäbchen wickelt, so dass die Windungen ziemlich dicht an einander liegen; schliesslich biegt man das äusserste Ende des Drahtes nach der Mitte des gebildeten Ringes, wodurch derselbe zu einem kleinen Drahtkörbchen wird, Fig. 290. Solche Drahtkörbchen sind auch besonders dann sehr bequem, wenn man gelöste Substanzen in der Flamme prüfen will, weil ein grosser Tropfen in dem Körbchen hängen bleibt und daher nach dem Verdunsten des Wassers die Flammenfärbung weit kräftiger und lang andauernder wird, als bei Anwendung einer einfachen Drahtschlinge.

Fig. 290.

Auch manche permanente Gase oder Dämpfe, die in Folge eines Verbrennungsprocesses zum Glühen erhitzt sind und somit eine Flamme bilden, entsenden Licht, dessen Spectrum aus hellen Linien besteht. So die röthliche Flamme des Cyangases, die Flamme des in Schwefelkohlenstoffdampf verbrennenden Stickoxyds (siehe bei Schwefelkohlenstoff) u. a.

b) Funkenfärbung.

Kegelförmige Holzkohlensplitter von der Grösse einer Bleistiftspitze werden mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und dann paarweise mit Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung getränkt. Ein Paar so vorbereiteter Kohlenspitzen spiesst man auf Platindrähte, welche mit den Polen eines Inductionsapparates in Verbindung stehen. Der zwischen den Kohlenspitzen übergehende Funkenstrom besitzt dann eine gelbe resp. violette Farbe [1]), was natürlich nur in der Nähe zu erkennen ist.

[1]) Zur Beobachtung der gefärbten Inductionsfunken ist ein Stativ aus Hartgummi mit beweglichen Klammern sehr geeignet, welches von Desaga in Heidelberg gefertigt wird.

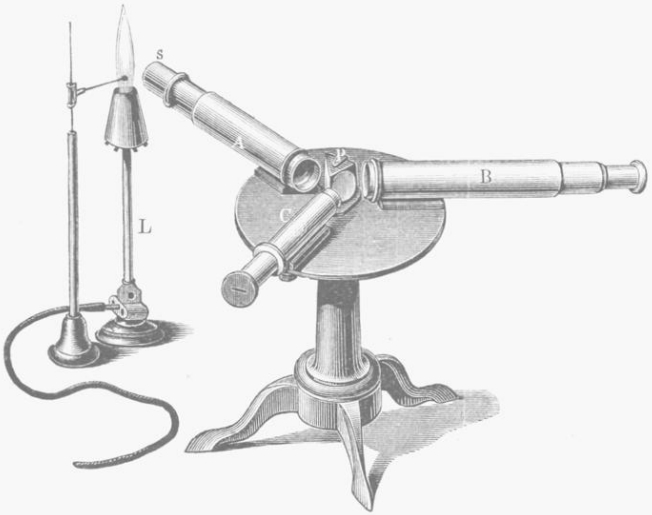
Beim Durchgang elektrischer Entladung durch verdünnte Gase senden diese verschiedene Strahlengattungen aus. Die Drähte eines Inductionsapparates werden mit den eingeschmolzenen Platindrähten der sogenannten Geissler'schen Röhren verbunden. Es entsteht ein so intensiv gefärbter Lichtschein in der Röhre, dass derselbe zur Noth auch bei schwachem Tageslicht vom Auditorium wahrgenommen werden kann; indess ist der Effect im verdunkelten Zimmer ein ganz anderer.

c) Subjective Darstellung der Spectrallinien.

Die wie angegeben erhaltenen Flammenfärbungen oder durch Elektricitätsentladung glühenden Gase gestatten dem direct blickenden Auge, nur den Totaleindruck der von der betreffenden Substanz bei hoher Temperatur ausgesandten Strahlen wahrzunehmen, nicht aber diese Strahlen einzeln zu beobachten.

Zu letzterem Zwecke dient das Spectroskop; der einfachere, von Bunsen und Kirchhoff angegebene Spectralapparat zur subjectiven Beobachtung, Fig. 291, ist jedoch nur bei geringer Zuhörerzahl benutzbar.

Fig. 291.



Die bei s durch einen feinen, regulirbaren Spalt eintretenden Lichtstrahlen gelangen durch das Rohr A zu dem Flintglasprisma p, in welchem sie gebrochen werden und durch das Fernrohr B das beobachtende Auge treffen. Das äussere Ende der Röhre C trägt eine auf Glas photographirte Millimeterscala, welche durch eine Gas- oder Kerzenflamme von aussen erleuchtet wird. Die von der Scala ausgehenden Strahlen werden an der Prismenfläche total reflectirt und hierdurch im Fernrohre sichtbar.

Zur Herrichtung des Apparates (für genauere Beobachtungen) stellt man das Fernrohr zunächst auf Unendlich ein, indem man es vom Apparate abschraubt und so weit auszieht, dass ein sehr weit entfernter Gegenstand darin scharf begrenzt erscheint; dann wird das Fernrohr — ohne dessen Theile zu verrücken — wieder an seinen Platz gebracht. Nun schiebt man eine blau brennende Bunsen'sche Gaslampe vor den Spalt und bringt in die Flamme einen mit Kochsalz beladenen Platindraht, welcher in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist, das seinerseits von einem Stativ gehalten wird. Der durch die Kochsalzflamme erleuchtete Spalt erscheint im Fernrohre undeutlich, und es ist daher das Spaltrohr so heraus- oder hineinzuschieben, bis ein scharfes Bild des Spaltes gesehen wird. Die Weite des Spaltes lässt sich durch eine Schraube reguliren und ist so zu wählen, dass eine helle Lichtlinie, aber kein breites Band im Fernrohre erscheint. Bei sehr engem Spalt ist die Lichtstärke des Spectrums natürlich eine geringe; auch erscheinen dann die von Unebenheiten und Staubtheilchen an den Spalträndern herrührenden, horizontalen, dunklen Streifen sehr störend. Das Scalenrohr ist so einzustellen, dass die Scala im Fernrohre scharf erscheint.

Es kommen im Handel auch Spectroskope vor, deren Scalenrohr ebenso wie das Fernrohr im Winkel drehbar ist, wodurch man in Stand gesetzt wird, jede Spectrallinie in die Mitte des Sehfeldes und auf einen beliebigen Theilstrich einstellen zu können.

Zur Erzeugung der Metallspectren verwendet man am besten die leichtflüchtigen Chloride; auch die chlorsauren Salze sind ihrer stärkeren Lichtentwickelung wegen empfohlen worden; absolute Reinheit der Substanz ist jedoch hierbei schwer zu erzielen, aber natürlich das Haupterforderniss. Es ist selbstverständlich, dass für jede Substanz ein besonderer Platindraht dienen muss, auf dessen Oese das Salz in den unteren Theil der Flamme gebracht wird.

Um die Funkenspectren zu beobachten, bringt man an Stelle der gefärbten Flamme den Funkenstrom vor das Spaltrohr, welcher zwischen den als Pole eines Inductionsapparates dienenden und mit den Salzlösungen getränkten Kohlesplittern übergeht (s. o.).

In analoger Weise bringt man die leuchtende Geissler'sche Röhre vor das Spaltrohr, um das Spectrum des betreffenden Gases wahrzunehmen.

