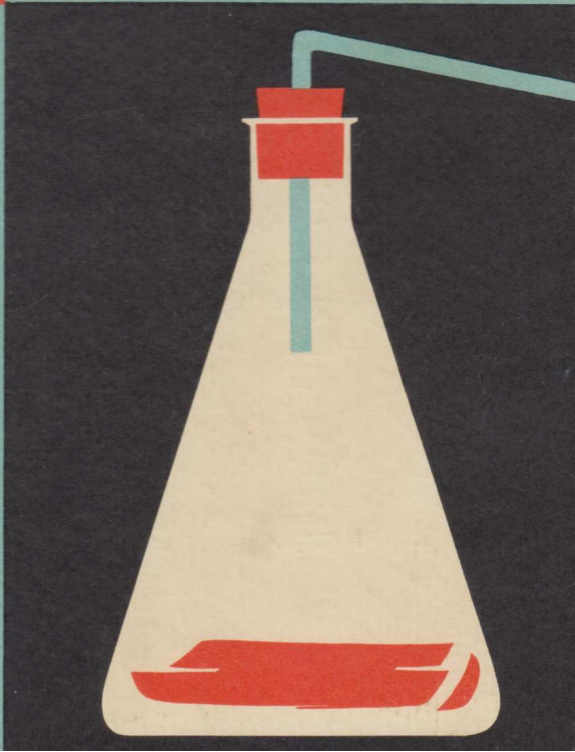
STAPF/ROSSA

TEIL 1

CHEMISCHE SCHULVERSUCHE



HELMUT STAPF

Chemische Schulversuche

EINE ANLEITUNG FÜR DEN LEHRER

TEIL 1 · NICHTMETALLE

BEARBEITET VON

PROF. DR. EBERHARD ROSSA

VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1976

Völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage des Buches
„Chemische Versuche im Unterricht, Teil I“

7. Auflage
Ausgabe 1961
Lizenz Nr. 203 · 1000/75 (UN 03 21 18–7)
LSV 1204
Redaktionelle Bearbeitung; Klaus Sommer, Hans-Joachim Jahns
Einband: Günter Klaus
Typografische Gestaltung; Atelier VWV
Zeichnungen; Heinrich Linkwitz, Gerhard Zimmer
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung: Offizin Andersen Nexö, Graphischer Großbetrieb, Leipzig III/18/38–5
Schrift: 9/10 p Extended-Antiqua
Redaktionsschluß: 18. 7. 1975
Bestell-Nr. 705 877 9
EVP: 5,–

INHALT

Vorwort 7

1. KAPITEL

Allgemeine Hinweise zur Technik des Experimentierens 9

2. KAPITEL

Sauerstoff und Ozon

Sauerstoff 12
Darstellung von Sauerstoff 12
Nachweis von Sauerstoff 18
Verbrennungen in Sauerstoff 18
Ozon 21

3. KAPITEL

Oxydation und Verbrennung

Veränderung von Metallen beim Erhitzen an der Luft 25
Verbrennung organischer Stoffe 27
Die Rolle der Luft bei der Verbrennung 29
Zusammensetzung der Luft 32

4. KAPITEL

Einige Gesetze und Begriffe

Gesetz von der Erhaltung der Masse .. 35
Gesetz der konstanten Proportionen ... 36
Gesetz der multiplen Proportionen ... 39
Äquivalentgewichtsbestimmung 40

5. KAPITEL

Wasserstoff, Wasser und Wasserstoffperoxid

Wasserstoff 44
Darstellung von Wasserstoff 44
Nachweis von Wasserstoff 50
Versuche mit Wasserstoff 50
Wasser 54
Wasserstoffperoxid 57
Darstellung von Wasserstoffperoxid .. 57
Nachweis von Wasserstoffperoxid 58
Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel 59
Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel 61

6. KAPITEL

Chlor und seine Verbindungen

Chlor 63
Darstellung von Chlor 63
Reaktion von Chlor mit Metallen .. 66
Reaktion von Chlor mit Nichtmetallen 69
Chlorwasserstoff und Salzsäure 75
Darstellung von Chlorwasserstoff und Salzsäure 75
Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs 77
Nachweis von Salzsäure und Chloriden . 78
Versuche mit Chlorwasserstoff und Salzsäure 79
Versuche mit Chloriden 83
Unterchlorige Säure, Hypochlorite und Chlorate 84
Unterchlorige Säure 84
Hypochlorite 85
Chlorsäure und Chlorate 89

7. KAPITEL

Fluor, Brom und Jod

Fluor 93
Brom 94
Jod 98

8. KAPITEL

Schwefel und seine Verbindungen

Elementarer Schwefel 104
Schwefelwasserstoff und Sulfide 107
Darstellung und Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs 107
Sulfide 113
Kohlendisulfid 114
Schwefeldioxid und schweflige Säure ... 116
Darstellung und Eigenschaften des Schwefeldioxids 116
Schweflige Säure und Sulfite 122
Schwefeltrioxid und Schwefelsäure 123
Gewinnung von Schwefeltrioxid und Schwefelsäure 123
Nachweis und Eigenschaften der Schwefelsäure 128
Sulfate 136
Thioschwefelsäure und Thiosulfat 138

9. KAPITEL

Selen 140

10. KAPITEL

Stickstoff

Elementarer Stickstoff..... 141
Ammoniak 145
Darstellung 145
Versuche mit Ammoniak 146
Ammoniumsalze 155
Distickstoffmonoxid 158
Stickstoffmonoxid 160
Stickstoffdioxid 164
Salpetrige Säure und Nitrite 166
Salpetersäure und Nitrate..... 168
Darstellung der Salpetersäure 168
Eigenschaften und Nachweis der Salpetersäure 170
Nitrate 176

11. KAPITEL

Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut

Phosphor 178
Weißer und roter Phosphor 178
Phosphorsäure und Phosphate 186
Phosphorwasserstoff..... 190
Arsen 191
Eigenschaften und Reaktionen des Arsens 191
Nachweis des Arsens 193
Arsenige Säure und Arsensäure 194
Antimon..... 196
Eigenschaften und Reaktionen des Antimons 196
Nachweis des Antimons 196
Verbindungen des Antimons 197
Wismut 197

12. KAPITEL

Kohlenstoff und seine Verbindungen

Kohlenstoff 199
Eigenschaften des Kohlenstoffs 199
Die Flamme 201
Oxide des Kohlenstoffs 205
Vorgänge beim Verbrennen von Kohlenstoff 205
Kohlendioxid 208
Kohlenmonoxid 211
Kohlensäure und Karbonate 216
Kohlensäure 216
Karbonate 217
Technische Unterrichtsversuche mit Kohle 224

13. KAPITEL

Silizium und Bor

Silizium 230
Darstellung des Siliziums 230
Siliziumdioxid 231
Wasserglas und Kieselsäure 231
Bor 235
Darstellung und Eigenschaften der Borsäure 235
Nachweis der Borsäure 236
Borax 237

Sach- und Namenregister 241

Gegenwärtig bilden an unseren Schulen chemische Schülerversuche einen wesentlichen Bestandteil des Chemieunterrichts. Der verstärkte Einsatz von Schülerversuchen darf jedoch nicht zur Unterschätzung des Demonstrationsversuches führen, sondern ihm ist auch in Zukunft aus verschiedenen Gründen ein wichtiger Platz im Unterricht vorbehalten.

Erstens bestehen für den Einsatz von Demonstrationsversuchen didaktische Notwendigkeiten. So erfordern zum Beispiel viele Versuche erhebliches Experimentiergeschick und beträchtliche Vertrautheit in der Handhabung von Apparaten und Chemikalien, so daß sie von Schülern nur unter großen Schwierigkeiten durchgeführt werden können Wird ein solches Experiment trotzdem als Schülerversuch eingesetzt, so konzentriert sich die Aufmerksamkeit der Schüler vorwiegend auf die manuellen Tätigkeiten, die der Versuch erfordert. Die Schüler sind dann nicht mehr in der Lage, den Vorgang genau zu beobachten, der durch den Versuch veranschaulicht oder erläutert werden soll. Die unausbleibliche Folge eines solchen falschen Einsatzes von Versuchen ist ein Absinken der Schülerleistungen.

Der Einsatz von Demonstrationsversuchen ist zweitens auch dann erforderlich, wenn Versuche durchzuführen sind, die erhöhte Unfallgefahren mit sich bringen. Sie müssen auch in Zukunft vom Lehrer durchgeführt werden! Dazu gehören Versuche mit Alkalimetallen, mit größeren Mengen brennbarer Gase, mit leicht brennbaren oder selbstentzündlichen Stoffen und hochwirksamen Giften sowie Arbeiten, bei denen elektrische Spannungen über 42 V angewandt werden.

Drittens bestimmen ökonomische Gründe den Einsatz von Demonstrationsversuchen. Viele Experimente erfordern einen größeren Aufwand an teuren Chemikalien und wertvollen Geräten und werden deshalb auch in Zukunft als Demonstrationsversuche ausgeführt.

Der moderne Chemieunterricht wird in zunehmendem Maße durch das sogenannte verwebende Verfahren — den Wechsel von Demonstrations- und Schülerversuchen — gekennzeichnet. Es vereinigt die Vorzüge des Demonstrationsunterrichtes mit dem hervorragenden erzieherischen Einfluß der Schülerversuche.

In der vorliegenden Auflage wurde versucht, typische Demonstrationsversuche zu beschreiben. Die Auswahl der einzelnen Versuche hat grundlegende Veränderungen erfahren. Neu aufgenommen wurde eine Reihe sogenannter „technischer Unterrichtsversuche". Hingegen tauchen verschiedene Versuche, die in jeder Anleitung zur qualitativen Analyse zu finden sind, nicht mehr auf. Wenn auch das vorliegende Buch vorwiegend Demonstrationsversuche enthält, so wurden doch sehr viele Versuchsanordnungen weitgehend vereinfacht. Dadurch werden die Experimente nicht nur anschaulicher, sondern können auch in kürzerer Zeit durchgeführt werden. Manche Versuche sind besonders für Schülerarbeitsgemeinschaften geeignet.

Die Literaturhinweise sollen den Leser veranlassen, sich über weitere Versuche zu informieren. Sie sollen somit dazu beitragen, den Experimentalunterricht durch ständiges Studium der Fachzeitschriften weiter zu verbessern.

I. KAPITEL

Allgemeine Hinweise zur Technik des Experimentierens

Hinweise zum Aufbau von Apparaturen

Eine wichtige Voraussetzung für den Aufbau der angegebenen Versuchsanordnungen ist, daß genügend Gummistopfen vorhanden sind, die zu einem großen Teil durchbohrt werden müssen. Zu diesem Zweck wird der Messingbohrer gegebenenfalls geschärft, mit Propantriol schwach angefeuchtet und unter leichtem Druck von der kleineren Grundfläche her in den Gummistopfen hineingedreht. Man kann dabei den Gummistopfen auf eine PVC- oder Holzplatte auflegen. Man achtet darauf, daß die Bohrung senkrecht erfolgt und korrigiert gegebenenfalls. Läßt sich der Bohrer nur schwer weiterdrehen, so ist meist der Bohrkern abgerissen. Man entfernt ihn und bohrt zu Ende.
Die Bohrung soll einen wenig geringeren Durchmesser als der einzuführende Gegenstand haben. Er muß sich nach Anfeuchten mit wenig Propantriol mühelos in die Bohrung einschieben lassen.
Beim Einführen von Glasgeräten in Bohrungen von Gummistopfen schützt man beide Hände durch Umwickeln mit Tüchern, weil durch Zerbrechen des Glasrohres schwere Verletzungen eintreten können. Der Aufbau der angegebenen Versuche erfordert das Biegen, Ziehen, Schneiden und Rundschmelzen von Glasröhren.
Zweckmäßig für diese Arbeiten ist ein Gebläse mit DANIELLschem Hahn; jedoch genügt auch ein TECLUbrenner mit Schwalbenschwanzaufsatz.
Für die meisten Versuche wird Biegerohr von etwa 8 mm Außendurchmesser verwendet. Andere Weiten sind nur in besonderen Fällen erforderlich.
Der Lehrer muß darauf achten, daß nur genormte Glasgeräte beschafft und verwendet werden.[1] So sollen beispielsweise die Rohrstutzen der Waschflaschen die gleiche Höhe wie der Ansatz eines Trockenturms oder eines Gasentwicklers sowie stets den gleichen Außendurchmesser von 8 mm haben.

Reinigen von Geräten

Als Regel kann gelten: Gebrauchte Glasgefäße sind so schnell wie möglich zu reinigen. Einmal sind die Verunreinigungen dann meist noch nicht angetrocknet, und zum anderen hat man noch nicht vergessen, welche Stoffe sich in dem betreffenden Gefäß befunden haben, und kann somit die Verwendung ungeeigneter Reinigungsmittel vermeiden sowie eventuelle Sicherheitsmaßnahmen bei der Reinigung treffen. Besondere Schwierigkeiten bereitet oft das Reinigen von Apparaturen, in denen

[1] Schindehütte, G.: UBL 1931, Seite 213. Vgl. Filbry, W., und A. Hradetzky: Mathematik, Physik und Chemie in der Schule, 1954, Hefte 1 und 4. Mücke, R.: Chemie in der Schule, 1957, Heft 2, Seite 63ff. Hradetzky, A.: Chemie in der Schule, 1960, Heft 6, Seite 320ff.

giftige Gase erzeugt worden sind. Da die Gefäße zur Reinigung geöffnet werden, strömen meist größere Mengen der Gase aus. Dies kann wie folgt verhindert werden:

1. Gasentwickler von der Apparatur lösen, Tropftrichter herausnehmen und sofort eine Flüssigkeit einfüllen, die das entwickelte Gas absorbiert, aber mit keinem der Stoffe, die sich im Gasentwickler befinden, heftig reagiert! Wurde zum Beispiel Chlor hergestellt, so verwendet man verdünnte Natronlauge zur Absorption.

2. An das endständige Gerät der Apparatur eine Waschflasche mit Absorptionsmittel anschließen und mittels Gummigebläse einen Luftstrom durch die Apparatur leiten!

Beim Wegschütten von Substanzen in den Ausguß ist besonders darauf zu achten, daß die beim Versuch unverbrauchten Stoffe nicht miteinander reagieren (z. B. Kaliumpermanganat und Salzsäure). Derartige Unachtsamkeiten sind immer wieder die Ursache von Unfällen! Besondere Vorsicht ist beim Reinigen von Schwefelwasserstoffentwicklern geboten.

Hinweise zur Verhütung von Unfällen beim Experimentieren[2]

1. Die Brenner sind genügend weit von der Tischkante entfernt aufzustellen! Man verwende weichen, geschmeidigen Gasschlauch, damit der Brenner nicht vom Tisch geschleudert wird.
Werden Spiritusbrenner benutzt, so achte man auf ihre Standfestigkeit und sorge dafür, dae der Docht nicht zu locker in der Fassung sitzt. Beim Füllen des Brenners darf keine offene Flamme in der Nähe sein. Die gefüllten Spiritusbrenner entzünde man probeweise in Abwesenheit der Schüler!

2. Bei Reagenzglasversuchen muß das Glas stets so gehalten werden, daß herausspritzende Flüssigkeiten niemand gefährden. Alkalische Flüssigkeiten müssen besonders vorsichtig erhitzt werden!

3. Werden Gase durch Erhitzen von Feststoffen erzeugt und pneumatisch aufgefangen, so muß das Gasableitungsrohr beim Unterbrechen des Erhitzens sofort aus dem Sperrwasser herausgenommen werden, damit die Sperrflüssigkeit nicht zurücksteigen kann.

4. Leichtverdampfbare und leichtentzündliche Stoffe dürfen nicht in den Ausguß gegossen werden. Die Dämpfe der Substanzen breiten sich in den Abflußröhren aus und können schwere Explosionen hervorrufen!