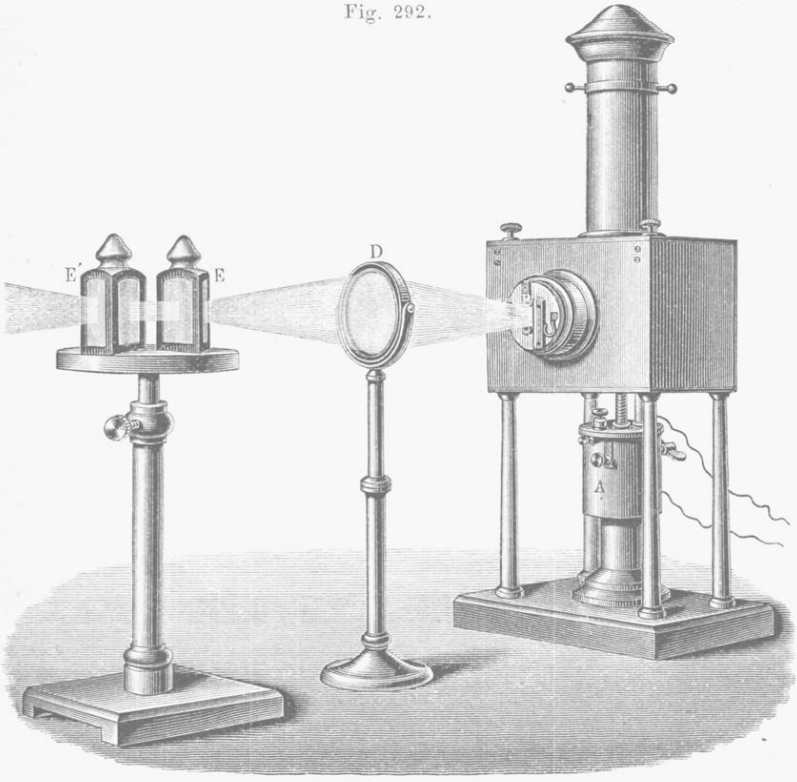
d) Objective Darstellung der Spectrallinien.

Für ein grösseres Auditorium müssen die Spectrallinien objectiv dargestellt werden, und dies ist mit genügender Helligkeit nur bei Anwendung elektrischen Lichtes möglich, wobei dennoch das störende Tageslicht so viel als möglich durch Fensterläden oder sehr dichte Vorhänge abzuhalten ist.

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes bedarf man wenigstens 40 Bunsen'sche Zink-Kohle-Elemente; bei häufigerem Gebrauch des elektrischen Stromes sind übrigens Grove'sche Zink-Platin-Elemente

trotz des viel höheren Anschaffungspreises vorzuziehen, einmal wegen der bei Weitem bequemeren Zusammenstellungs- und Reinigungsweise, dann wegen der bedeutenderen Stromstärke und des geringeren Salpetersäureverlustes. Die Schwefelsäure wird auch hier mit dem fünf- bis zehnfachen Gewichte an Wasser verdünnt. Ganz besondere Vorzüge bietet der Besitz einer magnetelektrischen Maschine nach Gramme oder Siemens nebst der dazu nöthigen Triebkraft (Dampf- oder Gaskraftmaschine event. Wassermotor). Die Dynamomaschine in Verbindung mit einem

Fig. 292.



Accumulator ersetzt für alle Vorlesungszwecke die gewöhnlichen Batterien in vortrefflichster Weise.

Die Aufstellung der Dubosq'schen Lampe sammt zugehörenden Vorrichtungen zeigt Fig. 292. Die beiden aus Gaskohle gefertigten Elektroden werden durch eine Regulirvorrichtung, aus Uhrwerk und Elektromagnet bestehend, möglichst in gleicher Entfernung von einander gehalten, und zu diesem Zwecke muss sich die eine Kohlenspitze in dem Maasse, als sie abbrennt, der anderen entgegenschieben. Hinter den Kohlenspitzen befindet sich ein Reflector, welcher das Licht durch den

senkrechten, verstellbar feinen Spalt *B* des Ansatzrohres entsendet. Damit die hier austretenden Lichtstrahlen parallel sind, enthält das Ansatzrohr ein System von Linsengläsern, in dessen Brennpunkt sich der elektrische Lichtbogen befindet. In passender Distanz wird nun eine Linse so aufgestellt, dass auf dem weit entfernten und mit weissem Papier bespannten Schirm ein scharfes, vergrössertes Bild des Spaltes entsteht.

Dann werden in den Weg der Lichtstrahlen, etwa 0,5 m von der Linse entfernt, zwei mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Hohlprismen in der richtigen Weise so placirt, dass das Strahlenbündel zweimal gebrochen wird. Das Spectrum fällt jetzt natürlich nicht mehr auf den Schirm, man dreht daher den ganzen Tisch, auf welchem sich die Lampe sammt Linse und Prismen befindet, bis das Spectrum vollständig auf dem Schirm projicirt ist.

Das so dargestellte Farbenband ist continuirlich, doch zeigen sich meist schwache helle Linien darin, welche von Verunreinigungen der Kohlenspitzen herrühren.

Um die Spectren der Metalle zu erzeugen, öffnet man den Strom und bringt an den unteren positiven Pol der Lampe eine am oberen Ende etwas ausgehöhlte Kohlenstange (aus Gaskohle), in deren Vertiefung etwas Kochsalz gebracht ist. Wird nunmehr der Strom geschlossen, so erhitzt sich der entstehende Kochsalzdampf zum stärksten Leuchten, und es erscheint in Folge dessen im gelben Theile des Spectrums eine glänzende, gelbe Linie.

Um andere Metallspectren hervorzurufen, setzt man an die Stelle des unteren Kohlenpols Kohlenstäbe, deren Aushöhlungen die betreffenden Substanzen enthalten; doch bleibt die Natriumlinie immer sichtbar. Lithiumsalz giebt bei der enormen Hitze des elektrischen Lichtbogens ausser der bekannten rothen Linie auch eine blaue, welche beim Erhitzen jener Substanz durch eine Gasflamme nicht zu beobachten ist. Die gelbe Lithiumlinie ist zu lichtschwach, um sichtbar zu sein.

Die Spectren des Kupfers, des Silbers und des Zinks erscheinen in grosser Pracht, wenn man kleine Körnchen oder Plättchen dieser Metalle geradezu in dem ausgehöhlten Kohlenpol der Hitze des elektrischen Lichtbogens aussetzt.

c) Umwandlung der hellen Spectrallinien in dunkle.

Zur Erklärung der schwarzen Linien im Sonnenspectrum wird man veranlasst sein, die sogenannte Umkehrung des Natriumlichtes zu zeigen.

α) Mit Anwendung der elektrischen Lampe lässt sich dies in der Weise ausführen, dass man statt des Kochsalzes ein erbsengrosses Stückchen wohl abgetrockneten Natriummetalls auf den unteren Kohlenpol legt. Es bildet sich eine Hülle von glühendem Natriumdampf, welcher das von innen entsendete gelbe Licht absorbirt.

Man beobachtet daher im ersten Moment eine gelbe Linie im continuirlichen Spectrum auf dem Schirm, welche indess bald in eine dunkle

übergeht, d. h. in eine Linie relativ dunkel zum hellen continuirlichen Spectrum, welches von den weissglühenden Kohlenspitzen ausgesandt wird.

Ist das Natrium zum grossen Theile verdampft, so verschwindet allmälig die schwarze Linie und an ihrer Stelle erscheint wiederum eine helle.

β) Ein sehr sinnreicher Apparat zur Umkehrung des Natriumlichtes ist von Bunsen construirt worden.

Die beiden Flaschen *a* und *b*, Fig. 293, enthalten Kochsalzlösung und granulirtes Zink. Durch die Kautschukschläuche wird Leuchtgas eingeleitet, welches aus der Flasche *a* durch die Röhre *c* in einen fächerförmigen Brenner ausströmt und oben entzündet, eine grosse und heisse blaue Flamme bildet. Das aus der Flasche *b* austretende Gas passirt die bei *c* unterbrochene Röhrenleitung und mischt sich hierbei mit Luft; es verbrennt innerhalb des Hutes *d* theilweise, doch so unvollständig, dass aus der Oeffnung oben noch ein kleines Flämmchen austritt, welches in Folge der starken Abkühlung durch übermässige Luftbeimischung und durch die Berührung mit der metallenen Kappe eine möglichst niedrige Temperatur besitzt.