5. Besondere Vorsicht ist beim Beseitigen von Natrium-, Kalium- oder Phosphorresten geboten! Natrium- und Kaliumreste werden in Filtrierpapier eingewickelt und unter dem Abzug oder im Freien verbrannt.
Reste von gelbem Phosphor gibt man in eine eigens dafür vorgesehene, mit Wasser gefüllte Flasche, die wie der gesamte Phosphorvorrat in einer mit Sand gefüllten, doppelt verschließbaren Stahlkasette oder in einem in die Wand eingebauten Stahlfach aufbewahrt wird. Zu gegebener Zeit werden die Phosphorreste im Freien oder in einem Ofen verbrannt.

[2] Ziemann, I.: Chemie in der Schule, 1956, Heft 2, Seite 49. Hradetzky, A.: Chemie in der Schule, 1957, Heft 1, Seite 17ff.

6. Reste von Kalziumkarbid vernichtet man prinzipiell nach dem Unterricht im Freien mit Wasser!
7. Beim Arbeiten mit brennbaren oder giftigen Gasen muß besonders auf dichten Verschluß der Apparaturen geachtet werden.
Man verwende stets Gleichdruckgasentwickler, da sonst das Gas — insbesondere, wenn es mehrere Waschflaschen passieren muß — beim Einfließenlassen von Säuren durch den geöffneten Hahn des Tropftrichters ausströmt.
8. Werden brennbare Gase erzeugt, so müssen offene Flammen mindestens zwei Meter von der Mündung des Gasableitungsrohres entfernt sein.
Besondere Vorsicht ist beim Arbeiten mit Äthin geboten!
9. Bei Reaktionen von Gasen mit festen Stoffen sind Verbrennungsrohre, Trockenröhren usw. so zu füllen, daß über der Füllung noch ein kleiner Kanal zum Durchströmen des Gases frei bleibt. Durch den sonst entstehenden Überdruck werden Teile der Apparatur herausgerissen. Die umherspritzenden Chemikalien können schwere Unfälle verursachen. Günstig ist in solchen Fällen der Einbau von Sicherheitsventilen.[1]
Stets ist darauf zu achten, daß Waschflaschen richtig an die Apparaturen angeschlossen sind. Durch Verwendung geeigneter Waschflaschen muß verhindert werden, daß die Waschflüssigkeit zurücksteigt, in andere Behälter gelangt und mit den darin befindlichen Substanzen reagiert.
Besondere Vorsicht ist beim Trocknen von Chlor, das aus Kaliumpermanganat und Salzsäure erzeugt wird, mit Schwefelsäure geboten!
10. Man verwende Sperrwasser in pneumatischen Wannen stets nur einmal. Wird zum Beispiel über dem gleichen Sperrwasser zuerst Äthin, in einer weiteren Stunde Sauerstoff aufgefangen, so reißt der Sauerstoff im Sperrwasser gelöstes Äthin mit, und bei der Spanprobe erfolgt eine äußerst heftige Explosion!
11. Chemikalienflaschen sind sofort nach Entnahme der Substanzen zu verschließen!
12. Für Papier und zerbrochenes Glas sind getrennte Abfallbehälter zu verwenden!
13. Vorsicht ist bei Geruchs- und Geschmacksproben geboten; bei Geruchsproben fächele man sich die Dämpfe mit der Hand zu!
14. Gesundheitsgefährdende Flüssigkeiten (konzentrierte Salpetersäure, Benzol o. ä.) werden in Sicherheitspipetten, beispielsweise Fortunapipetten, abgemessen.
15. Versuche, bei denen ein Überdruck oder Unterdruck auftritt (z. B. der Springbrunnenversuch), sind immer mit der Gefahr einer Explosion oder Implosion verbunden. Man verwende deshalb stets Schutzscheibe und Schutzbrille und gebrauche Rundkolben oder dickwandige Gefäße.

Als Grundregel für ein unfallfreies Arbeiten kann gelten:

Überprüfe jeden Versuch bei der Vorbereitung gründlich auf mögliche Unfallgefahren; führe ihn zur Probe in Abwesenheit der Schüler mit den gleichen Geräten und Chemikalien durch, die auch bei der Demonstration verwendet werden und arbeite bei der Vorführung des Versuches mit größter Umsicht!

Die Vorschriften und Gesetze für ein unfallfreies Arbeiten wurden zusammengefaßt in der Richtlinie für den Arbeits- und Brandschutz im naturwissenschaftlichen Unterricht und in der außerunterrichtlichen Arbeit auf dem Gebiet der Naturwissenschaften vom 25. Mai 1967.

[1]Fischer, K.: Chemie in der Schule, 1957, Heft 6, Seite 279.

2. KAPITEL

Sauerstoff und Ozon

Sauerstoff

Darstellung von Sauerstoff

1 Darstellung von Sauerstoff durch Zersetzen von Quecksilberoxid

Schwerschmelzbares (möglichst gewinkeltes) Reagenzglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, großes Reagenzglas mit Deckplatte, pneumatische Wanne, Glaswolle
Quecksilberoxid

Durchführung: Man füllt in ein schwerschmelzbares, möglichst gewinkeltes Reagenzglas eine Spatelspitze Quecksilberoxid und spannt das Glas schwach geneigt an ein Stativ (Abb. 1). Ehe der Stopfen aufgesetzt wird, schiebt man noch einen Bausch Glaswolle in das Reagenzglas bis kurz unter die Mündung, der Quecksilbertröpfchen zurückhalten soll. Nun wird das Quecksilberoxid erhitzt. Der entstehende Sauerstoff wird pneumatisch in einem großen Reagenzglas aufgefangen und mit einem glimmenden Span nachgewiesen.

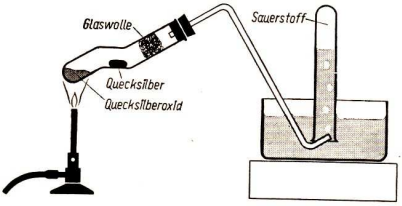


Abb. 1 Zersetzen von Quecksilberoxid

Ergebnis: Beim Erhitzen auf 400 bis 450 °C wird Quecksilberoxid in die Elemente zerlegt. Die Quecksilberdämpfe kondensieren an den kälteren Teilen des Reagenzglases.

Erläuterung:

$$2\,HgO \xrightarrow{400\text{ bis }450\,^\circ C} 2\,Hg + O_2\uparrow.$$

Die Oxide der Edelmetalle lassen sich leicht spalten, Silberoxid Ag_2O beispielsweise bereits bei 160 °C. Die Zersetzungstemperaturen der Oxide unedler Metalle sind meist so hoch, daß sie sich mit den üblichen Hilfsmitteln des Laboratoriums nicht erreichen lassen.

Gefahrenhinweis: Quecksilberdämpfe sind giftig[1]. Schon geringe Mengen an Queck-

[1] Vgl. Ziemann, I.: Chemie in der Schule, 1956, Heft 2, Seite 53ff., Hradetzky, A.: Chemie in der Schule, 1957, Heft 1, Seite 20ff.

silber sättigen die Luft des Raumes bereits nach kurzer Zeit mit Quecksilberdampf. Längeres Einatmen der Dämpfe führt zu chronischen Quecksilbervergiftungen. Es müssen deshalb die für alle Arbeiten mit Quecksilber geltenden Vorsichtsmaßregeln beachtet werden:

1. Versuch auf einem Quecksilberbrett durchführen!
2. Auf den Experimentiertisch gelangtes Quecksilber mit einer Quecksilberzange aufsammeln!
3. Quecksilber in Fußbodenritzen mit Schwefelpulver überstreuen!
4. Nach Beendigung des Versuches das Gasableitungsrohr sofort aus der pneumatischen Wanne nehmen, damit das Wasser nicht zurücksteigt und das Reagenzglas zerspringt!
5. Quecksilber und Quecksilberverbindungen nicht in den Ausguß werfen! Quecksilber sammelt sich im Siphon oder zerstört die Bleirohre. Reagenzglas durch Einlegen in konzentrierte Salpetersäure reinigen!

Erweiterung des Versuches: Die Reduktion des Quecksilberoxids kann in der gleichen Apparatur auch quantitativ durchgeführt werden. Man wägt das Reagenzglas nur mit der Glaswolle, füllt etwa 3 g Quecksilberoxid ein und wägt erneut. Dann wird erhitzt, bis sämtliches Quecksilberoxid in elementares Quecksilber übergegangen ist; man stellt nach dem Abkühlen die Masse des entstandenen Quecksilbers fest.

Ergebnis: 2,7 g Quecksilberoxid geben 0,2 g Sauerstoff ab. Meist wird dieser Wert nicht ganz erreicht, weil das Quecksilberoxid verunreinigt ist und außerdem eine geringfügige Oxydation des entstandenen Quecksilbers eintritt.

Darstellung von Sauerstoff aus Nitraten 2

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Kaliumnitrat oder Natriumnitrat, Holzspan

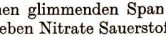
Durchführung: Kalium- oder Natriumnitrat wird im Reagenzglas erhitzt und der entstehende Sauerstoff durch einen glimmenden Span nachgewiesen.

Ergebnis: Bei starkem Erhitzen geben Nitrate Sauerstoff ab.

Erläuterung:

$$2\,KNO_3 \rightarrow 2\,KNO_2 + O_2\uparrow .$$

Bei sehr starkem Erhitzen zerfällt auch das Nitrit:



$$4\,KNO_2 \rightarrow 2\,K_2O + 2\,N_2 + 3\,O_2\uparrow .$$

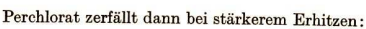
Darstellung von Sauerstoff in kleinen Mengen aus Kaliumchlorat 3

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Kaliumchlorat (pulv.), Holzspan

Durchführung: In ein Reagenzglas wird etwa 1 g pulverisiertes Kaliumchlorat $KClO_3$ gegeben, das Glas mit einem Reagenzglashalter gefaßt und schwach erwärmt. Der entstehende Sauerstoff wird durch einen glimmenden Span nachgewiesen.

Ergebnis: Das Salz schmilzt. Nach einigen Minuten beginnt die Gasentwicklung. Mit dem Aufhören der Gasentwicklung erstarrt die Masse zu einem festen, porösen Rückstand.

Erläuterung: Zunächst disproportioniert das Chlorat in eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere (in diesem Falle sauerstofffreie) Verbindung:



$$4\,KClO_3 \rightarrow 3\,KClO_4 + KCl.$$

Das gebildete Perchlorat zerfällt dann bei stärkerem Erhitzen:

$$KClO_4 \rightarrow KCl + 2\,O_2\uparrow$$

Gefahrenhinweis: Beim Erhitzen von Kaliumchlorat tritt mitunter eine sehr starke Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit ein; damit entsteht Explosionsgefahr. Größere Mengen Kaliumchlorat dürfen deshalb nie ohne einen Katalysator erhitzt werden (vgl. Versuch 4).
Kaliumchlorat darf man nur in sehr kleinen Mengen im sorgfältig gereinigten Mörser pulverisieren, da Verunreinigungen zu explosivem Zerfall führen können.

4 Beschleunigung der Reaktion durch Katalysatoren

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Kaliumchlorat (pulv.), Braunstein (pulv.)

Durchführung: Ein Gemenge von pulverisiertem Kaliumchlorat $KClO_3$ und Braunstein MnO_2 im Massenverhältnis 10:1 wird im Reagenzglas erhitzt.
Ergebnis: Die Sauerstoffentwicklung tritt schon bei 150 °C ein, ohne daß es zu der bei Versuch 3 erwähnten Disproportionierung kommt.
Erläuterung:

$$2\,KClO_3 \xrightarrow{150\,°C} 2\,KCl + 3\,O_2\uparrow.$$

Die Zerfallstemperatur wird durch die Katalysatorenwirkung um etwa 350 °C erniedrigt.

5 Nachweis der Katalysatorenwirkung

Reagenzglas, Stativ,
Brenner
Kaliumchlorat (pulv.),
Braunstein (pulv.), Holzspan

Durchführung: Etwa 1 g pulverisiertes Kaliumchlorat wird in einem Reagenzglas, das senkrecht an einem Stativ eingespannt ist, von der Seite her zum Schmelzen (370 °C) erhitzt (Abb. 2a). Nunmehr wird der Brenner entfernt und ein glimmender Span bis auf einen Abstand von 1 bis 2 cm an den Schmelzfluß herangebracht.

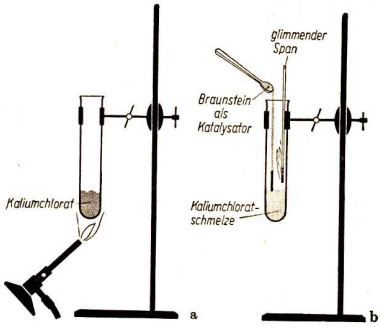


Abb. 2 Nachweis der Katalysatorwirkuug

Ergebnis: Der glimmende Span entzündet sich nicht, da noch kein Sauerstoff entwickelt wurde.
Weiterführung: Der glimmende Span bleibt an seiner Stelle, während eine Spatelspitze Braunsteinpulver auf die noch heiße Schmelze gestreut wird (Abb. 2b).
Ergebnis: Sofort findet eine lebhafte Sauerstoffentwicklung statt; der glimmende Span entzündet sich. Die gleiche katalytische Wirkung zeigt sich beim Einstreuen von feinpulverisiertem Rost.
Erläuterung: Obwohl die Schmelze nicht weiter erhitzt wurde und sich bereits etwas abkühlte, beginnt plötzlich die intensive Sauerstoffentwicklung. Sie beweist die reaktionsbeschleunigende Wirkung des angewendeten Katalysators.
Gefahrenhinweis: Keinesfalls dürfen organische Stoffe (Zucker) als Katalysator verwendet werden!

Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat — quantitativer Versuch 6

Schwerschmelzbares Reagenzglas, durchbohrter Gummistopfen (mittlerer Durchmesser 16 mm), Gasableitungsrohr, Gummischlauch (etwa 20 cm lang), Gasmeßglocke, Glaswanne (500ml), Brenner, Stativ, Waage
Kaliumchlorat (pulv.), Braunstein (pulv.)

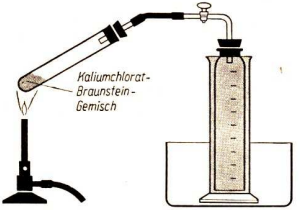


Abb. 3 Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat, quantitativ

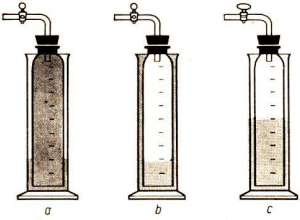


Abb. 4 Gasmeßglocke. a) Saugstellung, b) Druckstellung, c) Ablesestellung

Vorbereitende Arbeiten: Die Gasmeßglocke wird auf Dichtigkeit geprüft. Dazu wird das Gerät in Saugstellung gebracht (Abb. 4a). Bleibt die Höhe des Wasserstandes in der Glocke konstant, so ist das Gerät dicht.
Durchführung: 1 g Kaliumchlorat $KClO_3$ wird auf 0,1 g genau abgewogen und mit etwa 0,5 g Braunsteinpulver MnO_2 vermischt. Das Gemisch füllt man in ein trockenes, schwerschmelzbares Reagenzglas, das an einem Stativ eingespannt und mit einem Stopfen verschlossen wird, durch dessen Bohrung ein Glasrohr geführt ist. Dieses verbindet man durch ein etwa 20 cm langes Schlauchstück mit einer Gasmeßglocke (Abb. 3). Die Glocke befindet sich in Ablesestellung, der Wasserstand ist auf den Nullpunkt eingeregelt. Man öffnet den Hahn und erhitzt das Kaliumchlorat-Braunstein-Gemisch so lange, bis es völlig zersetzt ist und sich der Wasserstand in der Gasmeßglocke nicht mehr ändert. Nun läßt man bei geöffnetem Hahn abkühlen, bis keine Niveauänderung mehr eintritt. Danach wird der Hahn geschlossen, die Glocke in Ablesestellung (Abb. 4c) gebracht und das Volumen des entstandenen Sauerstoffs abgelesen.

Beispiel für die Berechnung: Bei 24 °C und einem Luftdruck von 734 Torr sind 310 ml Sauerstoff entstanden. Die Reduktion dieses Volumens auf den Normzustand kann mit Hilfe des BOYLE-GAY-LUSSACschen Gesetzes erfolgen:

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + \frac{t}{273}} \cdot \frac{P_t}{P_0}$$

und ergibt

$$\frac{310 \cdot 273 \cdot 734}{297 \cdot 760} = 275$$

Die aufgefangene Sauerstoffmenge entspricht etwa 275 ml bei 0 °C und 760 Torr. Nach der Reaktionsgleichung:

$$\begin{array}{ll} 2\,KClO_3 \rightarrow & 2\,KCl + 3\,O_2\uparrow \\ 245\,g & \qquad\qquad 67{,}2\,l \end{array}$$

müßten aus 1 g Salz theoretisch $\frac{67{,}2}{245}\,l \approx 274$ ml Sauerstoff entstehen.

Die Berechnung wird mit dem Molvolumen durchgeführt. Ein Mol eines idealen Gases nimmt bei 0 °C und 760 Torr einen Raum von 22,4 l ein.

7 Sauerstoffdarstellung durch katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mittels Braunstein

Erlenmeyerkolben (250 ml), Tropftrichter, doppelt durchbohrter Gummistopfen, rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr
Wasserstoffperoxidlösung (3- bis 7%ig), Braunstein (pulv.)

Durchführung: In einen Erlenmeyerkolben werden 2 bis 3 Spatelspitzen Braunstein gegeben. Der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen, in dem ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr stecken. Der Tropftrichter wird mit 3- bis 7%iger Wasserstoffperoxidlösung gefüllt, die man dann auf den Braunstein tropfen läßt.
Ergebnis: Es entwickelt sich Sauerstoff.
Bemerkung: Der Versuch kann auch in einem weiten Reagenzglas mit seitlichem Ansatz durchgeführt werden. Man muß dann aber öfters schütteln, da sich der Braunstein auf dem Boden des Glases absetzt und von der verbrauchten Flüssigkeit überschichtet wird, weshalb die frisch zutropfende Wasserstoffperoxidlösung nicht mehr reagiert.

8 Sauerstoffdarstellung aus Kaliumpermanganat

Schwerschmelzbares Reagenzglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, pneumatische Wanne, Standzylinder, Stativmaterial
Kaliumpermanganat

Durchführung: Man erhitzt Kaliumpermanganat $KMnO_4$ in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas. Den gebildeten Sauerstoff fängt man pneumatisch auf.

Erläuterung:

$$4\,KMnO_4 \xrightarrow{200\,°C} 4\,MnO_2 + 2\,K_2O + 3\,O_2\uparrow$$

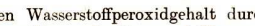
10 g Kaliumpermanganat ergeben beim Erhitzen etwa 1 Liter Sauerstoff.

Bemerkung: Häufig wird beim Erhitzen unter Knistern etwas Permanganatstaub mitgerissen, der sich an den Wänden des Reagenzglases und der Glasröhren festsetzt und das Sperrwasser schwach rötlich färbt.
Nach dem Versuch werden Geräte und Schläuche mit Wasser ausgespült. Den bei der Reaktion entstandenen Braunstein löst man am besten in etwas mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure angesäuerter Natriumthiosulfat- (Fixiersalz-) oder Natriumhydrogensulfitlösung.

Darstellung von Sauerstoff aus Wasserstoffperoxid **9**

Kolben
Schwefelsäure (verd.), Wasserstoffperoxidlösung, Kaliumpermanganatlösung (konz.)

Durchführung: Man läßt in eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Wasserstoffperoxid eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat $KMnO_4$ einfließen[1].
Ergebnis: Sofort beginnt eine Sauerstoffentwicklung. Die tiefe Farbe der Permanganatlösung weicht einem sehr schwachen Violettrosa.
Erläuterung: Das Permanganation ist ein sehr starkes Oxydationsmittel, das in saurer Lösung von Wasserstoffperoxid zum schwach rosa gefärbten Mangan(II)-ion reduziert wird.



$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O\uparrow$$

Man kann daher den Wasserstoffperoxidgehalt durch Titration mit einer „eingestellten" Permanganatlösung bestimmen („Manganometrie"). Gesamtgleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Sauerstoffdarstellung in einem regulierbaren Gasstrom durch katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid an Blei **10**

Standzylinder, Reagenzglas mit durchstoßenem Boden (lichte Weite 26 mm), eingekerbter Gummistopfen mit weiter Bohrung, Gummistopfen mit Hahnrohr, Glaswolle
Wasserstoffperoxidlösung (10%ig), Blei

Abb. 5 Sauerstoffdarstellung durch katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid an Blei

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt sich Bleiplättchen her, indem man Blei in einem Löffel schmilzt und auf eine poröse Platte mit rauher Oberfläche tropfen läßt (Schamottestein). Je größer die Oberfläche der Bleiplättchen ist, desto besser verläuft der Versuch.
Durchführung: Ein Reagenzglas von 26 mm lichter Weite mit durchstoßenem Boden wird in einen eingekerbten Stopfen eingepaßt, mit dem ein weiter Standzylinder verschlossen ist. Der Boden des Glases ist mit einem Bausch Glaswolle bedeckt, auf den man 3 cm hoch Bleiplättchen schichtet (Abb. 5). Man ver-

[1] Ein Apparat zur kontinuierlichen Entwicklung von Sauerstoff aus Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxid wird beschrieben in: Beilage zur Zeitschrift Chemische Technik, 1959, Heft 11.

schließt das Reagenzglas durch einen Stopfen mit Hahnrohr und füllt in den Standzylinder 10%ige Wasserstoffperoxidlösung[1].
Durch Öffnen des Hahnes gelangt die Wasserstoffperoxidlösung zum Blei, und die Sauerstoffentwicklung setzt ein. Schließt man den Hahn, so drängt der entstehende Sauerstoff die Lösung aus dem Reagenzglas zurück in den Standzylinder, und die Reaktion kommt zum Stillstand (Prinzip des KIPPschen Apparates, vgl. Versuch 52)[2].
Bemerkung: Die Sauerstoffentwicklung verläuft nicht so rasch wie bei der Anwendung von Braunstein. Möglichst viele und sehr dünne Bleiplättchen beschleunigen die Reaktion. Das Blei muß von Zeit zu Zeit umgeschmolzen werden.

Nachweis von Sauerstoff

11 Erkennung des Sauerstoffs

Wichtige, leicht durchführbare Nachweisreaktion

Sauerstoffentwickler, Reagenzglas
Holzspan

Durchführung: Man führt in ein mit Sauerstoff gefülltes Reagenzglas einen glimmenden Holzspan ein.
Ergebnis: Der glimmende Span flammt hell auf.
Erläuterung: Sauerstoff unterhält die Verbrennung. Luft enthält 21 Vol.-% Sauerstoff. Ist der Sauerstoffgehalt geringer als 16%, so erlischt der glimmende Holzspan, ist er größer als 28%, so flammt der Span hell auf.

Verbrennungen in Sauerstoff

12 Verbrennungen in Sauerstoff (Reagenzglasversuche)

Die Versuche demonstrieren die verbrennungsfördernde Wirkung des Sauerstoffs

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Kaliumchlorat (pulv.), Holzkohle, Braunkohle, Holz, Schwefel

Durchführung: Man spannt ein Reagenzglas in einen Reagenzglashalter und bringt in ihm wenig Kaliumchlorat (nicht mehr als 1 g) zum Schmelzen. Auf die wasserhelle Schmelze wirft man vorsichtig entweder

a) ein Stückchen Holzkohle,
b) ein Stückchen Braunkohle,
c) ein Stückchen Holz oder
d) ein Stückchen Schwefel.

[1] Betreffs der Erzeugung von Sauerstoff durch Zersetzung von Wasserstoffperoxid an Nickel vgl. Lux, H.: Anorganisch-chemische Experimentierkunst, Leipzig 1958.
[2] Das Prinzip dieses Gasentwicklers ist beschrieben von Boronick, F.: Chemie in der Schule, 1957, Heft 11, Seite 524 und Hofmann, F.: Chemie in der Schule, 1958, Heft 12, Seite 570.

Ergebnis: Die eingeworfenen Stoffe brennen sofort intensiv unter hellen Flammenerscheinungen. Die Holzkohle springt zischend auf der Oberfläche der Schmelze hin und her und kann explosionsartig aus dem Glas geschleudert werden.
Gefahrenhinweis: Man arbeite nur mit kleinen Mengen und verwende eine feuerfeste Unterlage! Die Reagenzglasmündung darf nicht auf Personen gerichtet werden! Keinesfalls verwende man Holzkohle- oder Schwefelpulver, da dann meterlange Stichflammen aus der Glasmündung hervorschießen, während das Glas schmilzt und der Schmelzfluß herabtropft.

!

Verbrennung von Schwefel, Eisen und Kohlenstoff in reinem Sauerstoff 13

Sauerstoffentwickler, 3 Stehkolben (500 ml), Brenner, Stativmaterial, 6 Gummistopfen, Verbrennungslöffel, Blumendraht, dicker Eisendraht
Magnesiumband, Schwefelpulver, Holzkohle (Zeichenkohle), Uhrfeder oder Stahlwolle, Schreibfeder oder Eisendrehspäne, Sand

Vorbereitende Arbeiten:
a) Man kürzt den Stiel eines Verbrennungslöffels und befestigt ihn an einem Gummistopfen, mit dem ein Stehkolben verschlossen wird. Der Verbrennungslöffel soll sich etwa 3 cm über dem Boden des Kolbens befinden.
b) Man umwindet ein etwa 4 cm langes Stück Holzkohle (Zeichenkohle) zur Hälfte mit Blumendraht und steckt das andere Ende des Drahtes in einen Gummistopfen (Abb. 6).
c) Man befestigt an einem gebogenen Eisendraht einen Bausch Stahlwolle oder ähnliches und steckt das andere Ende des Drahtes in einen Gummistopfen.

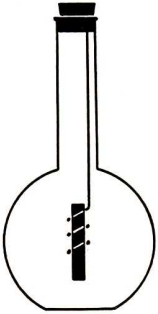


Abb. 6 Verbrennung von Holzkohle in reinem Sauerstoff

Durchführung: Die drei Kolben werden durch Luftverdrängung mit Sauerstoff gefüllt und mit Gummistopfen verschlossen.
a) Man entzündet auf dem Verbrennungslöffel wenig Schwefelpulver, senkt den Löffel in einen mit Sauerstoff gefüllten Kolben und verschließt mit dem Stopfen.
b) Die Zeichenkohle wird an einer Stelle bis zur Rotglut erhitzt und in den mit Sauerstoff gefüllten Kolben eingebracht.
c) Mit der Stahlwolle verfährt man wie unter b) angegeben. Die Verbrennung leitet man am besten durch Entzünden eines Stückes Magnesiumband ein, das man an der Stahlwolle befestigt. Der Boden des Kolbens wird etwa 2 cm hoch mit Sand bedeckt, um ein Platzen durch das herabtropfende weißglühende Eisen zu vermeiden.
Ergebnis:
a) Der Schwefel verbrennt mit einer kräftigen, veilchenblauen Flamme zu Schwefeldioxid. Meist entsteht gleichzeitig noch Schwefeltrioxid.
b) Die Holzkohle verbrennt mit grellweißer Flamme zu Kohlendioxid.
c) Das Eisen verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen. Das Verbrennungsprodukt besteht vorwiegend aus dunklem Eisen(II, III)-oxid; es enthält auch Eisen(III)-oxid, Eisen(II)-oxid und Eisen. Mitunter tropft weißglühendes, geschmolzenes

Eisen auf den Sand. Der mit Eisen(II, III)-oxid überzogene Kolben wird mit Salzsäure gereinigt und mit Wasser nachgespült.
Erweiterung: Die gasförmigen Verbrennungsprodukte des Schwefels und des Kohlenstoffs können durch Ausschwenken der Kolben mit wenig Wasser gelöst und die entstandenen Säuren mit Indikatoren nachgewiesen werden.

14 Verbrennung von Metallen in Sauerstoff

Reagenzgläser, Brenner, Reagenzglashalter
Zinkpulver, Bleispäne, Kupferspäne, Zinnspäne, Watte

Durchführung: Man füllt Reagenzgläser mit Sauerstoff, trägt dann eine kleine Spatelspitze

a) Zinkpulver
b) Bleispäne
c) Kupferspäne
d) Zinnspäne

ein, verschließt die Gläser locker mit einem Wattebausch und erhitzt sie mit dem Brenner.
Ergebnis: Die Metalle verbrennen unter lebhaften Feuererscheinungen zu Oxiden.

15 Arbeiten mit dem Knallgasgebläse

Daniellscher Hahn, Sauerstoffflasche, Asbestplatte, Tiegelzange, Schüssel
Eisendraht (Durchmesser 1 bis 3 mm), Stahldraht (Durchmesser 1 bis 3 mm), Kupferdraht (Durchmesser 1 bis 3 mm), Messingdraht (Durchmesser 1 bis 3 mm), Gußeisenstab (Durchmesser 10 mm), Kupferblech, Glasstab

Durchführung: Der DANIELLsche Hahn (Abb. 7 und 8) wird zunächst mit der Mündung schräg nach oben gestellt und das Brenngas entzündet. Hierbei erhält man eine

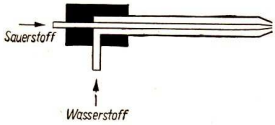


Abb. 7 DANIELLscher Hahn (schematische Darstellung)

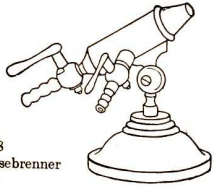


Abb. 8 Gebläsebrenner

leuchtende Flamme. Durch langsames Öffnen des Sauerstoffhahnes bläst man dann Sauerstoff ein. Nun senkt man den Brenner, verstärkt die Sauerstoffzufuhr und drosselt den Gasstrom; es entsteht dabei eine 20 bis 30 cm lange, nichtleuchtende Stichflamme. Man bringt in die Stichflamme mit der Tiegelzange

a) Metalldrähte aus Eisen, Stahl, Kupfer und Messing,
b) Gußeisenstäbe bis 1 cm Durchmesser,
c) Kupferblech,
d) massive Glasstäbe. (Feuerfeste Unterlage!)

Ergebnis: Die Metalldrähte schmelzen in der Flamme, wobei Eisen und Stahl unter lebhaftem Funkensprühen verbrennen. Kupferblech läßt sich mit der Stichflamme leicht durchbohren. Massive Glasstäbe schmelzen zu Tränen, die man in ein daruntergehaltenes Gefäß mit Wasser tropfen läßt.

Ozon

Darstellung und Eigenschaften von Ozon

Ozon entsteht bei der langsamen Oxydation des Phosphors 16

Stehkolben (1 l), Tiegelzange, Wattebausch
Weißer Phosphor (Stangen), Kaliumjodidstärkepapier

Durchführung: Man bringt einige Stangen weißen Phosphor mit der Tiegelzange in einen Stehkolben und übergießt sie mit Wasser von 16 bis 20 °C, bis sie halb bedeckt sind. Der Kolben wird lose mit einem Wattebausch verschlossen und bleibt etwa 12 Stunden stehen.
Ergebnis: Im Kolben hat sich Ozon gebildet, das durch seinen stechenden Geruch wahrnehmbar ist und durch Blaufärbung von feuchtem Kaliumjodidstärkepapier nachgewiesen werden kann.
Erläuterung: Durch mäßige Wärme wird die Ozonbildung begünstigt; bei höherer Temperatur überwiegt die Zerfallsgeschwindigkeit. In der Nähe eines warmen Ofens wird die Reaktion derart beschleunigt, daß sich bereits nach einer halben Stunde Ozon nachweisen läßt. Ozon hat einen charakteristischen scharfen Geruch und reizt die Atmungsorgane.
Bemerkung: Verschließt man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr, so kann man mittels Lötrohrgebläse (vgl. Versuch 30) Ozon aus dem Kolben drücken und damit die Reaktionen durchführen (vgl. Versuch 20).