Fig. 293.

Giesst man nun durch die beiden Trichterröhren etwas concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure in die Flaschen, so entwickelt sich Wasserstoffgas, dessen aufsteigende Gasblasen das durchströmende Leuchtgas mit Tröpfchen der Kochsalzlösung imprägniren.

Beide Flammen leuchten daher mit der gelben Farbe des Natriumlichtes.

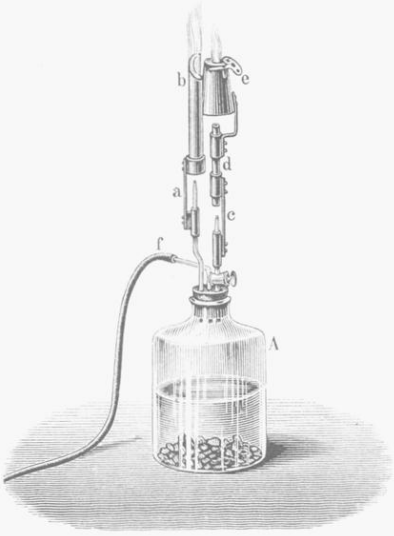
Wird hierauf die breite, sehr heisse Flamme dicht hinter die viel kühlere schmale Flamme gestellt, so erscheint letztere fast schwarz, ähnlich wie dichter, dunkler Rauch. Die Intensität der Erscheinung ist bedingt durch möglichst grosse Temperaturdifferenz beider Flammen.

Bunsen hat den beschriebenen Apparat noch etwas vereinfacht.

Fig. 294 stellt die Disposition dar.

Die mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen verschlossene Flasche ist mit verdünnter Salzsäure, etwas Kochsalz und Zinkstückchen bis zur Hälfte etwa gefüllt. Die eine Bohrung des Stopfens trägt eine Glasröhre mit weiter Oeffnung *a*, über welcher sich eine Röhre *b* befindet, die sich nach oben fächerartig erweitert (wie bei der vorigen Figur) und halbkreisförmig gebogen ist. In der zweiten Durchbohrung des Stopfens steckt eine mit enger Oeffnung versehene Glasröhre *c*, über der die Metallröhre *d* befestigt ist. Dieselbe endigt ein wenig unter dem Schornstein *e*, auf dessen obere Oeffnung ein Metallstück gesetzt werden kann, welches Löcher von verschiedenem Durchmesser besitzt.

Fig. 294.



Lässt man durch die dritte, den Stopfen durchbohrende Röhre *f* Leuchtgas eintreten und entzündet dasselbe, nachdem die Luft aus der Flasche ausgetrieben ist, oben über dem Fächer und dem Schornstein, so brennt aus ersterem eine sehr heisse, gelbe Flamme, aus letzterem ein ebenfalls gelbes, aber durch Luftüberschuss abgekühltes, spitzes Flämmchen. Um die Temperatur dieser kleinen vorderen Flamme noch mehr zu erniedrigen, setzt man den Metalldeckel auf den Schornstein und wählt durch Probiren die geeignetste Oeffnung aus. Es erscheint dann die kleine Flamme schwarz auf dem gelben Hintergrunde, welcher durch die breite, heissere Flamme gebildet wird.

Um zu zeigen, dass auch die dunkle Flamme für sich gelbes Licht ausstrahlt, stellt man den Apparat so den Zuhörern gegenüber, wie es die Figur zeigt.

§. 2.

Steigerung der Lichtintensität schwach leuchtender Flammen.

1. Durch Erhöhung der Flammentemperatur.

Die Flammentemperatur erhöht sich ganz ausserordentlich, wenn die Verbrennung nicht in der atmosphärischen Luft, sondern im reinen Sauerstoff stattfindet, weil dann kein wärmebindender, inerter Stickstoff zugegen ist. Wird daher Wasserstoff, welcher nach Art des Seite 472 beschriebenen Versuches mit Kochsalz beladen ist, ferner Cyangas, Schwefel, Phosphor, Phosphorwasserstoff etc. in reinem Sauerstoff verbrannt, so erlangen die Flammen einen prächtigen Glanz.

2. Durch Einführung nichtflüchtiger Stoffe

erscheinen schwachleuchtende Flammen selbst als hellleuchtend, sofern die das Licht emittirenden festen Partikel sich in sehr weitgehender, staubartiger Vertheilung befinden. Weniger fein zertheilte Substanzen erscheinen in der Flamme als deutlich von einander getrennte Funken.

Das Spectrum derartiger, durch feste Stoffe leuchtend gemachter Flammen ist natürlich ein continuirliches.

a) Das Platin gehört zu den schwerflüchtigsten Stoffen; bringt man etwas Platinchlorid (feste Substanz oder einen Tropfen möglichst concentrirter Lösung) in einem Platindrahtkorb (s. S. 467) in eine Wasserstoff- oder kleine nichtleuchtende Bunsen'sche Gasflamme, so wird in derselben das Chlorid zersetzt, Platin als feiner Metallstaub ausgeschieden und hierdurch der über dem Draht befindliche Theil der Flamme auf kurze Zeit sehr hellleuchtend. Das Spectrum ist continuirlich [1]).

Da das Platin unverbrennlich ist, so tritt es als Staub aus der Spitze der Flamme unverändert aus; die Flamme ist daher eine russende.

Hält man eine weisse Porcellanschale dicht über die Flamme oder in deren Spitze, so legt sich der Platinstaub als schwarz metallischer Russ auf das Porcellan.

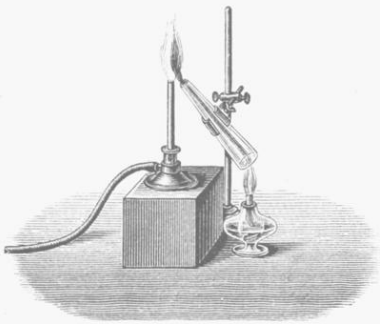
Feines Kohlenpulver in eine nichtleuchtende Flamme gestreut, kommt in derselben zum lebhaften Glühen, doch sind die Kohletheilchen zu gross und zu weit aus einander gelegen, als dass die Flamme selbst als leuchtend erschiene; es lässt sich vielmehr deutlich beobachten, dass leuchtende, glühende Fünkchen in grosser Menge in der nichtleuchtenden Flamme schweben.

---

[1]) Vorübergehend sind auch helle, wohl von dampfförmigem Platin herrührende Linien wahrzunehmen.

Russ, der aus einer Terpentinölflamme austritt, besitzt eine weit feinere Zertheilung, und wenn man ihn in eine nichtleuchtende Flamme, z. B. eine durch wenig Luft entleuchtete Gasflamme leitet, Fig. 295, so erhält dieselbe in viel höherem Grade das Aussehen, als leuchteten die Flammengase selbst.

Fig. 295.

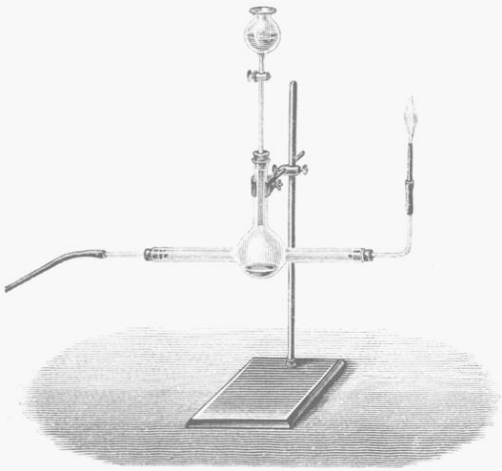


b) Statt den festen Körper als solchen in die nichtleuchtende Flamme eintreten zu lassen, kann man auch dem zu verbrennenden Gase andere Gasarten oder Dämpfe beimischen, welche in Folge chemischer Zersetzung bei der hohen Temperatur der Flamme in dieser irgend einen festen Körper in sehr feiner Zertheilung ausscheiden.