Ozonbildung durch Zersetzen von Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure 17

Abdampfschale (flache Form), Reibschale, Pistill, Glasstab, Brenner, Schutzscheibe, Schutzbrille, Schutzhandschuhe
Schwefelsäure (konz.), Kaliumpermanganat (pulv.), Watte, Terpentinöl (bzw. Äthanol oder Diäthyläther), Kaliumjodidstärkepapier

Durchführung: 1 bis 2 ml konzentrierte Schwefelsäure werden mit höchstens 0,5 g feinstgepulvertem Kaliumpermanganat überstreut. Das entstehende Gas prüft man mit feuchtem Kaliumjodidstärkepapier. Außerdem wird ein langer Glasstab an einem Ende mit Watte umwickelt. Sie wird mit Terpentinöl, Äthanol oder wenig

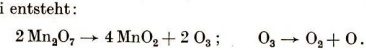
Diäthyläther getränkt und vorsichtig in das Permanganat-Schwefelsäure-Gemisch getaucht.
Ergebnis: Kaliumpermanganat und Schwefelsäure reagieren heftig unter Bildung von Ozon, das das Kaliumjodidstärkepapier bläut. Der mit Terpentinöl, Äthanol oder Diäthyläther getränkte Wattebausch entzündet sich beim Eintauchen in das Reaktionsgemisch.
Erläuterung:

$$2\,KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O\,.$$

Das Mangan(VII)-oxid zerfällt:

$$2\,Mn_2O_7 \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2\uparrow$$

Bei diesem Zerfall bildet sich auch Ozon, das sich rasch zersetzt, wobei Sauerstoff in statu nascendi entsteht:



$$2\,Mn_2O_7 \rightarrow 4\,MnO_2 + 2\,O_3\,; \qquad O_3 \rightarrow O_2 + O\,.$$

Gefahrenhinweis: Versuch nur hinter einer Schutzscheibe und unter Verwendung von Schutzbrille und Schutzhandschuhen durchführen! Es treten leicht Explosionen auf. Niemals Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure übergießen, da hierbei immer Explosionen erfolgen!

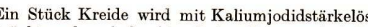
18 Bildung von Ozon durch elektrische Entladungen

Reagenzglashalter, Funkeninduktor
Kreide, Kaliumjodidstärkelösung

Durchführung: Ein Stück Kreide wird mit Kaliumjodidstärkelösung (Herstellung: Versuch 164) getränkt und noch feucht mit dem Reagenzglashalter in die Funkenstrecke eines kleinen Induktors gehalten.
Ergebnis: Die Funkendurchschlagstelle ist durch einen blauen Fleck markiert.
Erläuterung: Die Funken schlagen durch die feuchte Kreide. Sauerstoffmoleküle werden in der Funkenstrecke durch Zufuhr elektrischer Energie gespalten:

$$\tfrac{1}{2}\,O_2 \rightleftarrows O\,; \qquad Q = +58{,}6\,\text{kcal}\,.$$

Durch Vereinigung des atomaren mit dem molekularen Sauerstoff entsteht in geringen Mengen Ozon:



$$O + O_2 \rightleftarrows O_3\,; \qquad Q = -24{,}7\,\text{kcal}\,.$$

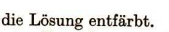
19 Darstellung von Ozon aus Sauerstoff durch dunkle elektrische Entladung

Ozonentwickler, Sauerstoffentwickler, Waschflasche, Standzylinder, Stativmaterial, Funkeninduktor, Stromzuleitungsdrähte, Korkstopfen
Schwefelsäure, Wasser

Vorbereitende Arbeiten: Man läßt vom Glasbläser einen Ozonentwickler anfertigen, der aus zwei ineinandergestellten Reagenzgläsern besteht. Beide Reagenzgläser sind am oberen Teil miteinander verbunden. In den Boden des weiten Reagenzglases

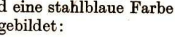
Ergebnis:

a) Eine Prüfung der Lösung mit Lackmuspapier ergibt, daß die Lösung basisch reagiert:



$$O_3 + 2\,KJ + H_2O \rightarrow O_2 + 2\,KOH + J_2.$$

b) Nach einiger Zeit wird die Lösung entfärbt.
c) Die Lösung färbt sich unter Entstehung von Isatin gelb.
d) Ozon oxydiert das schwarze Bleisulfid zu weißem Bleisulfat.
e) Beim Abkühlen zeigen sich nach wenigen Sekunden schwarze Flecke, die allmählich größer werden und eine stahlblaue Farbe annehmen.
Es hat sich Silberperoxid gebildet:



$$2\,Ag + 2\,O_3 \rightarrow Ag_2O_2 + 2\,O_2.$$

Bemerkungen:

a) Die Abscheidung von Jod bei gleichzeitigem Auftreten einer alkalischen Reaktion ist spezifisch für Ozon (vgl. Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Kaliumjodidlösung — Versuch 73). Um die Jodabscheidung besser zu erkennen, kann Stärkelösung zugesetzt werden.
Die Reaktion von Ozon mit Kaliumjodidstärkepapier ist in Versuch 16 beschrieben.
b) Das Reaktionsoptimum liegt bei 240 °C.

3. KAPITEL

Oxydation und Verbrennung

Veränderung von Metallen beim Erhitzen an der Luft

Glühen von Edelmetallen 21

a) *Brenner, Tiegelzange*
Platindraht (Silberdraht oder -blech)

b) *Brenner, Stativ, Verbrennungsrohr*
Echtes Blattgold

Durchführung a: Man hält einen Platindraht in die Brennerflamme.
Durchführung b: Man spannt ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr waagerecht an ein Stativ und erhitzt echtes Blattgold im Rohr.
Ergebnis a und b: Die Edelmetalle werden auch in glühendem Zustand nicht oxydiert.
Bemerkung: Der Versuch läßt sich auch mit einem Silberdraht oder -blech durchführen, falls das verwendete Stadtgas keinen Schwefelwasserstoff enthält; anderenfalls bildet sich schwarzes Silbersulfid Ag_2S. Weiterhin ist zu beachten, daß Silber in der entleuchteten Brennerflamme schmilzt.

Glühen von Kupferblech 22

Brenner, Tiegelzange
Kupferschablone

Durchführung: Eine dünne Kupferschablone wird mit der Tiegelzange in die Brennerflamme gehalten.
Ergebnis: Auf der der Flamme abgekehrten Seite entsteht eine buntschillernde Haut (Bildung von Anlaßfarben). Bei weiterem Erhitzen glüht das Blech. Nach dem Erkalten zeigt sich an Stelle der dünnen Haut eine schwarze Kruste, die sich leicht abklopfen läßt. Es tritt aber nicht das hellrote, blanke Kupfer, sondern eine purpurmatte rote, Stelle zu Tage. Bei länger anhaltendem Glühen brennt das Kupferblech durch. Es bildet sich sprödes, schwarzes Kupfer(II)-oxid.
Erläuterung:

$$2\,Cu + O_2 \rightarrow 2\,CuO\,.$$

Erwärmen, Glühen und Verbrennen von Eisen 23

a) *Brenner, Dreifuß, Asbestpappe*
Stahlblech

b) *Brenner, Tiegelzange*
Eisenblech

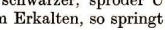
c) *Brenner*
Eisenpulver

Durchführung a (Bildung der Anlaßfarben): Ein blankes Stahlblech wird auf ein Stück Asbestpappe gelegt und diese über der Brennerflamme vorsichtig erwärmt.
Ergebnis: Die Anlaßfarben treten einzeln nacheinander auf der gesamten Oberfläche des Bleches auf.

Hält man hingegen das Blech direkt in die Flamme, so wiederholen sich nach dem Erkalten mehrmals die Anlaßfarben in schmalen Zonen nebeneinander.
Erläuterung (Anlaßfarben):

200 bis 215 °C	weißgelb
225 °C	hellgelb
230 °C	gelb
240 °C	dunkelgelb
250 bis 260 °C	braun
275 °C	rot
290 °C	violett
300 °C	dunkelblau
310 °C	kornblumenblau
315 bis 330 °C	hellblau
340 °C	grau

Bei der Bildung der Anlaßfarben spielt auch die Zeit eine Rolle.
Wird ein Stahlstück längere Zeit bei gleichbleibender Temperatur erhitzt, so entstehen Anlaßfarben, die sonst nur bei höheren Temperaturen auftreten.
Durchführung b (Bildung von Eisen(II, III)-oxid): Eisenblech wird in der Brennerflamme zum Glühen erhitzt.
Ergebnis: Es bildet sich ein schwarzer, spröder Überzug von Eisen(II, III)-oxid. Biegt man das Blech nach dem Erkalten, so springt der Überzug ab.
Erläuterung:



$$3\,Fe + 2\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4.$$

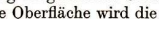
Durchführung c (Verbrennen von Eisen): Eisenpulver wird in die Flamme eines waagerecht gehaltenen Brenners gestreut.
Ergebnis: Die Stäubchen werden vom Luftstrom getragen, der von der Flamme aufsteigt, und verbrennen blitzartig als glänzende Sternchen.
Erläuterung: Durch die größere Oberfläche wird die Oxydation beschleunigt.

24 Verbrennen von Zink und Zinn

a) Brenner, Tiegelzange
Zinkdrehspäne

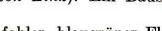
b) Brenner, Tiegelzange
Stanniol

Durchführung a (Verbrennen von Zink): Ein Bausch Zinkdrehspäne wird in der Brennerflamme erhitzt.
Ergebnis: Zink verbrennt mit fahler, blaugrüner Flamme zu einer lockeren gelben Masse, die nach dem Erkalten weiß aussieht.
Erläuterung:



$$2\,Zn + O_2 \rightarrow 2\,ZnO\,.$$

Durchführung b (Verbrennen von Zinn): Man hält mit der Tiegelzange Stanniol in die Brennerflamme.
Ergebnis: Es sprühen zahllose Funken ab. Zinnkügelchen fallen auf die Tischplatte, springen lebhaft umher und hinterlassen auf der Unterlage eine weiße Spur.
Erläuterung:



$$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2.$$

Bemerkung: Man achte darauf, daß nicht Aluminiumfolien (häufig fälschlicherweise als „Stanniol" bezeichnet) verwendet werden.

Verbrennen von Magnesium **25**

a) Brenner, Tiegelzange
Magnesiumband oder -draht

b) Brenner
Magnesiumpulver

Durchführung a: Magnesiumband oder -draht wird in eine Brennerflamme gehalten.
Ergebnis: Magnesium verbrennt mit grellweißer Flamme zu einem weißen Rauch beziehungsweise einem weißen Faden, der sich zu Pulver zerreiben läßt.
Erläuterung:

$$2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO\,.$$

Wegen der hellen Lichterscheinung beim Verbrennen wird Magnesiumband als Blitzlicht verwendet.
Durchführung b: Magnesiumpulver wird in die Flamme eines Brenners gestreut oder geblasen.
Ergebnis: Es entstehen stark blendende Lichtblitze.

Erhitzen und Verbrennen von Aluminium **26**

a) Brenner, Tiegelzange
Aluminiumblech

b) Brenner
Aluminiumfolie, Aluminiumpulver

Durchführung a: Ein Aluminiumblech wird in der Brennerflamme erhitzt.
Ergebnis: Das Aluminiumblech bleibt anfangs blank; später überzieht es sich bei starker Hitzeeinwirkung mit einer grauen Haut aus Aluminiumoxid Al_2O_3, die derart fest ist, das sich in ihr geschmolzenes Metall wie in einem Behälter ansammelt.
Durchführung b: Aluminiumfolie und Aluminiumpulver werden in eine Flamme gebracht (das Aluminium muß völlig oxidfrei sein!).
Ergebnis: Die Aluminiumfolie verbrennt unter starker Lichtentwicklung. Das Aluminiumpulver verbrennt blitzartig mit weißem Leuchten.
Erläuterung: Die vollkommene Oxydation des Aluminiums wird in diesen Fällen durch die im Verhältnis zur Masse sehr große Oberfläche erreicht.

Verbrennung organischer Stoffe

Beim Verbrennen einer Kerze entsteht Wasserdampf **27**

Becherglas (300 bis 500 ml)
Kerze

Durchführung: Über eine brennende Kerze wird die Öffnung eines trockenen, kalten Becherglases gehalten.
Ergebnis: Das Glas beschlägt auf der Innenseite mit Wassertröpfchen.
Erläuterung: Organische Stoffe enthalten Wasserstoff, der beim Verbrennen zu Wasser oxydiert wird. Der Wasserdampf kondensiert sich an der kalten Glaswand.

28 Beim Verbrennen einer Kerze entsteht Kohlendioxid

Vorbereitende Arbeiten

2 Bechergläser, Trichter, Glasstab, Filter
Festes Kalziumhydroxid (Ätzkalk) oder Kalziumkarbid

Durchführung

Standzylinder, Deckglas, Verbrennungslöffel
Kerze, Kalkwasser

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung von Kalkwasser):
a) Kalziumhydroxid wird mit der 200- bis 300fachen Wassermenge verrührt. Dann wartet man, bis sich die Trübung abgesetzt hat, dekantiert die überstehende Flüssigkeit und filtriert sie. Das Filtrat ist Kalkwasser.
b) Man wirft einige kleine Stücke Kalziumkarbid in Wasser, rührt gut um und filtriert die entstehende weiße Flüssigkeit. Das Filtrat ist Kalkwasser.
Durchführung: Auf einem Verbrennungslöffel wird eine kleine Kerze entzündet und in einen Standzylinder getaucht, dessen Boden mit etwas klarem Kalkwasser bedeckt ist (Abb. 10). Man deckt während der Verbrennung den Zylinder zu, nimmt die Kerze nach dem Verlöschen heraus und schüttelt das Kalkwasser kräftig um.
Ergebnis: Das Kalkwasser trübt sich.
Erläuterung: Die Kerze besteht aus Kohlenwasserstoffen, deren Kohlenstoff bei der Verbrennung zu Kohlendioxid oxydiert wird. Kalkwasser ist ein Reagens auf Kohlendioxid (vgl. Versuch 364):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CaCO_3 .$$

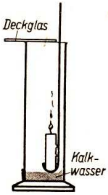


Abb. 10
Nachweis der Kohlendioxidbildung beim Verbrennen organischer Stoffe

29 Bei der Atmung entsteht Kohlendioxid

Becherglas, Gummischlauch
Kalkwasser

Durchführung: Ein Becherglas wird zur Hälfte mit Kalkwasser gefüllt; dann bläst man Atemluft mit Hilfe eines Schlauches durch das Kalkwasser.
Ergebnis: Das Kalkwasser trübt sich. Es entsteht eine weiße Fällung wie in Versuch 28.
Erläuterung: Die Nahrungsmittel werden in unserem Körper abgebaut und oxydiert (langsame Verbrennung). Hierbei entstehen Wasserdampf und Kohlendioxid. Die Atmung ist also ein Oxydationsvorgang, eine langsame Verbrennung (Autoxydation).

30 Keimende Erbsen geben Kohlendioxid ab

Stehkolben, Standzylinder, 3 rechtwinklig gebogene Glasrohre, zweifach durchbohrter Gummistopfen, Gummigebläse, Schlauchstücke, Quetschhahn, Stativmaterial
Gequollene Erbsen (keimend), Kalk- oder Barytwasser

Durchführung: Ein Stehkolben wird etwa zur Hälfte mit gequollenen, zu keimen beginnenden Erbsen gefüllt. Der Kolben wird dann durch einen doppelt durch-

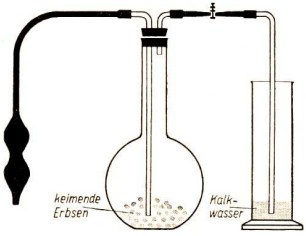


Abb. 11 Nachweis der Kohlendioxidabgabe keimender Erbsen

bohrten Stopfen verschlossen, in dessen Bohrungen sich zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre befinden. Das eine ist mit einem Gummigebläse, das andere über ein Schlauchstück mit einem weiteren rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen langer Schenkel in einen Standzylinder mit Kalk- oder Barytwasser eintaucht. Diese zweite Verbindung wird zunächst durch einen Quetschhahn abgesperrt (Abb. 11). Nach einigen Stunden wird die Luft im Stehkolben mit dem Gebläse in den Standzylinder gedrückt.

Ergebnis: Das Kalk- oder Barytwasser wird getrübt.

Erläuterung: Bei der Dissimilation oder Atmung von Pflanzen entsteht Kohlendioxid:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O\,; \quad Q = -67{,}5\,\text{kcal}\,.$$

Bemerkung: Man kann auch Blüten, Wurzeln oder Hutpilze verwenden. Wird der Versuch mit grünen Blättern durchgeführt, so muß die Apparatur im Dunkeln aufbewahrt werden.

Das gebildete Kohlendioxid kann auch mit einer Wasserstrahlpumpe aus der Apparatur gesaugt werden. Dann muß jedoch der Standzylinder durch eine dichtschließende Waschflasche ersetzt werden.

Die Rolle der Luft bei der Verbrennung

Verbrennung erfordert Luftzufuhr 31

a) *Verbrennungsrohr, 2 einfach durchbohrte Gummistopfen, Gummigebläse oder Wasserstrahlpumpe, Brenner, Stativmaterial*
Holzkohle oder Eisenfeilspäne

b) *Tiegelzange, Brenner*
Kupferbrief

c) *Glasrohr mit Hahn, schwerschmelzbares Reagenzglas, Wasserstrahlpumpe oder Kolbenprober, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner*
Kupferblech

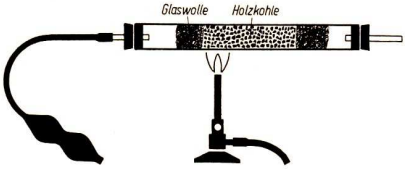


Abb. 12 Verbrennung von Holzkohle

Durchführung a: In ein Verbrennungsrohr bringt man eine Schicht stückiger Holzkohle (gekörnte Aktivkohle) oder Eisenfeilspäne. Das Rohr wird dann mit zwei durchbohrten Stopfen verschlossen und mit einem Gummigebläse oder einer Wasserstrahlpumpe verbunden (Abb. 12).

Nun wird die Holzkohle (bzw. das Eisen) an einer Stelle bis zur Rotglut erhitzt. Man entfernt den Brenner und leitet Luft durch die Apparatur. (Wird der Versuch mit Eisenfeilspänen durchgeführt, muß ein sehr kräftiger Luftstrom erzeugt werden.) Von Zeit zu Zeit wird die Luftzufuhr unterbrochen.
Ergebnis: Der Versuch zeigt deutlich, daß zur Verbrennung Luft notwendig ist.
Durchführung b: Ein blankes Kupferblech wird zu einem Brief zusammengefaltet, dessen Ränder fest zusammengeschlagen werden. Dann erhitzt man den Kupferbrief, indem man ihn mit der Tiegelzange in eine Brennerflamme hält (Abb. 13).
Ergebnis: Nach dem Erkalten zeigt sich, daß nur die Außenseite des Kupferbriefes oxydiert wurde. Innen ist das Kupferblech blank und unverändert geblieben, da die Luft nicht hinzutreten konnte.
Durchführung c: In ein dickwandiges, schwerschmelzbares Reagenzglas wird ein blankes Stück Kupferblech gelegt. Das Glas wird durch einen Stopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein Gasableitungsrohr mit dicht schließendem Hahn steckt (Abb. 14). Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe oder eines Kolbenprobers wird die Luft aus dem Gefäß herausgesaugt. Nun erhitzt man das Kupferblech vorsichtig.
Ergebnis: Das Kupfer verändert sich chemisch nicht.

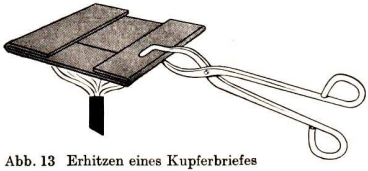


Abb. 13 Erhitzen eines Kupferbriefes

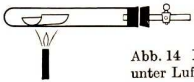


Abb. 14 Erhitzen von Kupferblech unter Luftabschluß

32 Beim Rosten wird Sauerstoff verbraucht

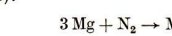
Becherglas, Reagenzglas, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial
Filtrierpapier, mit roter Tinte angefärbtes Wasser, Eisenpulver

Durchführung: Ein Streifen Filtrierpapier wird längs gefaltet in ein Reagenzglas geschoben und gut angefeuchtet. Auf das Filtrierpapier trägt man eine flache Schicht feines Eisenpulver auf. Dann wird das Glas durch einen Gummistopfen mit rechtwinklig gebogenem Glasrohr verschlossen. Man spannt das Reagenzglas waagerecht so an ein Stativ, daß die Mündung des Winkelrohres in das gefärbte Wasser des Bechergläses eintaucht (Abb. 15).
Ergebnis: Nach wenigen Minuten beginnt das Wasser im Röhrchen zu steigen, da das Rosten des Eisens Sauerstoff verbraucht.
Bemerkung: Durch die bei dem Versuch entstehende Wärme dehnt sich allerdings die Luft im Reagenzglas aus, so daß die Sperrflüssigkeit wieder fällt. Man beendet deshalb den Versuch nach nicht allzulanger Zeit.

Abb. 15 Sauerstoffverbrauch beim Rosten

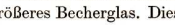
a) Waage, Asbestpappe, Brenner
Magnesiumspäne
b) Waage, Hufeisenmagnet, Brenner
Eisenfeilspäne (bzw. Apparatur von Versuch 31a)
c) Waage, 2 Glaszylinder mit Fuß und mit Metallsiebeinsatz oder Drahtkorb und Glaswolle
2 Kerzen, Natriumhydroxidstangen

Durchführung a (Verbrennen von Magnesium): Magnesiumspäne werden auf einer Asbestplatte gewogen. Man entzündet dann die Späne. Sie verbrennen unter Glühen. Die Magnesiumspäne dürfen nicht auf der Waage verbrannt werden.
Nach dem Erkalten wiegt man die Asbestplatte mit dem Oxid.
Ergebnis:



$$2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO\,.$$

Man stellt eine Zunahme der Masse fest.
Bemerkung: Die Zunahme der Masse beim Verbrennen von Magnesiumspänen ist nicht allein auf die Bildung von Magnesiumoxid zurückzuführen. Durch Bindung von Stickstoff aus der Luft entsteht gleichzeitig eine geringe Menge Magnesiumnitrid (vgl. Versuch 248):



$$3\,Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2\,.$$

Es darf nicht zuwenig Magnesium verwendet werden, da kleine Verluste durch abziehenden Magnesiumoxidrauch eintreten. Will man mit geringen Mengen Magnesium arbeiten, so müssen die Verluste an Magnesiumoxid durch folgende Maßnahme verringert werden: Beim Tarieren der Waage stülpt man über die Magnesiumspäne ein größeres Becherglas. Dieses hält man dann über das brennende Magnesium und fängt den Rauch auf, der sich als weißer Belag am Glas absetzt. Nach dem Erkalten wird das Glas mit dem Magnesiumoxidbelag mitgewogen.

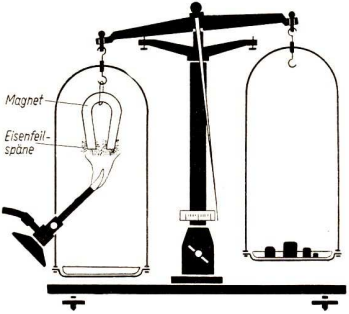


Abb. 16 Nachweis der Massenzunahme beim Verbrennen von Eisenpulver

Durchführung b (Verbrennen von Eisenpulver): An dem Waagebalken einer größeren Waage (Präzisionswaage) wird ein Hufeisenmagnet befestigt, den man zuvor in Eisenfeilspäne getaucht hat. Man erwärmt die Späne vorsichtig mit der Sparflamme, möglichst ohne den Magneten mit der Flamme zu berühren (Abb. 16).
Ergebnis: Bereits nach kurzem Erwärmen senkt sich die Waagschale mit dem Magneten (Zunahme der Masse).
Bemerkung: Man kann den Ver-

such auch in der Apparatur von Versuch 31a durchführen.

Durchführung c (Verbrennen einer Kerze): Auf die beiden Schalen einer Waage setzt man je eine Kerze und stülpt Glaszylinder darüber, die auf einem Fußteil ruhen und mit einem Metallsiebeinsatz versehen sind (Abb. 17). Nachdem man die Einsätze mit Natriumhydroxidstangen gefüllt hat, wird die Waage genau tariert. Dann entzündet man die Kerze auf der einen Waagschale.

Ergebnis: Die Waagschale mit der brennenden Kerze senkt sich sehr bald.

Erläuterung: Das Natriumhydroxid absorbiert die entstehenden Verbrennungsgase, so daß sie mitgewogen werden. Die gleiche Absorptionsanordnung über der nichtbrennenden Kerze soll den Einwand entkräften, daß das Natriumhydroxid Bestandteile der Luft angezogen habe.

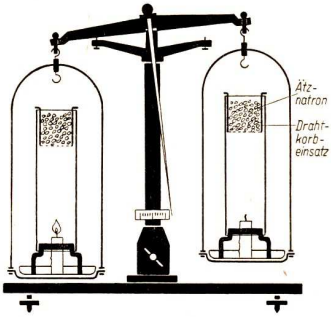


Abb. 17 Nachweis der Massenzunahme beim Verbrennen einer Kerze

Natriumhydroxid NaOH ist stark hygroskopisch; es nimmt Wasserdampf auf und zerfließt hierbei. Ferner bindet es Kohlendioxid und geht in Natriumkarbonat über:

$$2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O\,.$$

Damit werden also die beiden Endprodukte der Verbrennung aufgefangen.

Bemerkung: Steht die beschriebene Apparatur nicht zur Verfügung, kann man sich wie folgt behelfen: Zwei lange Lampenzylinder werden mit einer Aufhängevorrichtung versehen (Abb. 18). Aus einem alten Asbestdrahtnetz werden Siebplatten geschnitten, die in die umgekehrten Zylinder eingelegt werden. Die Kerzen werden auf mehrfach durchbohrte Stopfen gesetzt, die in die Lampenzylinder hineinpassen. Stehen keine Natriumhydroxidstangen zur Verfügung, so verwendet man ein Gemisch von Natronkalk (NaOH + CaO) und gekörntem Kalziumhydroxid (Ätzkalk).

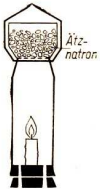


Abb. 18 Behelfsmäßige Versuchsanordnung für Versuch 33c

Zusammensetzung der Luft

34 Verbrennung von Phosphor im abgeschlossenen Luftraum

a) *Pneumatische Wanne, Glasglocke (oben tubuliert), kleine Abdampfschale, großer Korkstopfen (flach), Gummistopfen, Stricknadel, Verbrennungslöffel*
Weißer Phosphor, Kerze

b) *Langes Verbrennungsrohr, Niveaurohr, Glasrohr, Eisendraht (an einem Ende zu einer Spirale aufgerollt), Gummistopfen, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial*
Weißer Phosphor

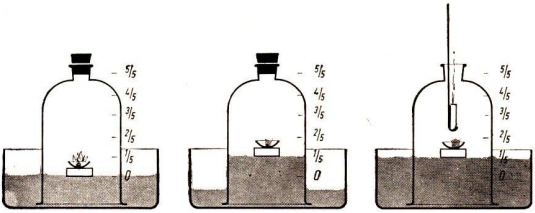


Abb. 19 Verbrennung von Phosphor im abgeschlossenen Luftraum

Durchführung a: Man gibt in eine kleine Abdampfschale ein erbsengroßes Stück sorgfältig getrockneten weißen Phosphor, setzt die Abdampfschale auf einen in der pneumatischen Wanne schwimmenden Korkstopfen und stülpt die tubulierte Glasglocke darüber (Abb. 19). Der Wasserstand wird an der Glocke mittels Fettstift markiert. Mit einer glühenden Stricknadel entzündet man den Phosphor, worauf die Glasglocke sofort dicht verschlossen wird.
Ergebnis: Die Flamme erlischt bald. Man füllt Wasser in die pneumatische Wanne bis zum Niveauausgleich nach und liest ab. Etwa ein Fünftel der Luft ist verbraucht worden.
Weiterführung: In die Restluft wird eine brennende Kerze gesenkt. Die Kerze erlischt.
Durchführung b (Luftverbrauch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors):
Vorbereitende Arbeiten: Ein senkrecht an einem Stativ eingespanntes langes Verbrennungsrohr wird am unteren Ende mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein kurzes Glasrohr steckt. Dieses wird durch einen Gummischlauch mit einem Niveaurohr verbunden. Dann wird in das Verbrennungsrohr ein Eisendraht eingesetzt (Abb. 20), dessen Spirale bis etwa 8 cm unter den Rand des Glasrohres reichen soll. Nun füllt man die Apparatur mit Wasser. Bei Niveaugleichheit soll der Wasserspiegel im Verbrennungsrohr genau 20 cm unter einem zweiten Gummistopfen stehen, mit dem die obere Öffnung verschlossen wird. Man markiert den Flüssigkeitsstand mit Fettstift.

Durchführung: Man legt auf die Eisenspirale eine kleine Stange weißen Phosphor und verschließt das Rohr fest mit dem Gummistopfen.
Ergebnis: Nach einiger Zeit beginnt das Wasser im Verbrennungsrohr zu steigen. Nachdem die Reaktion zum Stillstand gekommen ist, wird auf Niveaugleichheit eingestellt und erneut abgelesen. Das Wasser ist um 4 cm gestiegen.
Gefahrenhinweis: Vorsicht beim Arbeiten mit gelbem Phosphor (vgl. Vorbemerkungen zu den Versuchen mit Phosphor, Seite 178).

Abb. 20 Luftverbrauch bei der Verbrennung von Phosphor

35 Bestimmung der Zusammensetzung der Luft mit dem Kolbenprober

2 Kolbenprober (100 ml), Supremax- oder Quarzröhrchen (Länge 100 mm, lichte Weite 7 mm)
Schlauchverbindungen, Asbestpappe, Glaswolle
Kupferstäbchen[1]

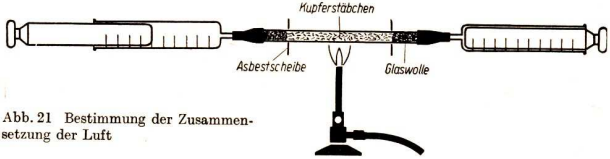


Abb. 21 Bestimmung der Zusammensetzung der Luft

Vorbereitende Arbeiten: Man gibt in das Glühröhrchen Kupferstäbchen und füllt den freien Raum an beiden Seiten mit je einem Bausch Glaswolle aus. Das Röhrchen muß durch Kupfer und Glaswolle völlig ausgefüllt werden, da schon der kleinste „tote Raum" das Ergebnis stark beeinträchtigt. Auf das Röhrchen wird an beiden Seiten je eine Scheibe Asbestpappe geschoben. Dann schließt man das Röhrchen an die Kolbenprober an (Abb. 21). In einem Kolbenprober befinden sich 60 ml Luft, der Kolben des anderen Kolbenprobers befindet sich in Nullstellung.

Durchführung: Das Kupfer wird mäßig erhitzt, und die Luft wird mehrmals über das erhitzte Metall geleitet. Danach läßt man abkühlen und liest das Restvolumen der Luft ab.

Bemerkung (Hinweise zur Arbeit mit dem Kolbenprober[2]*):* Man prüft die vom VEB Glaswerk Schmiedefeld gelieferten Kolbenprober auf Dichtigkeit, indem man den Kolben auf eine bestimmte Marke einstellt, die Öffnung mit dem Daumen fest verschließt und einen nicht allzu starken Druck oder Zug auf den Kolben ausübt. Nachdem die Kraft nicht mehr auf den Kolben einwirkt, gleitet er genau in die ursprüngliche Stellung zurück. Dessenungeachtet sind die Kolben oft so leicht beweglich, daß sie sich im Zylinder wie in einem Kugellager drehen.