α) Zu diesem Versuche eignet sich vor Allem das Chromsäurechlorid[1]) (Chlorchromsäure-Anhydrid), CrO_2Cl_2, eine dunkelrothe, rauchende Flüssigkeit.

Trockenes Wasserstoffgas lässt man durch die Kugelröhre, Fig. 296, ausströmen, deren verticaler Schenkel durch einen mit Hahntrichter[2]) versehenen Stopfen geschlossen ist, und entzündet das Gas, wenn die Luft ausgetrieben, an der aufwärts gebogenen Brennerröhre. Diese besteht aus einem knieförmigen Glasrohre, auf welchem mittelst Kautschuk eine nicht zu enge Messingspitze befestigt ist. Das Wasserstoffgas brennt mit kaum sichtbarer Flamme, deren Vorhandensein durch Anzünden eines Hölzchens auch den entfernt Sitzenden deutlich gemacht werden kann.

Fig. 296.



[1]) Die Darstellung dieser Verbindung siehe bei Chrom. — [2]) Selbstverständlich ist der Hahn alsbald völlig zu schliessen, damit keine Luft eindringen und Verpuffung veranlassen kann.

Hierauf giesst man etwas frisch bereitetes Chromylchlorid in den Hahntrichter und lässt einige Tropfen der Flüssigkeit in die Kugel herabfallen, worauf der Hahn sofort wieder zu schliessen ist, damit keine Luft eindringt.

Der mit den Dämpfen beladene Gasstrom brennt mit heller, weisser, aber rauchender Flamme, und eine in dieselbe gehaltene Porcellanschale bedeckt sich mit grünem, aus Chromoxyd bestehendem Russ.

Ist die Oeffnung der Messingspitze zu fein, so verstopft sie sich bald mit ausgeschiedenem Chromoxyd; durch Einführen einer Nadel kann in solchem Falle leicht nachgeholfen werden.

Der aus der Flamme aufsteigende, Chromoxyd enthaltende Rauch macht eine hoch darübergehaltene, blaue (aber nicht rauschende) Bunsen'sche Gasflamme oder eine zweite Wasserstoffflamme ausserordentlich hellleuchtend.

β) Kohlenwasserstoffe oder kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe scheiden in starker Glühhitze festen Kohlenstoff aus (s. S. 460 oben) und zwar im Allgemeinen um so mehr, je reicher sie an solchem im Verhältniss zu ihren übrigen Bestandtheilen sind.

Zur Vergleichung stelle man neben einander die Flammen des Wasserstoffs, des Grubengases und die des Aethylen- oder des Leuchtgases, oder verwende statt dessen drei gläserne sog. Weingeistlämpchen, von welchen das erste mit Alkohol, das zweite mit Aether und das dritte mit Terpentinöl, Benzol oder Petroleum gefüllt ist, und entzünde die Dochte.

Schwachleuchtende Flammen, wie die des Wasserstoffs oder eines schlechten Leuchtgases, werden sehr hellleuchtend, wenn der Dampf eines kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffs dem Gase beigemischt wird.

Zu diesem Versuche dient abermals der Apparat Fig. 292, dessen Kugel etwas Baumwollwatte enthält. Zunächst lässt man Wasserstoff durchstreichen, entzündet es und öffnet dann den Hahn des Benzol enthaltenden Trichters, so dass ein Theil seines Inhaltes auf die Watte fliesst. Sofort strahlt die vorher fast unsichtbare Flamme in hellstem Glanze.

Um das manchmal in grossem Maassstabe zu Illuminationszwecken angewandte Carburiren des Leuchtgases zu zeigen, ersetzt man die Messingspitze des Apparates durch einen gewöhnlichen Leuchtgasschnittbrenner und führt das Leuchtgas aus der Gasleitung dem Apparate zu. Ein gleicher Brenner wird direct mit der Gasleitung verbunden und gestattet so, den bedeutenden Unterschied der Helligkeit der beiden neben einander befindlichen Flammen wahrzunehmen.

Die wegen grossen Kohlenstoffgehaltes trübe und russend erscheinenden Flammen sind darum schwachleuchtend, weil zu wenig Wärme entwickelt wird, um die grosse Masse fester Kohletheilchen zum hellen Glühen zu bringen. Dies lässt sich jedoch durch Steigerung der Flammentemperatur erreichen, wozu lebhafter Luftzug oder Ersatz der Luft durch reines Sauerstoffgas die geeignetsten Mittel sind. In beiden Fällen

wird die Verbrennung auf einen kleineren Raum concentrirt, d. h. die Flamme wird kleiner. Eine Petroleumlampe brennt ohne Cylinder trübe und russend; ein mit Petroleum gefülltes, sog. Weingeistlämpchen gleichfalls, es liefert jedoch eine sehr glänzende, nicht russende Flamme, wenn man es in ein grosses Becherglas stellt, auf dessen Boden Sauerstoffgas in nicht zu schwachem Strome eingeleitet wird.

Eine sehr helle, für manche Beleuchtungszwecke (z. B. Laterna magica) geeignete Flamme lässt sich mit dem S. 486, h) beschriebenen Apparate erzielen, wenn die Lampe mit Benzol gefüllt und in das Innere der trüben Flamme ein schwacher, mittelst Schraubquetschhahn zu regulirender Sauerstoffstrom eingeleitet wird.

§. 3.

Verminderung der Lichtintensität hellleuchtender Flammen.

1. Entleuchtung durch Temperaturerniedrigung

findet statt, wenn ein kalter, z. B. metallener Gegenstand die leuchtende Flamme berührt. Dieselbe wird in der Nähe des kalten Körpers in weitem Umkreise — unter Umständen auch vollständig — entleuchtet, resp. blaubrennend.

2. Durch Vermischung der Brennmaterialien mit solchen Gasen, welche bei hoher Temperatur nur sehr wenig Licht ausstrahlen.

Da das beigefügte Gas auf die Flammentemperatur erhitzt werden muss, so ist selbstverständlich ausser der verdünnenden Wirkung auf die Flammengase auch eine Temperaturerniedrigung der Flamme unvermeidlich, wenn das Gas nicht selbst verbrennt und Wärme producirt, sondern die nöthige Wärme dem eigentlichen Brenn- resp. Leuchtstoff entzieht.

a) Verdünnung des leuchtend brennbaren Gases durch indifferente Luftarten.

Mischt man Stickstoff oder Kohlensäure zu Leuchtgas, so entsteht ein an der Luft blau brennendes Gasgemisch [1]).

Als Vorlesungsversuch kann man sich damit begnügen, die Entleuchtung einer Leuchtgasflamme und allenfalls der Chromflamme

[1]) Je nach der Art des Brenners variirt die zur Entleuchtung nöthige Gasmenge. W. Stein bedurfte im Brönner'schen Sparbrenner (Flachbrenner) für 1 Vol. Leuchtgas 0,712 Vol. Stickstoff, oder 1,5 Vol. Kohlensäure; im Bunsen'schen Brenner war das Verhältniss 1,45 Vol. N und 2,3 Vol. CO_2. Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 181.

mit Kohlensäure-Anhydrid zu zeigen, da dieses Gas am leichtesten zu erhalten ist.

Man bedient sich (wie bei Fig. 297) einer ⊢Röhre, auf deren oberem Arm mit Hülfe eines Kautschukschlauches eine Messingspitze oder ein einfacher Lochbrenner befestigt ist; bei Leuchtgas kann auch ein Schnittbrenner mit Vortheil verwendet werden.