Einfetten der Kolben ist deshalb überflüssig und erschwert nur das Arbeiten. Untaugliche Geräte werden auch durch Schmieren nicht brauchbar.

Wenn man kein besonderes Stativ für Kolbenprober besitzt, verwendet man Stativklemmen mit runden Backen. Das Gerät darf keinesfalls fest eingespannt werden, da dann Spannungen im Glas auftreten oder sich der Kolben festfrißt. Verwendet man gewöhnliche Injektionsspritzen, so bereitet es oft Schwierigkeiten, gasdichte Verbindungen herzustellen. Mit weichem Ventilgummi und einem verjüngten Glasrohr kann man sich leicht behelfen (Abb. 22).

Abb. 22 Gasdichter Anschluß eines Kolbenprobers

[1] Durch Reduktion von Kupferoxid in Drahtform (zur Elementaranalyse) herzustellen.
[2] Vgl. auch: Chemie in der Schule, 1956, Heft 4, Seite 145ff. und 1957, Heft 12, Seite 549ff.

4. KAPITEL

Einige Gesetze und Begriffe

Gesetz von der Erhaltung der Masse

Verbrennung von Phosphor im geschlossenen Gefäß 36

Rundkolben (1 l), Gummistopfen, Präzisionswaage, Stativ, Pinzette, Korkring, Filtrierpapier Sand, weißer Phosphor

Vorbereitende Arbeiten: Ein völlig trockener Rundkolben wird etwa 0,5 cm hoch mit trocknem Sand gefüllt.
Durchführung: Ein erbsengroßes Stück weißer Phosphor wird mit Filtrierpapier getrocknet und mit einer Pinzette in den Kolben gegeben. Dann wird der Kolben mit einem Stopfen fest verschlossen und auf einer Waage tariert. Hierauf wird der Sand vorsichtig (!) angewärmt, bis sich der Phosphor entzündet. Nach dem Erkalten wird erneut gewogen.
Ergebnis: Die Gesamtmasse hat sich nicht geändert.
Weiterführung: Nach völligem Erkalten des Kolbens lüftet man kurze Zeit den Stopfen und wägt erneut. Man stellt nun eine Massenzunahme fest.
Gefahrenhinweis: Der Versuch verlangt experimentelles Geschick. Wird zu stark erhitzt oder ist der Sand feucht, so kann durch entstehenden Überdruck der Stopfen aus dem Kolben herausgeschleudert oder der Kolben zertrümmert werden. !
Vorsicht! Im Sand befindet sich noch unverbrannter Phosphor. Den offenen Kolben erhitzt man sofort nach der Stunde unter dem Abzug oder im gut gelüfteten Raum erneut und brennt den Phosphor ab! Betreffs weiterer Hinweise siehe Seite 178!

Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf Braunstein im geschlossenen Gefäß[1] 37

Weithals-Rundkolben (500 ml), Gummistopfen, Reagenzglas (Länge 160 mm, lichte Weite 16 mm), Waage Wasserstoffperoxid (3%ig), Braunstein

Durchführung: In einen Weithals-Rundkolben gibt man eine Spatelspitze Braunstein. Außerdem wird ein Reagenzglas mit 5 ml 3%iger Wasserstoffperoxidlösung gefüllt und in den Kolben gestellt (Abb. 23). Der Kolben wird mit einem Gummistopfen fest verschlossen und auf einer Waage tariert. Durch Kippen des Kolbens läßt man Wasserstoffperoxid auf den Braun-

Abb. 23 Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf Braunstein

[1] Renneberg, W.: Chemie in der Schule, 1959, Heft 2, Seite 93ff.

stein fließen. Die einsetzende Reaktion ist an der Gasentwicklung und an einer leichten Erwärmung des Kolbens zu erkennen. Nach Beendigung der Reaktion wird erneut gewogen.
Ergebnis: Es ist keine Veränderung der Masse festzustellen: Die Masse der Endstoffe stimmt mit der Masse der Ausgangsstoffe überein. Beim Öffnen des Kolbens entweicht Sauerstoff, und eine dritte Wägung läßt eine deutliche Verringerung der Masse erkennen.

38 Abbrennen einer Vakublitzbirne

Vakublitzbirne, Blitzgerät, Waage

Durchführung: Man wägt eine Vakublitzbirne, zündet sie und wägt erneut.
Ergebnis: Die Aluminiumfolie ist unter greller Lichterscheinung verbrannt. Die Masse der Ausgangsstoffe (Aluminium und Sauerstoff) stimmt mit der Masse der Reaktionsprodukte (Aluminiumoxid) überein.

Gesetz der konstanten Proportionen

39 Quantitative Synthese des Wassers

Sauerstoffentwickler, Wasserstoffentwickler, Standzylinder, Eudiometerrohr mit eingeschmolzenen Platinelektroden, Schutzscheibe, Funkeninduktor, Stativmaterial

Durchführung: Ein Eudiometerrohr mit eingeschmolzenen Platinelektroden wird mit abgekochtem Wasser gefüllt, mit dem Daumen verschlossen und mit der Mündung nach unten in einen wassergefüllten, hohen Standzylinder als Niveaugefäß gebracht. Das Rohr wird an einem Bürettenhalter befestigt. Nun werden zuerst einige Milliliter Sauerstoff, anschließend einige Milliliter Wasserstoff eingeleitet. Das Gasgemisch soll insgesamt nicht mehr als 8 ml einnehmen, da sonst die Gefahr der Zertrümmerung des Eudiometerrohres besteht. Der Versuch wird vorteilhafterweise dreimal durchgeführt, wobei das Volumenverhältnis Wasserstoff zu Sauerstoff 3:1, 1:1 und 1:3 betragen soll.
Die Gaseinleitungsschläuche sind vor dem Versuch einige Minuten mit Wasser durchzuspülen, damit die Luft ausgetrieben wird (häufige Fehlerquelle). Die Stativplatte wird mit einem Stein beschwert, und vor die Apparatur wird eine Schutzscheibe gestellt. Mit Hilfe eines Funkeninduktors, eines Tesla-Transformators oder einer Influenzmaschine wird das Gasgemisch gezündet. Man verzichtet auf Zuleitungen vom Zündgerät zu den Drähten und hält das Zündgerät so, daß die Funkenstrecke über die Platindrähte durch das Eudiometerrohr schlägt.
Der Gasrest kann identifiziert werden, indem man eine entsprechende Menge des anderen Gases zusetzt und erneut zündet.
Ergebnis: Man wertet die Versuche in einer Tabelle (S. 37) aus.
Unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Versuches kann festgestellt werden: Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich im Volumenverhältnis 2:1 beziehungsweise im Massenverhältnis 1:8.

Versuch	1	2	3
Wasserstoff in ml	5,9	3,0	2,0
Sauerstoff in ml	1,9	3,0	5,0
Restgas nach Zündung in ml	2	1,4	4,1
Gasvolumina, die miteinander reagiert haben			
Wasserstoff in ml	3,9	3,0	2,0
Sauerstoff in ml	1,9	1,6	0,9
Volumenverhältnis	3,9:1,9	3:1,6	2:0,9

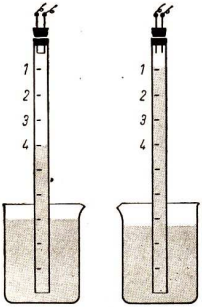


Abb. 24
Behelfsmäßiges
Eudiometerrohr

Bemerkung: Während der Zündung muß das Eudiometerrohr möglichst tief in den Standzylinder eintauchen.
Gefahrenhinweis: Die Gase sind nicht in stöchiometrischen Mengen einzusetzen, da sonst das Eudiometerrohr leicht zertrümmert wird. Ein verbleibender Gasrest wirkt dagegen bei der Reaktion als Polster.
Über die weitere Anwendung des Eudiometerrohres siehe Versuch 369.
Anmerkung: D. M. Kirjuschkin[1] beschreibt ein behelfsmäßiges Eudiometerrohr (Abb. 24). Ein Glasrohr (Durchmesser 10 bis 1,5 mm) mit Graduierung wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der von zwei Eisenstiften durchbohrt ist. Die Eisenstifte werden mit einem hauchdünnen Draht (z. B. aus Sicherungen) verbunden. Man füllt die Röhre bis zur Marke 1 mit Sauerstoff und anschließend mit Wasserstoff bis zur Marke 4. Über einen Stellwiderstand kann der Draht erhitzt und das Gasgemisch gezündet werden. Dabei schmilzt der Draht durch.

Quantitative Synthese von Kupfer(I)-sulfid 40

Porzellantiegel mit Deckel, Dreifuß, Tondreieck, Brenner, Waage
Kupferfolie, Schwefel (krist.)

Durchführung: 1 g Kupferfolie (Schablonenblech) wird möglichst genau gewogen und in einem Porzellantiegel mit 1 bis 2 g reinstem Schwefel (am besten Kristallschwefel) bedeckt. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen und unter dem Abzug vorsichtig erhitzt. Sobald die blaue Schwefelflamme nicht mehr zu sehen ist, wird der Boden des Tiegels zum Glühen erhitzt, bis sämtlicher überschüssige Schwefel verdampft ist (insgesamt 10 bis 12 min). Das entstandene schwarze Kupfer(I)-sulfid Cu_2S wird nach dem Erkalten genau gewogen.

[1] Kirjuschkin, D. M.: Chemie-Lehrbuch für die 7. Klasse der Mittelschulen, Moskau 1957, Seite 51.

Ergebnis (Beispiel):

Masse des entstandenen Kupfer(I)-sulfids	1,24 g
eingewogene Masse Kupfer	1,00 g
Zunahme der Masse	0,24 g
Massenverhältnis Cu : S = 4 : 1	

Bemerkung: Der Versuch kann auch zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes eingesetzt werden.
Bei allzulangem Erhitzen bildet sich Kupfer(II)-oxid. Dies beeinflußt das Versuchsergebnis nicht wesentlich, denn bei der Umwandlung des Kupfer(I)-sulfids in Kupfer(II)-oxid ändert sich die Masse nicht nennenswert:

$$\underset{159{,}15}{Cu_2S} + O_2 \rightarrow \underset{2 \cdot 79{,}84}{2\,CuO} + SO_2\uparrow.$$

41 Quantitative Reduktion von Kupfer(II)-oxid durch Wasserstoff

Verbrennungsrohr, U-Rohr, Glasrohr, Porzellanschiffchen, 2 Gummistopfen, 2 durchbohrt Gummistopfen, 2 Brenner, Waage, Stativmaterial, Wasserstoffentwickler Kupfer(II)-oxid (gekörnt), Kalziumchlorid

Durchführung: Man wägt ein trockenes Porzellanschiffchen und beschickt es mit einer genau bestimmten Masse von gekörntem Kupfer(II)-oxid. Das Schiffchen wird nun in die Mitte des Verbrennungsrohres geschoben, das mit Stopfen verschlossen wird, in deren Bohrungen sich kurze Glasrohrstücke befinden. Das eine Ende des Verbrennungsrohres wird über ein U-Rohr mit Kalziumchlorid mit einem Wasserstoffentwickler, das andere über einen Gasschlauch mit einem Brenner verbunden, dessen Kamin entfernt wurde (Abb. 25). Man leitet nun Wasserstoff durch die

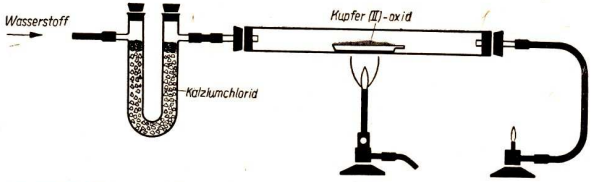


Abb. 25 Reduktion von Kupfer(II)-oxid durch Wasserstoff

Apparatur. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe erhitzt man das Schiffchen kräftig mit einem Brenner. Überschüssiger Wasserstoff wird in dem Brenner am Ende der Apparatur verbrannt. Nachdem das Kupfer(II)-oxid völlig reduziert ist, läßt man abkühlen und nimmt das Porzellanschiffchen an dem Ende des Verbrennungsrohres heraus, das mit dem U-Rohr verbunden war. Dadurch kommt das Schiffchen nicht mit dem Wasser in Berührung, das bei der Reduktion entstanden ist.

Ergebnis (Beispiel):

Masse des Kupfer(II)-oxids	2,0 g
Masse des entstandenen Kupfers	1,6 g
Abnahme der Masse	0,4 g
Massenverhältnis Cu : O = 8 : 1	

Erweiterung: Man kann auch die Masse des entstandenen Wassers bestimmen. Zu diesem Zweck schließt man ein zweites, mit Kalziumchlorid gefülltes und genau gewogenes U-Rohr an die Apparatur an, treibt das entstehende Wasser mit fächelnder Flamme aus dem Verbrennungsrohr in diese Vorlage und wägt erneut.
Bemerkung: Das Kupfer(II)-oxid muß vor dem Versuch bei etwa 150 °C getrocknet werden und vor dem Wägen wieder erkaltet sein.

Gesetz der multiplen Proportionen

Quantitative Reduktion von Kupfer(I)-oxid 42

Versuch 42 ergibt in Verbindung mit Versuch 41 das Gesetz der multiplen Proportionen.

Vorbereitende Arbeiten

Verbrennungsrohr, Porzellanschiffchen, Glühröhrchen, Glasrohr, U-Rohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Brenner, Kohlendioxidflasche bzw. -entwickler Kupfer(I)-oxid, Kupferpulver, Kalziumchlorid

Durchführung

Apparatur von Versuch 41

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung eines für den Versuch geeigneten Kupfer(I)-oxids): Käufliches Kupfer(I)-oxid kann für den Versuch selten ohne Nachbehandlung verwendet werden; es enthält größere Mengen Kupfer(II)-oxid und gibt ungenaue Werte. Das Präparat wird deshalb etwa 20 Minuten im Kohlendioxidstrom kräftig geglüht.[1] Man verwendet dazu Kohlendioxid aus einer Stahlflasche. Ist man auf Kohlendioxid aus einem Gasentwickler angewiesen, so muß das Gas zur Trocknung über Kalziumchlorid und zur Beseitigung der Sauerstoffspuren durch ein Röhrchen mit erhitztem Kupferpulver geleitet werden, das man sich durch Reduktion von Kupfer(II)-oxid herstellt. Man führt nun einen Probeversuch durch. Das Präparat muß auf 16 Masseteile Sauerstoff 135,2 Masseteile Kupfer enthalten, anderenfalls wird es mit der entsprechenden Masse staubförmigem Kupfer innig gemischt und erneut im Kohlendioxidstrom geglüht. Das ursprünglich rotbraune Pulver wird dabei hellrot und ist dann für den Versuch brauchbar. (Staubförmiges Kupferpulver erhält man, indem man das durch Reduktion erhaltene Kupfer durch einen Seidenbeutel schlägt.)
Durchführung: Eine genau gewogene Masse Kupfer(I)-oxid wird in der Apparatur wie bei Versuch 41 quantitativ reduziert.
Ergebnis: 1,8 g Kupfer(I)-oxid ergeben 1,6 g Kupfer.

[1] Verfahren in Anlehnung an Arendt-Dörmer: Technik der Experimentalchemie. Heidelberg 1954, S. 117.