Der seitliche Arm der ⊢Röhre führt zu einem constanten Kohlensäureapparat, dessen Gaszuleitungsschlauch mit Schraubquetschhahn geschlossen wird, während der Haupthahn des Entwickelungsapparates offen bleibt. Mittelst des Schraubquetschhahnes ist es allein möglich, eine genaue Regulirung des Gasstromes zu erzielen.

Das Leuchtgas oder das mit Chromsäurechloriddampf beladene Wasserstoffgas strömt von unten in die ⊢Röhre und wird oben am Brenner entzündet. Dann öffnet man allmälig den Quetschhahn der Kohlensäureleitung, bis die anfangs hellleuchtende Flamme blau, resp. fast unsichtbar geworden ist.

Auch durch Luft kann entleuchtet werden, wie die Bunsen'sche Gaslampe zeigt. Hierbei ist der Sauerstoffgehalt der Luft nebensächlich, da reiner Stickstoff denselben Effect giebt und gerade reiner Sauerstoff nur sehr schwierig Entleuchtung bewirkt, im Gegentheil aber bei nicht allzu grossem Ueberschuss durch die von ihm veranlasste bedeutende Erhöhung der Flammentemperatur die Leuchtkraft der Flamme in hohem Grade steigert (siehe S. 476 unten).

b) Verdünnung des atmosphärischen Sauerstoffs durch indifferente Gase.

Statt das in die Luft einströmende Gas, z. B. das Leuchtgas, durch andere Gase zu verdünnen, kann man auch das andere Brennmaterial, den atmosphärischen Sauerstoff, mit Stickstoff oder Kohlensäure vermischen, und das in gewöhnlicher Luft hellleuchtend brennende Gas wird in einer solchen Atmosphäre eine blaue, schwach leuchtende Flamme liefern.

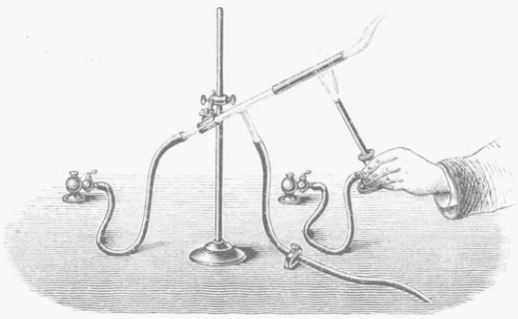
α) Zu diesem Versuche bringt man in eine graduirte, 1400 bis 1500 ccm fassende Flasche so viel Wasser, dass der noch mit Luft erfüllte Raum 1000 ccm beträgt, verschliesst dann den Hals der Flasche und öffnet ihn unter Wasser. Hierauf werden etwa 400 ccm Kohlensäure eingeleitet. Nach der Mischung der Gase führt man eine 3 bis 4 cm hohe, aus gerader Glasröhre leuchtend brennende Gasflamme in die Flasche ein. Sofort verschwindet die eigentliche Leuchtkraft der Flamme, und diese erhält ein rein blaues Ansehen.

β) Ein 4 bis 5 cm hohes, aus einer Glasröhre brennendes Gasflämmchen wird von unten in einen etwas geräumigen Glaskolben eingeführt, dessen Hals nach abwärts gekehrt ist. Die im Kolben enthaltene Luft wird sehr bald durch die Verbrennungsproducte der Gasflamme, d. i. Kohlensäure-Anhydrid, Stickstoff und Wasserdampf, verdünnt, und

in Folge dessen, sowie wegen der hierdurch niedriger werdenden Flammentemperatur nimmt die Leuchtkraft der Flamme rasch ab. Letztere wird blau, und dann fast ganz unsichtbar. Entfernt man nun im richtigen Moment den Kolben, so erhält die Flamme sofort wieder ihre frühere Lichtstärke, sobald sie an die äussere Atmosphäre gelangt. Zögert man zu lange mit der Wegnahme des Kolbens, so erlischt die Flamme selbstverständlich.

Wiederherstellung der Leuchtkraft. Ein blau brennendes Gasgemisch aus Leuchtgas und Stickstoff oder Kohlensäure leuchtet wiederum, sobald der Flamme künstlich Wärme zugeführt wird.

Fig. 297.



Die Ausführung des Versuches zeigt Fig. 297. Auf den einen Arm der ⊢Röhre, in welche Leuchtgas und Kohlensäure eintritt, wird eine Platinröhre (aus frisch geglühtem Platinblech durch Zusammenrollen herzustellen) geschoben und zunächst das aus ihr ausströmende Leuchtgas entzündet. Dann lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Schraubquetschhahnes so viel Kohlensäure eintreten, dass die Gasflamme eben rein blau geworden ist. Wird nunmehr die Platinröhre in der Nähe ihrer Mündung zum Glühen erhitzt, so erhält die Flamme wiederum Leuchtkraft. (Dies findet nicht statt, wenn zu viel Kohlensäure beigemengt ist.)

3. Entleuchtung durch Umwandlung des in der Flamme suspendirten festen Körpers in schwach leuchtendes Gas.

Besteht dieser feste Körper aus Kohlenstoff, so gelingt es durch Zuführung von überschüssigem Sauerstoffgas, den sich ausscheidenden Kohlenstoff sofort zu Kohlenoxyd resp. Kohlensäure zu oxydiren, so dass er nicht Gelegenheit findet, unverbrannt in der Flamme suspendirt bleiben zu können.

a) Leuchtgas, welches aus einer engen Messingspitze (Löthrohrspitze z. B.) brennt, liefert in atmosphärischer Luft eine leuchtende Flamme; führt man diese jedoch in einen mit Sauerstoffgas gefüllten Kolben oder Cylinder, so wird die Flamme sofort blau und nichtleuchtend. Bei aufmerksamer Beobachtung zeigt sich (freilich nur den näher befindlichen Personen), dass bei der Einführung der Flamme in das Sauerstoffgas der äussere Schleier der Flamme sich auf Kosten des

leuchtenden Flammenmantels nach innen zu enorm vergrössert und so den Leuchtmantel auf ein Minimum reducirt oder vollständig verzehrt.

Wird der Versuch in einem mit dem Hals abwärts gekehrten Kolben ausgeführt, so vergrössert sich der zu einem fast unsichtbaren Pünktchen in der Spitze der Flamme zusammengeschrumpfte Leuchtmantel nach kurzer Zeit, sobald der Sauerstoff durch die Verbrennungsproducte stärker verdünnt ist. Die Flamme wird immer heller und erscheint schliesslich genau so, als ob sie in gewöhnlicher Luft brenne.

Doch noch weiterhin wird der Sauerstoff der im Kolben enthaltenen Atmosphäre durch die Verbrennungsproducte verdünnt und die Flamme verliert wieder an Leuchtkraft und wird abermals blau; diesmal aber nicht durch Verkleinerung des Leuchtmantels von aussen her, sondern durch Schwächung der Lichtintensität im Allgemeinen.

Endlich erlischt die Flamme, sobald die Verdünnung des Sauerstoffs einen gewissen Grad erreicht hat. Die erste Entleuchtung ist durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, die zweite Entleuchtung aber durch die Verdünnung und Temperaturerniedrigung der Flamme bedingt, in welche die indifferenten Verbrennungsgase übermässig eindringen (wie bei Versuch β, S. 478).

b) Leuchtflammen, deren lichtgebender fester Körper durch ein Uebermaass von Sauerstoff nicht in schwach leuchtendes Gas verwandelt werden kann, müssen auch unter solchen Umständen hellleuchtend bleiben.

Die Flamme des mit Chromylchlorid beladenen Wasserstoffs brennt auch aus der feinsten Röhre in reinem Sauerstoffgas mit blendendem Licht, welches um so heller ist, als die Flammentemperatur sich in diesem Falle bedeutend erhöht. Am einfachsten stülpt man einen mit Sauerstoffgas gefüllten Kolben über die aus verticaler Messingspitze brennende Flamme. (Die Messingspitze verstopft sich leicht, daher ist eine Nadel bereit zu halten.)

§. 4.

Cyan[1]), CN.

1. Bildung von Cyanverbindungen.

a) Feine Hornspähne (etwa eine Messerspitze voll) werden mit einem erbsengrossen, gut mit Fliesspapier abgetrockneten Kaliumstückchen in ein trockenes Reagenzrohr gebracht, obenauf ist noch

[1]) Da bei Vorträgen über anorganische Chemie dieses Capitel doch nicht specieller betrachtet werden kann, so beschränke ich mich hier auf einige Notizen über die Bildung von Cyanverbindungen und die Darstellung des Cyangases.

etwas Hornabfall zu legen und der Inhalt des Röhrchens über der Gaslampe zu erhitzen. Es findet Feuererscheinung statt, worauf die Masse zum Glühen erhitzt und einige Augenblicke darin erhalten wird.

Wenn die Röhre etwas erkaltet ist, zerschlägt man sie und giesst erst dann kaltes Wasser auf die Masse, wenn diese sich ziemlich abgekühlt hat; anderenfalls kann das gebildete Cyankalium zum grossen Theile zerstört werden.

War noch metallisches Kalium vorhanden, so wird sich dieses beim Wasseraufgiessen entzünden, wobei man sich vor der wegspritzenden glühenden Kalikugel zu hüten hat.

Die Flüssigkeit wird filtrirt, mit Eisenvitriol und etwas Eisenchloridlösung vermischt und umgerührt. Gelindes Anwärmen ist vortheilhaft. Dann ist Chlorwasserstoffsäure zuzufügen bis zur sauren Reaction. Die dunkelblau erscheinende Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit Berlinerblau als kräftigen Niederschlag ab.

b) Statt des metallischen Kaliums kann auch festes Kaliumhydroxyd verwendet werden. Man verfährt dann gerade wie vorstehend. In ziemlich bedeutender Menge entwickeln sich brennbare Gase, welche am oberen Ende des Reagenzrohres entzündet werden können.

Die schliessliche Ausbeute an Cyankalium ist ziemlich gering, man erhält keinen blauen Niederschlag, sondern nur eine blaugrüne Flüssigkeit.

2. Cyangas (Dicyan), C_2N_2.

a) Darstellung und Entzündung des Cyangases.

In dem auch zur Gewinnung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd benutzten Apparate (Fig. 39, S. 63) erhitzt man Quecksilbercyanid zum schwachen Glühen. Das Quecksilber sublimirt in die Vorlage, während das Cyan zum grössten Theile als Gas entweicht und über Quecksilber aufzufangen ist, da es vom Wasser absorbirt wird.

Handelt es sich nur darum, die Cyanflamme zu zeigen, so genügt es, statt des erwähnten complicirten Apparates einige Messerspitzen voll Quecksilbercyanid in einem horizontal befestigten trockenen Reagenzröhrchen zu erhitzen. Die Oeffnung des letzteren ist mit einem durchbohrten Kork zu verschliessen, welcher eine nach aufwärts gebogene Glasröhre trägt. Da die Cyanflamme durch die Glasbestandtheile gelb gefärbt würde, so ist es nöthig, auf der Glasröhre mittelst Kautschukschlauch eine Messingspitze zu befestigen.

Mit einer Bunsen'schen Gasflamme erhitzt man den hinteren Theil der Reagenzröhre, lässt aber deren vordere Hälfte kalt, damit sich hier das Quecksilber condensiren kann und sein schädlicher Dampf nicht in die Luft tritt.

Ist die Oeffnung der Messingspitze eng, so darf der Gasstrom nicht stark sein, wenn er brennen soll; durch etwas schwächeres Erhitzen des

Quecksilbercyanids resp. durch momentanes Entfernen der Heizflamme lässt sich leicht die richtige Stromstärke hervorbringen.

b) Cyangas und Kalium.

Um das den Haloiden ähnliche Verhalten des Cyans zu charakterisiren, leite man das Gas durch eine Kugelröhre, in welcher sich ein erbsengrosses Kaliumstückchen befindet, und erhitze letzteres stark. Das Kalium vereinigt sich unter lebhaftem Erglühen mit Cyan zu Cyankalium.

§. 5.

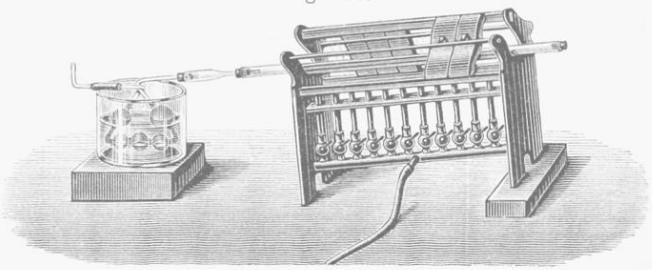
Schwefelkohlenstoff, CS_2.

1. Darstellung.

Eine etwa 50 cm lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre oder dünnwandige Porcellanröhre ist mit kleinen Stücken Holzkohle zu füllen und in einen schief stehenden Lampenofen zu legen, Fig. 298.

Das höher befindliche Ende der Röhre wird durch einen passenden Kork verschlossen, das untere Röhrenende ragt etwas weit (circa 10 cm) aus dem Ofen hervor, damit sich unverbundener Schwefel hier condensiren kann, und ist mit einem Kork geschlossen, welcher die Glasröhre trägt, durch die der Schwefelkohlenstoffdampf in eine Condensationsvorrichtung, etwa einen leeren, durch Eis abgekühlten Liebig'schen Kaliapparat, geführt wird. Da Kautschuk viel Schwefelkohlenstoff absor-

Fig. 298.



birt, so ist es zweckmässig, statt eines Kautschukschlauches Korkverbindung zu benutzen, wie die Figur näher erläutert.

Beim Erhitzen der Verbrennungsröhre entwickelt sich Wasserdampf, welcher vom Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen herrührt, er condensirt sich am kälteren, oberen Röhrenende und verursacht durch das Herabrinnen der Tropfen leicht Springen der Röhre, wenn man nicht dafür sorgt, dass durch Einblasen von Luft (durch den Kugelapparat) der Dampf aus der Röhre entfernt wird. Bei einer dünnwandigen Porcellanröhre ist diese

Vorsichtsmaassregel überflüssig, es dauert aber etwas länger, bis die Röhre genügend erhitzt ist.

Sobald die ganze Röhre — soweit sie Kohlen enthält — in starkes Glühen gekommen ist, schiebt man mit Hülfe eines Glasstabes Schwefelstückchen [1]) in den hinteren Theil der Röhre, und zwar so weit herab, dass sie zum Schmelzen kommen, und setzt dann schnell den Kork wieder auf. Dies wiederholt man einige Male in angemessenen Pausen. Der Schwefel fliesst herab, wird in Dampf verwandelt, welcher mit den glühenden Kohlen in Berührung kommt. Anfangs entwickelt sich Schwefelwasserstoff und noch andere Gase, da die Holzkohlen nie reiner Kohlenstoff sind; bald aber condensirt sich in der Vorlage (durch gelösten Schwefel) etwas gelblich gefärbter Schwefelkohlenstoff. Das aus der Vorlage austretende, nicht verdichtete Gas enthält stets viel Schwefelkohlenstoffdampf, auch Kohlenoxysulfid; es brennt mit blauer Flamme; sein Schwefelwasserstoffgehalt kann mittelst eines in Bleilösung getauchten Filtrirpapierstreifens nachgewiesen werden.

2. Versuche über Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs.

a) Rasche Verdunstung.