Geht man bei Versuch 41 von 2 g Kupfer(II)-oxid und bei diesem Versuch von 1,8 g Kupfer(I)-oxid aus, so erhält man folgendes Ergebnis:
2,0 g Kupfer(II)-oxid ergeben 1,6 g Kupfer; Sauerstoffgehalt 0,4 g
1,8 g Kupfer(I)-oxid ergeben 1,6 g Kupfer; Sauerstoffgehalt 0,2 g
1,6 g Kupfer verbinden sich folglich entweder mit 0,2 g oder mit 0,4 g Sauerstoff.
Die gleiche Masse Kupfer kann sich also mit Sauerstoffmassen verbinden, die im Verhältnis 1:2 stehen, also im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen. Damit ist das Gesetz der multiplen Proportionen veranschaulicht.
Bemerkung: Didaktisch günstiger ist folgende Durchführung, bei der noch offensichtlicher ist, daß die Kupfermasse konstant bleibt: Eine genau gewogene Masse Kupfer(I)-oxid wird im Luftstrom oxydiert; das entstandene Kupfer(II)-oxid wird nach dem Erkalten gewogen. Nun wird das entstandene Kupfer(II)-oxid entsprechend Versuch 41 reduziert. Nach Erkalten wird das entstandene elementare Kupfer gewogen.

43 Stufenweise Reduktion von Blei(IV)-oxid zu Blei

2 Porzellanschiffchen, Dreifuß, Tondreieck, Brenner
Blei(IV)-oxid (z. A.), Blei(II)-oxid

Durchführung: Eine genau gewogene Masse Blei(IV)-oxid PbO_2 (Größenordnung 3 g) wird in einem unglasierten Porzellanschiffchen auf einem Tondreieck erhitzt, bis es völlig in gelbes Blei(II)-oxid PbO übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird ein zweites Mal gewogen und die Masse des entstandenen Blei(II)-oxids bestimmt.
Dieses gebildete Blei(II)-oxid kann man nicht quantitativ weiter zu Blei reduzieren, da es bei der hohen Temperatur teilweise mit dem Porzellan zu Blei(II)-silikat verschmolzen ist. Man reduziert deshalb eine gleiche Masse Blei(II)-oxid nach Versuch 41 im Wasserstoffstrom (unglasiertes Porzellanschiffchen verwenden) und wägt das entstandene Blei.
Ergebnis (Beispiel):
3,00 g Blei(IV)-oxid ergaben 2,77 bis 2,80 g Blei(II)-oxid: Mittelwert 2,79 g
2,79 g Blei(II)-oxid ergaben 2,58 bis 2,60 g Blei: Mittelwert 2,59 g
2,59 g Blei verbinden sich demnach entweder mit 0,2 oder 0,42 g Sauerstoff.
Betreffs weiterer Auswertung siehe Versuch 42.

Äquivalentgewichtsbestimmung

44 Volumetrische Bestimmung von Äquivalentgewichten

Erlenmeyerkolben (300 ml), Reagenzglas, Gasmeßglocke (500 ml), Schlauchverbindung
Verschiedene gereinigte Metalle, Salzsäure

Vorbereitende Arbeiten: Man reinigt mit Schmirgelpapier Magnesiumband, Blumendraht, Kalziumspäne (die man mit der Blechschere aus Kalziumstücken schneidet), granuliertes, umgeschmolzenes Zink (p. a.) sowie bis 1 mm starke Aluminiumblechstücke. Dann verdünnt man Salzsäure auf geeignete, in Vorversuchen ermittelte Konzentrationen, damit die einzelnen Versuche schnell vonstatten gehen. Für Magnesium und Kalzium verdünnt man konzentrierte Salzsäure mit 8 Teilen Wasser

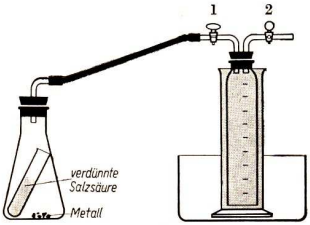


Abb. 26 Volumetrische Bestimmung von Äquivalentgewichten

Durchführung: In einen Erlenmeyerkolben (300 ml) wird die genau gewogene Menge eines Metalls gegeben (maximal 0,5 g Kalzium, Eisen oder Zink, 0,3 g Magnesium oder 0,2 g Aluminium). Dann stellt man ein Reagenzglas mit 10 ml Säure in den Kolben und verbindet ihn mit einer Gasmeßglocke (Abb. 26). Die Gasmeßglocke wird bei geöffnetem Hahn 2 bis zur Nullstellung mit Wasser gefüllt. Nachdem der Hahn 2 geschlossen und der Hahn 1 geöffnet wurde, kippt man den Erlenmeyerkolben. Sobald die Reaktion beendet ist, wird wieder auf Niveaugleichheit eingestellt und das gebildete Wasserstoffvolumen abgelassen.

Ergebnis: Die Metalle lösen sich in der Säure, wobei eine äquivalente Masse Wasserstoff entwickelt wird.

Auswertung: Die Gasvolumina werden auf den Normzustand reduziert (vgl. Versuch 6), wobei der Dampfdruck des Sperrwassers vernachlässigt werden kann.

Das Äquivalentgewicht gibt an, wieviel Gramm eines Stoffes 1 g Wasserstoff oder 8 g Sauerstoff binden oder ersetzen können. Deshalb bezieht man die erhaltenen Werte auf 11,2 l = 1 g Wasserstoff.

Beispiel: 0,31 g Magnesium ergeben 280 ml Wasserstoff
x g Magnesium ergeben 11200 ml Wasserstoff

$$x = \frac{0{,}31 \cdot 11200}{280} = 12{,}4\,.$$

Das Äquivalentgewicht wurde folglich zu 12,4 ermittelt (genauer Wert 12,16).

Gefahrenhinweis: Ausdrücklich zu warnen ist vor der Bestimmung des Äquivalentgewichtes von Natrium, auch, wenn der Versuch mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser durchgeführt wird. !

Bemerkung: Die Verwendung von Metallpulvern liefert ungenaue Werte.

Bestimmung der Äquivalentgewichte mit dem Kolbenprober 45

Kolbenprober, flache Schale, Kunststoffklammer, Ventilgummi Magnesiumband, Salzsäure (verd.), Eis

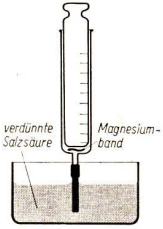


Abb. 27 Äquivalentgewichtsbestimmung mit dem Kolbenprober

Vorbereitende Arbeiten: Ein Stück Magnesiumband von genau 0,6 g wird in 10 gleiche Teile zerschnitten, so daß Stücke von 0,06 g erhalten werden.

Durchführung: Man verbindet die Öffnung eines Kolbenprobers mit einem 5 cm langen Stück weichem Ventilgummi, nimmt den Kolben heraus und legt auf den Boden des Zylinders ein Stück Magnesiumband. Nun wird der Kolben wieder eingesetzt und in Nullstellung gebracht (Abb. 27).

Man taucht nun den Ventilgummi in verdünnte Salzsäure, die sich in einer flachen Schale befindet, und saugt etwa

5 ml Säure ein, hält den Kolben fest und klemmt den Ventilgummi mit einer Klammer aus Kunststoff ab.
Ergebnis: Im Kolben reagiert die Säure mit dem Metall. Man kühlt den Kolbenprober durch Eintauchen in Wasser ab, mißt die Kühlwassertemperatur und liest das Volumen des entstandenen Wasserstoffs ab.
Beispiel:

Masse des Magnesiums	0,06 g
eingesaugte Säure	5 ml
Stand des Kolbens nach der Reaktion (abgekühlt)	61 ml
Volumen des gebildeten Wasserstoffs	56 ml
Temperatur des Kühlwassers	0 °C[1]
Barometerstand	758 Torr

Der Volumenwert kann unmittelbar wie bei Versuch 44 ausgewertet werden.[2] Man ermittelt das Äquivalentgewicht des Magnesiums zu etwa 12.
Bemerkung: Der Versuch ist innerhalb von 3 Minuten durchzuführen.

46 Bestimmung des Äquivalentgewichtes von Schwefel[3]

Verbrennungsrohr, Porzellanschiffchen, 2 Reagenzgläser mit seitlichem Ansatz, Trockenrohr, Glasrohr, Schlauchverbindungen, 2 Gummistopfen, 4 durchbohrte Gummistopfen, Waage, Brenner, Stativmaterial, Sauerstoffentwickler
Schwefel (krist.), Kalilauge (10%ig und 30%ig), Kalziumchlorid

Vorbereitende Arbeiten: Ein Porzellanschiffchen mit einer genau gewogenen Masse kristallinem, reinstem Schwefel wird in ein Verbrennungsrohr geschoben. Man ver-

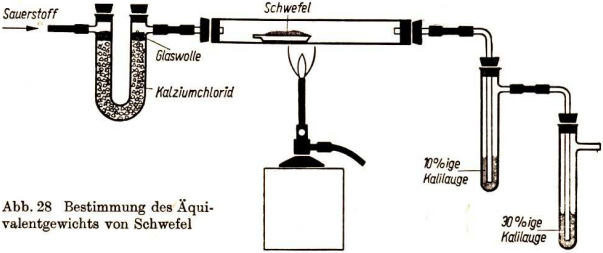


Abb. 28 Bestimmung des Äquivalentgewichts von Schwefel

[1] Es wurde Eiswasser verwendet.
[2] Beträgt der Luftdruck nicht mehr als 770 Torr und nicht weniger als 750 Torr, so ist eine Berücksichtigung bei der Messung nicht notwendig, weil die Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen liegt.
[3] Flörke, W.: Methode und Praxis des chemischen Unterrichts, Quelle und Meyer, Heidelberg, 1951, Seite 92 und Göttel, W.: Chemie in der Schule 1954, Heft 2, Seite 62 ff.

schließt das Rohr mit zwei durchbohrten Stopfen. Das eine Ende des Verbrennungsrohres wird durch Glasrohr und Schlauch über ein U-Rohr mit Kalziumchlorid mit einem Sauerstoffentwickler verbunden, das andere mit einem Absorptionssystem aus zwei Reagenzgläsern mit seitlichem Ansatz (Abb. 28). Das erste Reagenzglas wird mit wenig 10%iger Kalilauge, das zweite mit 30%iger Kalilauge gefüllt. Das Verbindungsrohr zwischen Verbrennungsrohr und erstem Reagenzglas muß einen relativ großen Durchmesser besitzen, damit keine Lauge ins Verbrennungsrohr steigen kann. Vor Beginn des Versuches wird das gefüllte Absorptionssystem genau gewogen.

Durchführung: Durch das Verbrennungsrohr wird Sauerstoff geleitet. Man erhitzt nun den Schwefel an der der Absorptionseinrichtung zugewandten Seite, da sonst die Schwefelflamme Dämpfe von unverbranntem Schwefel mitreißen würde. Nachdem der Schwefel völlig verbrannt ist, wird das Absorptionssystem sofort von der Apparatur getrennt und erneut gewogen.

Ergebnis (Beispiel):

Massezunahme der Vorlage	0,40 g
eingewogener Schwefel	0,81 g
aufgenommener Sauerstoff	0,41 g

0,40 g Schwefel haben sich mit 0,41 g Sauerstoff verbunden. Das Äquivalentgewicht des Schwefels ergibt sich folglich aus der Proportion:

$$0{,}40 : 0{,}41 = x : 8$$

$$x = \frac{8 \cdot 0{,}40}{0{,}41} = 7{,}8\,.$$

Das Äquivalentgewicht des Schwefels wurde also zu 7,8 bestimmt (genauer Wert 8,015).

Gefahrenhinweis: Der Schwefel ist vorsichtig zu erhitzen, da Schwefeldämpfe mit Sauerstoff ein explosives Gemisch ergeben. Schutzscheibe verwenden!

5. KAPITEL

Wasserstoff, Wasser und Wasserstoffperoxid

Wasserstoff

! Warnung! Vor dem Erhitzen oder Entzünden des Wasserstoffs muß man sich durch die Knallgasprobe von der Reinheit des Gases überzeugen. Zu diesem Zweck fängt man das entweichende Gas in einem Reagenzglas durch Luftverdrängung auf und entzündet es; das Reagenzglas muß beim Füllen mit Wasserstoff und beim Abbrennen des Wasserstoffs mit der Mündung nach unten gehalten werden. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff verpufft beim Entzünden mit pfeifendem Geräusch oder lautem Knall. Bei positivem Ausfall der Knallgasprobe muß diese nach einiger Zeit wiederholt werden. Erst wenn der Wasserstoff ohne Knall und zischendes Geräusch abbrennt, kann er ohne Gefahr experimentell verwendet werden.

Darstellung von Wasserstoff

47 Reduktion von Wasserdampf durch erhitzte Metalle

Weithalsrundkolben (250 ml), pneumatische Wanne, schwerschmelzbare Reagenzgläser (Länge 180 mm, innere Weite 21 mm), Standzylinder, Pipette, Gasableitungsrohr, durchbohrter Stopfen, Stativmaterial, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Magnesiumspäne, Zinkstaub oder -grieß, Eisenfeilspäne, Sand oder Kieselgur

Magnesium als Reduktionsmittel

Durchführung a: In ein schwerschmelzbares Reagenzglas tropft man mit einer Pipette etwa 1 ml Wasser und gibt so viel Sand oder Kieselgur zu, bis ein dicker Brei entsteht. Dann bringt man mit einer Papierrinne in das waagerecht gehaltene Glas vor den feuchten Sand Magnesiumspäne, spannt das Glas schwach geneigt an ein Stativ und verschließt es durch einen durchbohrten Gummistopfen mit Gasableitungsrohr, das in eine pneumatische Wanne führt (Abb. 29). Das trockene Magnesium wird kräftig erhitzt, bis es an einer Stelle aufglüht. Nun treibt man durch fächelndes Erhitzen des feuchten Sandes Wasser-Dampf über das erhitzte Magnesium.
Ergebnis: Das Metall glüht hell auf. Es entsteht Wasserstoff, der in einem

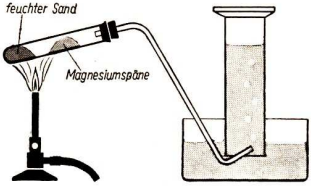


Abb. 29 Reduktion von Wasserdampf durch Magnesiumspäne

Standzylinder aufgefangen werden kann oder nach negativem Ausfall der Knallgasprobe entzündet wird. Das Magnesium geht in weißes Magnesiumoxid über:

$$Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2\uparrow.$$

Bemerkung: Verläuft die Reaktion zu heftig, so unterbricht man die Wasserdampfentwicklung für kurze Zeit.

Gefahrenhinweis: Kein Magnesiumpulver verwenden! Dieses reagiert beim Erhitzen explosionsartig!

Durchführung b: In einem Weithalsrundkolben (250 ml) wird Wasser zum Sieden erhitzt (Abb. 30). Mit einer Tiegelzange hält man ein Stück brennendes Magnesiumband in den Wasserdampf.

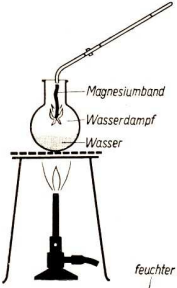


Abb. 30 Reduktion von Wasserdampf durch Magnesiumband

Ergebnis: Magnesium reagiert kräftig mit dem Wasserdampf. Es entsteht Wasserstoff, der sich am Kolbenhals entzündet. Das Magnesiumband geht in Magnesiumoxid über.

Zink als Reduktionsmittel

Der Versuch wird, wie mit Magnesium in Durchführung a) beschrieben, ausgeführt. Man verwendet Zinkstaub oder besser Zinkgrieß (Abb. 31).

Ergebnis: Die Reaktion verläuft weniger heftig; das Zink glüht aber ebenfalls auf. Es bildet sich Zinkoxid, das in der Hitze gelb, beim Erkalten weiß ist:

$$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2\uparrow.$$

Bemerkung: Das entstehende Zinkoxid ist oft schlecht zu erkennen.

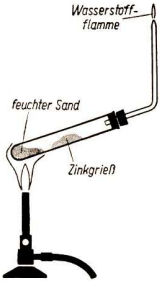


Abb. 31 Reduktion von Wasserdampf durch Zinkgrieß

Eisen als Reduktionsmittel

Durchführung: Man tropft mit einer Pipette höchstens 1 ml Wasser in ein Reagenzglas und füllt es bis 2 cm unter die Öffnung mit Eisenfeilspänen. Dann erhitzt man das Eisen im mittleren Teil des Reagenzglases kräftig (Abb. 32).