In eine Glasschale giesst man etwas Wasser und etwa gleichviel Schwefelkohlenstoff und leitet aus einer Glasröhre einen starken, durch ein Gebläse erzeugten Luftstrom in die Flüssigkeit hinein.

Der aufsprudelnde Schwefelkohlenstoff verdampft ausserordentlich rasch und etwa nach einer Minute ist das in der Schale enthaltene Wasser zu einem Eisklumpen gefroren. Man beachte, dass das Einathmen von Schwefelkohlenstoffdampf leicht Uebelkeit verursachen kann; auch ist die Nähe einer Flamme zu vermeiden.

b) Brennbarkeit in Luft.

Man taucht einen Glasstab in Schwefelkohlenstoff und nähert ihn einer Flamme. Die Flamme des brennenden Schwefelkohlenstoffs ist bläulichweiss.

c) Entzündung eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft.

In einen ungefähr 1 Liter fassenden Cylinder giesst man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder mit einer Glasplatte und schüttelt seinen Inhalt, um die Verdunstung zu beschleunigen. Wird dann der frei gemachten Oeffnung des Cylinders eine Flamme genähert, so verbrennt das Gemisch aus Luft und Schwefelkohlenstoffdampf mit pfeifendem Geräusch. Die innere Cylinderwandung bedeckt sich mit ausgeschiedenem Schwefel.

[1]) Es ist sehr bequem, hierbei dünne Schwefelstängelchen verwenden zu können, welche in analoger Weise, wie bei Phosphor angegeben wurde, herzustellen sind.

d) Explosion eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff.

Um denselben Versuch mit reinem Sauerstoff anzustellen, darf kein so grosses Gefäss benutzt werden. Am sichersten bedient man sich eines starkwandigen Pulverglases, welches etwa 350 ccm fasst und einen weiten (4 cm) Hals besitzt, weil bei enger Halsöffnung das Gefäss fast unfehlbar zerschmettert wird. Dasselbe ist über Wasser völlig mit Sauerstoffgas zu füllen, worauf man einige Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff eingiesst und tüchtig schüttelt. Dann wird das Glas sorgfältig bis zum oberen Rande in ein starkes Tuch eingewickelt, und nach Wegnahme des Korkes die Entzündung durch einen langen Fidibus bewirkt. Es entsteht ein gewaltiger Knall. Mitunter wird dabei das Glas zerschlagen und es ist daher sehr davor zu warnen, ein grösseres oder enghalsigeres Gefäss, als angegeben wurde, zu verwenden, da sonst das Tuch gewaltsam zerrissen wird.

Auch umfasse man das mit Tuch umwundene Gefäss nicht fest mit der Hand, weil dieselbe mit Gewalt auseinander gespreizt wird, im Falle das Glas zerschmettert werden sollte. Selbstverständlich ist es wohl, im Moment des Anzündens die Gefässöffnung nicht nach Personen zu richten, damit ein etwa nach oben geschleudertes Stück des Glashalses kein Unglück anrichtet.

e) Entzündung eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd.

Der Versuch wird in einem weiten und hohen Cylinder, welcher mit Stickoxydgas gefüllt ist, ausgeführt.

Das Einspritzen des Schwefelkohlenstoffs geschieht am besten aus einer kleinen, damit gefüllten Spritzflasche, deren Spritzröhre man unter die den Cylinder bedeckende, nur wenig gelüftete Glasplatte einführt.

Die Entzündung erfolgt ohne Explosion mit sehr hellem, blauweissem Lichte.

Die chemische Wirksamkeit desselben ist so gross, dass selbst eine so vorübergehende, kaum eine halbe Secunde dauernde Beleuchtung genügt, um die photographische Aufnahme einer Person zu ermöglichen.

In einer Abendvorlesung lässt sich der Versuch sehr gut mit geringem Zeitaufwand ausführen, sofern nur die photographischen Vorbereitungen gehörig getroffen sind. Die Beleuchtung geschehe unter Anwendung von fünf, etwa 40 cm hohen und 8 bis 10 cm weiten Glascylindern, von denen drei auf der einen und zwei auf der anderen Seite der zu photographirenden Person aufgestellt und mit Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf im Voraus gefüllt sind. Nach Einstellung der Camera bei Lampenlicht wird die Entzündung der Schwefelkohlenstoffcylinder möglichst gleichzeitig ausgeführt.

f) Schwefelkohlenstoff in Sauerstoffgas verbrannt, liefert eine sehr helle, prächtig blaue Flamme.

Man entzündet den in einem kleinen eisernen Stiellöffelchen (Fig. 44, S. 70) enthaltenen Schwefelkohlenstoff und taucht das Löffelchen in einen mit Sauerstoffgas gefüllten, etwa 1 Liter fassenden Kolben.

g) Sauerstoff in Schwefelkohlenstoffdampf verbrennend, bietet dieselbe brillante Erscheinung.

Der Versuch kann analog wie bei der Verbrennung von Sauerstoff in Schwefeldampf angestellt werden. Das Erhitzen des wenig Schwefelkohlenstoff enthaltenden Kölbchens wird am sichersten durch Eintauchen desselben in ein mit heissem Wasser gefülltes Becherglas ausgeführt. Sobald der Schwefelkohlenstoff schwach siedet, entzündet man seinen Dampf oben am Kohlenhals und führt eine gerade Glasröhre, aus welcher Sauerstoffgas bereits langsam ausströmt, durch die Flamme hindurch in den Bauch des Kolbens ein.

Der Sauerstoffstrom muss sich entzünden, und liefert eine prächtig glänzende, blauweisse Flamme. Man sorge dafür, dass dieselbe nirgends der Kolbenwand zu nahe kommt und setze den Versuch nicht zu lange fort, damit der Kolben sich nicht zu sehr erhitzt.

Der Versuch ist wegen der Brennbarkeit des Schwefelkohlenstoffs nicht ganz gefahrlos und dürfte darum nur von geübten Händen auszuführen sein.

h) Sell'sche Schwefelkohlenstofflampe für photographische Zwecke.

Um das Licht des mit Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs für photographische Zwecke nutzbar zu machen, hat sich E. Sell in England eine Lampe patentiren lassen, welche das genannte Licht in constanter und leicht zu regulirender Weise herzustellen gestattet.

Nach dem hierbei angewandten Princip kann man sich in folgender Weise eine für Vorlesungszwecke brauchbare Vorrichtung zusammensetzen, Fig. 299 (a. f. S.).

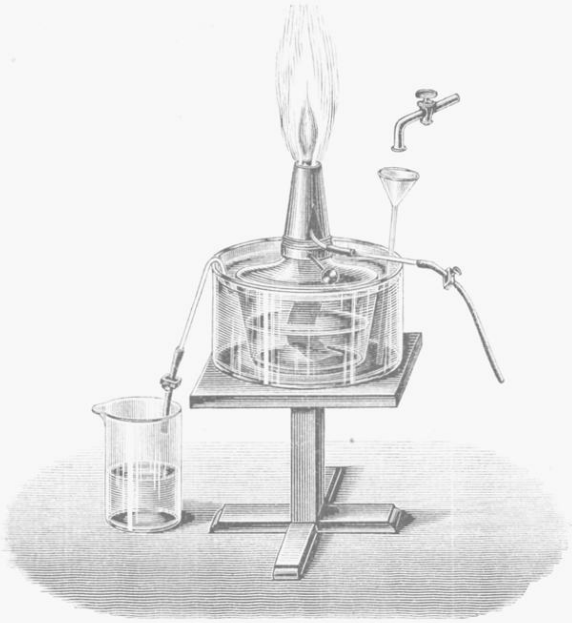
Eine Petroleumrundbrennerlampe neuerer Construction, bei welcher ein flacher Docht schlauchartig zusammengebogen wird, ist für die Verwendung am geeignetsten. Besonders bequem erscheint eine Lampe, deren vom Fuss abnehmbarer Oelbehälter die Form eines breiten Wasserglases und einen ebenen Boden besitzt.

Das Innere der Messinghülse, in welche der Docht geführt ist, communicirt unten durch einen seitlich angebrachten, dreieckigen Ausschnitt mit der äusseren Luft, und dieser Ausschnitt erlaubt, eine das Stickoxyd ins Innere der Flamme zuleitende Glasröhre einzuführen. Die hinsichtlich der Länge angepasste Glasröhre, deren Weite etwa 6 mm betragen mag, wird unten etwas umgebogen und von oben herab in das Innere der Dochtführung eingeschoben, so dass der umgebogene Theil der Röhre seitlich zum dreieckigen Ausschnitt herausragt. Mittelst Kautschukschlauch wird dieses Röhrenende mit einer geraden Glasröhre und hierdurch mit dem Stickoxyd enthaltenden Glasgasometer in Verbindung

gesetzt. Um der Röhre innerhalb der Dochthülse festen Halt zu geben, schiebt man von oben einen durchbohrten Kork über das obere Röhrenende hinab in das Innere der Dochthülse. Durch die bedeutende Flammenhitze würde das obere Ende der Glasröhre bald ausspringen, und es ist daher erforderlich, dass die Glasröhre nicht bis in die Flamme reicht, sondern durch ein aus zusammengerolltem Platinblech herzustellendes Platinröhrchen genügend verlängert wird. Das Platinröhrchen wird über das Ende der Glasröhre geschoben, darf aber nur wenig über den Dochtrand hervorragen.

Zunächst wird das Glasgefäss etwa zur Hälfte mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, und dann nach dem Aufschrauben des Brenners in ein kaltes

Fig. 299.



Wasser enthaltendes Gefäss gestellt. Die Erneuerung des Kühlwassers kann in der durch die Zeichnung angedeuteten Weise geschehen. Nachdem der mit Schwefelkohlenstoff getränkte Docht entzündet ist, wird Stickoxyd aus einem Glasgasometer [Metallgasometer werden durch die in Folge von Luftgehalt des Wassers gebildete Salpetersäure stark angegriffen [1])] in das Innere der ziemlich grossen Flamme zugeleitet. Da die Stromstärke genau regulirt werden muss, so ist es zweckmässig, den Gaszuführungsschlauch mit einem Schraubquetschhahn zu versehen.

[1]) Vielleicht liesse sich durch Zusatz von etwas Natronlauge zum Wasser jenem Nachtheil vorbeugen.

Das Innere der Schwefelkohlenstoffflamme enthält Schwefelkohlenstoffdampf und das in diesen eintretende Stickoxyd verbrennt mit prächtig hellblauem Lichte. Diese Erscheinung gehört also zu der Classe der sogenannten umgekehrten Flammen.

Es ist nicht rathsam, den Versuch ohne äussere Kühlung des Schwefelkohlenstoffbehälters auszuführen, da die Dampfspannung leicht gefährlich werden kann, mindestens aber das Austreten brennender Schwefelkohlenstoffdämpfe aus etwa vorhandenen Fugen der Messingfassung veranlassen dürfte.

Statt Stickoxyd kann auch vollkommen gefahrlos Sauerstoffgas durch die Röhre ins Innere der Schwefelkohlenstoffflamme geführt werden, und man erhält dann eine noch weit blendendere Lichterscheinung. Hat der Apparat einige Zeit gestanden, oder wurde die Lampe kurz zuvor ausgeblasen, so ereignet es sich, dass Schwefelkohlenstoffdampf in die Gaszuleitungsröhre eingedrungen ist, und beim Beginnen des Versuchs im Innern der Röhrenleitung schwache Explosion verursacht. Dies lässt sich leicht dadurch vermeiden, dass man vor dem Anzünden der Lampe etwas Sauerstoff ausströmen lässt, welcher die Dämpfe aus der Röhrenleitung austreibt.

(Füllt man vorstehend beschriebene Lampe mit Benzol statt mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man mit Sauerstoffgas [1]) ein sehr blendendes, gelblichweisses Licht, welches sich zu mancherlei Zwecken, z. B. zur Erleuchtung grosser Laterna magicas, wie solche zur objectiven Darstellung von Illustrationen, mikroskopischen Präparaten etc. vielfach in Vorlesungen Anwendung gefunden haben, eignen wird. Um das Russen der Flamme vollständig zu vermeiden, ist dann jedenfalls ein Cylinder von Glimmer über dieselbe zu setzen.)

3. Sulfocarbonate.

a) Darstellung von Kaliumsulfocarbonat.

In einem Kölbchen oder Reagenzrohr schüttelt man die Lösung von (Mehrfach-) Schwefelkalium mit Schwefelkohlenstoff und befördert die Reaction durch gelindes Erwärmen. (Vorsicht wegen des leichtentzündlichen Schwefelkohlenstoffs!)

Nach einigen Augenblicken schon ist das Kaliumsulfid, wenn nicht zu viel davon angewandt worden war, vollständig in Kaliumsulfocarbonat übergegangen. Zum Beweis dafür sind folgende

b) Reactionen der löslichen Sulfocarbonate mit der erhaltenen dunkelbraungelben Flüssigkeit anzustellen:

Lösung von essigsaurem Blei giebt einen rothen Niederschlag von Bleisulfocarbonat;

Lösung von schwefelsaurem Kupfer fällt braunes Kupfersulfocarbonat;

[1]) Stickoxyd giebt keinen günstigen Effect.

die Lösungen von Quecksilberchlorid und Silbernitrat bewirken dunkelgelbe Niederschläge.

§. 6.

Kohlenstoffoxysulfid, COS.

1. Darstellung.

Die bequemste Gewinnungsweise dieses Gases beruht auf der Zersetzung des Sulfocyankaliums (Rhodankaliums) durch mässig concentrirte Schwefelsäure.

Ein Gasentwickelungsapparat, Fig. 174, S. 243, dessen Trichterröhre entweder nach Art der Welter'schen Sicherheitsröhren gebogen ist oder in einem Präparatenröhrchen steckt, wird mit etwas Rhodankalium beschickt; durch den Trichter ist eine Mischung von 4 Vol. Wasser mit 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure einzugiessen. Die Gasentwickelung beginnt sofort und kann durch gelindes Erhitzen beschleunigt, durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemässigt werden.

Das entweichende Gas enthält ausser Kohlenoxysulfid noch etwas Blausäure und Schwefelkohlenstoffdampf.

Man kann das Gas (nachdem die Luft ausgetrieben ist) direct am Entwickelungsapparat anzünden und hat dann nicht nöthig, eine besondere Reinigung vorzunehmen; nur hüte man sich, das unverbrannt ausströmende Gas seines Blausäuregehaltes wegen einzuathmen.

Sollen die erwähnten Verunreinigungen aus dem Gase entfernt werden, so ist dasselbe zunächst durch eine U-Röhre zu leiten, in welcher sich Baumwollwatte befindet, welche mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben ist. Hierdurch wird die Blausäure absorbirt. Alsdann tritt das Gas in eine mit Stückchen nicht vulcanisirten Kautschuks gefüllte U-Röhre, in welcher der Schwefelkohlenstoffdampf zurückgehalten wird.

Nachdem das Gas nun noch eine Chlorcalciumröhre passirt hat, um von Feuchtigkeit befreit zu werden, fängt man es über Quecksilber in Cylindern auf.

2. Brennbarkeit.

Das Kohlenoxysulfidgas brennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid. Blaues Lackmuspapier wird über der Flamme lebhaft geröthet.

Das Gas bildet, mit $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff gemischt, ein bei der Entzündung explodirendes Gemenge.