Ergebnis: Es entsteht Wasserstoff:

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2\uparrow.$$

Bemerkung: Das entstehende Eisen(II, III)-oxid ist nicht gut zu erkennen. Die Eisenfeilspäne können mehrmals verwendet werden.

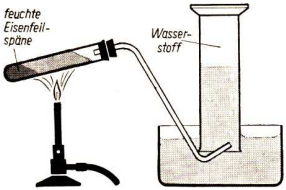
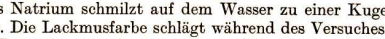


Abb. 32 Reduktion von Wasserdampf durch Eisen

48 Zersetzung von Wasser durch Kalzium und Natrium

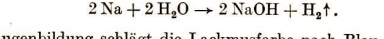
a) Reagenzglas, Brenner
Kalziumspäne
b) Becherglas, Drahtnetz, Messer, Filtrierpapier, Schutzbrille
Natrium, Lackmustinktur

Durchführung a (Zersetzung von Wasser durch Kalzium):
Man wirft Kalziumspäne in ein Reagenzglas mit Wasser. Gegebenenfalls kann die Reaktion durch Erwärmen beschleunigt werden.
Ergebnis: Es entsteht Wasserstoff:



$$Ca + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow .$$

Bemerkung: Man kann diesen Versuch auch mit Magnesiumspänen durchführen, die mit Methanol gereinigt worden sind. Die Reaktion verläuft sehr langsam, kann aber durch Erwärmen etwas beschleunigt werden.
Durchführung b (Zersetzung von Wasser durch Natrium):
Ein erbsengroßes Stück Natrium wird mit Filtrierpapier getrocknet, mit einem Messer völlig entrindet und in ein Becherglas mit Wasser geworfen, das mit Lackmustinktur schwach angefärbt ist. Sofort nach dem Einwerfen wird das Becherglas mit einem engmaschigen Drahtnetz bedeckt.
Ergebnis: Das Natrium schmilzt auf dem Wasser zu einer Kugel, die zischend hin und her fährt. Die Lackmusfarbe schlägt während des Versuches nach Blau um.
Erläuterung: Das schmelzende Natrium reagiert mit dem Wasser unter Natriumhydroxidbildung. Dabei wird Wasserstoff frei:



$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2\uparrow .$$

Durch die Laugenbildung schlägt die Lackmusfarbe nach Blau um. — Bildet sich eine Wasserstoffflamme, so ist diese durch Natrium gelb gefärbt.
Gefahrenhinweis: Beim Zerschneiden wird das Natrium nur mit einer Tiegelzange angefaßt. Es darf dabei nicht mit Wasser in Berührung kommen.
Setzt sich während des Versuches das Natriumkügelchen am Glasrand fest, so verhindert eine sich bildende Wasserstoffhülle für kurze Zeit die Reaktion des Natriums mit dem Wasser. Erst nach dem Abkühlen wird es vom Wasser benetzt und zerspringt dann häufig mit scharfem Knall, wobei sich der Wasserstoff entzündet. Die Augen müssen sorgfältig vor Natriumspritzern geschützt werden, da diese zur Erblindung führen können (Schutzbrille!). Das Becherglas, in dem die Reaktion stattfindet, darf niemals mit einer Scheibe überdeckt werden, da sich dann mit der eingeschlossenen Luft Knallgas bildet, wodurch Explosionen eintreten können.
Keinesfalls darf Kalium an Stelle von Natrium verwendet werden! Die Reaktion des Kaliums mit Wasser ist äußerst heftig. Der Versuch ist besonders gefährlich wegen seiner großen Reaktionsgeschwindigkeit. Augenblicklich kommt es zu Explosionen, durch die das Becherglas zertrümmert werden kann.

49 Einwirkung von Säuren auf granuliertes Zink

3 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Zink (granuliert), Salzsäure (2 n), Schwefelsäure (2 n), Äthansäure (Essigsäure)

Durchführung: In je ein Reagenzglas füllt man
a) 10 ml 2n Salzsäure,
b) 10 ml 2n Schwefelsäure,
c) 10 ml 2n Äthansäure
und wirft je ein Körnchen granuliertes Zink ein.
Ergebnis: Es tritt eine starke Gasentwicklung in der Salz- und Schwefelsäure ein, eine geringe in der Äthansäure.
Erläuterung:

a) $Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$,
b) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$,
c) $Zn + 2\,CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2\uparrow$.

Die schwache Gasentwicklung in c) beruht auf dem geringen Dissoziationsgrad der Äthansäure.
Bemerkung: Störungen der Wasserstoffentwicklung treten (besonders in schwachen Säuren) dann ein, wenn sich um die glatte, reine Oberfläche der Zinkkörner eine dünne, gleichmäßige Hülle von Wasserstoff legt, die eine Reaktion zwischen Säure und Metall verhindert. Die Störungen können ausgeschaltet werden, wenn man das granulierte Zink kurze Zeit in eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Kupfersulfatlösung legt. Das verkupferte Zink liefert auch in stark verdünnten Säuren einen gleichmäßigen Gasstrom.
Verwendet man gewöhnliches Zinkblech, so kann giftiger Arsenwasserstoff entstehen. In diesem Fall muß der Versuch unter dem Abzug durchgeführt werden. !

Vergleich der Wasserstoffionenkonzentrationen verschiedener Säuren — prop ä deutische Behandlung des pH-Wertes **50**

3 Erlenmeyerkolben (250 ml), 3 Meßkolben (1000 ml), 3 pneumatische Wannen, 3 graduierte Röhren, 3 Gasableitungsrohre, 3 durchbohrte Gummistopfen, Stativmaterial
Schwefelsäure (0,1 n), Äthansäure (0,1 n), Zitronensäure (0,1 n, hergestellt aus kristallwasserfreier Säure)

Durchführung: In je einen Erlenmeyerkolben füllt man je 100 ml 0,1 n Schwefelsäure, Äthansäure und Zitronensäure. Dann trägt man in die Säuren je 0,5 g Magnesiumspäne ein und verschließt die Kolben schnell durch Stopfen mit Gasableitungsrohr. Der entstehende Wasserstoff wird pneumatisch in graduierten Röhren aufgefangen (Abb. 33). In bestimmten Zeitabständen liest man die Menge des gebildeten Wasserstoffs ab.
Ergebnis: Schwefelsäure wirkt am heftigsten auf das Magnesium ein; bei Äthansäure und Zitronensäure verläuft die Reaktion wesentlich langsamer. Hieraus kann der Begriff des pH-Wertes propädeutisch abgeleitet werden.

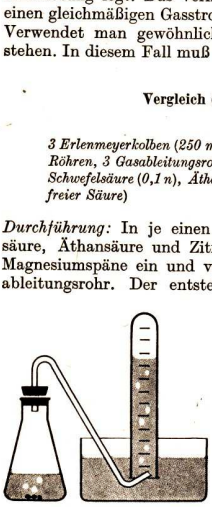


Abb. 33 Vergleich der Wasserstoffionenkonzentration verschiedener Säuren

[1] G. Meyendorf: Chemie in der Schule, 1959, Heft 10, S. 487 ff.

Bemerkung: Für die Herstellung der 0,1 n Säuren verwendet man entweder Fixanalampullen, oder man verdünnt
5,1 g Schwefelsäure (96%ig),
6,1 g Äthansäure (Eisessig) und eine Lösung von
6,4 g kristallwasserfreier Zitronensäure auf 1000 ml.

51 Wasserstoffentwicklung im KIPPschen Apparat

Kippscher Apparat
Zink (granuliert), Schwefelsäure (verd.) oder Salzsäure (verd.)

Durchführung: Der KIPPsche Apparat ist ein Gasentwickler, bei dem die Gasentwicklung jederzeit unterbrochen werden kann. Granuliertes Zink wird auf das Porzellan- oder Ledersieb gebracht, das die mittlere Kugel von der unteren Halbkugel scheidet. Man achte darauf, daß kein Metall in die Bodenkugel fällt! Bei geöffnetem Hahn wird die Salzsäure oder Schwefelsäure in den Kugeltrichter gegossen, bis sie die mittlere Kugel zur Hälfte füllt. Sogleich beginnt die Gasentwicklung, die durch Schließen des Hahnes beendet wird, da der im Inneren der Kugel entstehende Gasdruck die Säure wieder in den Kugeltrichter emporpreßt.
Erläuterung:

$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow,$$
$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

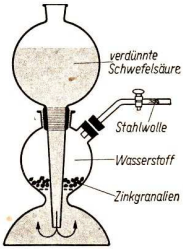


Abb. 34
KIPPscher Gasentwickler

Bemerkung: Während der Gasentwicklung zirkuliert die Flüssigkeit in der Apparatur, da die gebildete Zinksalzlösung spezifisch schwerer ist und nach unten sinkt. Die unverbrauchte, spezifisch leichtere Säure steigt nach oben. Bei langsamer Gasentwicklung kann dieser Flüssigkeitsstrom aussetzen und die Gasentwicklung vorzeitig aufhören. Man schließt dann den Hahn, wartet, bis sich die untere Kugel zur Hälfte entleert hat, und schüttelt die Flüssigkeit kräftig durch. Danach arbeitet der Gasentwickler wieder normal, bis die Säure verbraucht ist (Abb. 34).
Gefahrenhinweis: Während der Durchführung eines Versuches, bei dem Wasserstoff verbrannt oder erhitzt wird, darf keinesfalls die obere Kugel des KIPPschen Adpparates herausgenommen und Zink nachgefüllt werden. Dabei entsteht auf jeden Fall Knallgas!

! Man verwende nur arsenfreies Zink, um Vergiftungen durch entstehenden Arsenwasserstoff zu vermeiden.

52 Apparatur für die Erzeugung geringer Gasmengen

Tropftrichter, weites Reagenzglas, rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit Hahn, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Gummischeibe
Zink (granuliert), Schwefelsäure (verd.), Salzsäure (verd.)

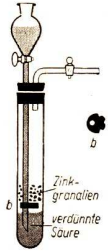


Abb. 35
Entwickler für geringe Gasmengen

Vorbereitende Arbeiten: Da die meisten Apparaturen nach dem gleichen Prinzip arbeiten, sei hier nur eine typische Form beschrieben.
Ein Tropftrichter wird in eine Bohrung eines doppelt durchbohrten Gummistopfens eingepaßt, mit dem ein weites Reagenzglas verschlossen werden kann. Auf das Trichterrohr wird dann noch eine dicke Gummischeibe geschoben, die mit etwa 2 mm Toleranz in das weite Reagenzglas paßt (Abb. 35) und deren Ränder eingekerbt sind. In die freie Bohrung des Stopfens setzt man ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit Hahn ein.
Man stellt nun den Trichterhals so weit in das Reagenzglas, daß sich die Gummischeibe etwa 3 cm unter dem Rand des Reagenzglases befindet und füllt granuliertes Zink ein. Nun verschließt man das Reagenzglas fest mit dem Stopfen und füllt in den Trichter, dessen Hahn stets geöffnet sein muß, verdünnte Säure. Durch Öffnen des Hahns am Ableitungsrohr läßt man die Säure im Reagenzglas bis dicht unter die Gummischeibe steigen und schließt den Hahn wieder.
Durchführung: Durch Öffnen des Hahns am Gasableitungsrohr gelangt Säure zum Metall, und die Gasentwicklung beginnt. Schließt man den Hahn, so wird die Säure durch den noch entstehenden Wasserstoff in den Trichter zurückgedrängt. Die Gasentwicklung wird damit unterbrochen.
Bemerkung: In dieser Apparatur lassen sich auch Kohlendioxid (vgl. Versuch 360) und Sauerstoff (vgl. Versuch 10) herstellen. Es sind die gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei Versuch 51 zu beachten.

Wasserstoffentwicklung in einer Behelfsapparatur **53**

Erlenmeyerkolben, Tropftrichter, Gasableitungsrohr, doppelt durchbohrter Stopfen
Schwefelsäure (verd.), Zink (granuliert)

Durchführung: Man gibt einige Gramm granuliertes Zink in einen Erlenmeyerkolben und verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in dessen Bohrungen ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr stecken (Abb. 36). Dann läßt man verdünnte Schwefelsäure auf das Metall tropfen.
Ergebnis: Unter Aufschäumen entsteht Wasserstoff.
Bemerkung: Der gleiche Versuch läßt sich unter Verwendung von Eisenpulver und verdünnter Salzsäure durchführen. Die Gasentwicklung ist dann besonders stürmisch. Es entsteht jedoch stark verunreinigter Wasserstoff.

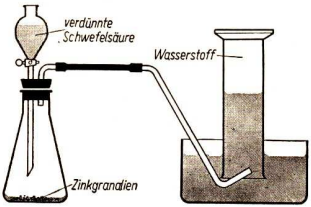


Abb. 36
Behelfsmäßiger Gasentwickler

Nachweis von Wasserstoff

54 Die Wasserstoffflamme

Wasserstoffentwickler, Reagenzglas, Metallrohr, Brenner
Zink (granuliert), Schwefelsäure (verd.)

Durchführung a: Ein mit Wasserstoff gefülltes Reagenzglas wird mit der Mündung nach unten an eine Flamme gehalten.
Ergebnis: Der Wasserstoff brennt mit schwachblauer, kaum sichtbarer heißer Flamme.
Durchführung b: Man läßt Wasserstoff aus einem Metallrohr strömen und entzündet das Gas nach negativem Ausfall der Knallgasprobe.
Ergebnis: Es brennt mit farbloser Flamme.
Bemerkung: Führt man den Versuch mit einem Glasrohr durch, so färbt sich die Flamme schon nach wenigen Sekunden gelb.

Versuche mit Wasserstoff

55 Wasserstoff unterhält die Verbrennung nicht

Starker Draht, Kerze, Standzylinder (mit Wasserstoff gefüllt), Stativmaterial

Durchführung: Eine Kerze wird auf einen starken Draht gesteckt, entzündet und in einen mit Wasserstoff gefüllten Standzylinder eingeführt, der mit der Öffnung nach unten an einem Stativ befestigt ist.
Ergebnis: Die Flamme entzündet den Wasserstoff an der Zylindermündung, während sie selbst in der Wasserstoffatmosphäre erlischt. Beim Herausziehen der Kerze entzündet sich diese wieder an der Wasserstoffflamme. Man kann den Vorgang mehrere Male wiederholen.
Erläuterung: Wasserstoff brennt, unterhält aber die Verbrennung nicht.

56 Demonstration der geringen Dichte des Wasserstoffs

Wasserstoffentwickler, Becherglas (300 bis 500 ml) oder Frischhaltebeutel (PVC oder Perfol mit Schlaufe aus Isolierband[1]*, Waage, Holzklötzchen*

Durchführung: Auf eine Waagschale stellt man ein Becherglas mit der Mündung nach unten auf drei Holzklötzchen oder man hängt mittels eines Henkels aus Isolierband (Abb. 37) einen Frischhaltebeutel ebenfalls mit der Öffnung nach unten an den Waagebalken. Nun tariert man genau aus und verdrängt die Luft aus dem Gefäß durch Wasserstoff.
Ergebnis: Die Waagschale mit dem Gefäß hebt sich.
Erläuterung: Bei 0 °C und 760 Torr hat Luft eine Dichte von $1{,}293\ g \cdot l^{-1}$, Wasserstoff aber nur eine Dichte von $0{,}090\ g \cdot l^{-2}$. Der Auftrieb des Wasserstoffs in Luft beträgt demnach $1{,}2\ kp \cdot m^{-3}$.

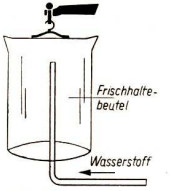


Abb. 37
Demonstration der Dichte des Wasserstoffs

[1] Winderlich-Peter: Lehrbuch der Chemie. Braunschweig, Berlin, Stuttgart, 1954, Seite 34.

Wasserstoff ist leichter als Luft 57

Wasserstoffentwickler, 2 Reagenzgläser (Länge 180 mm, Durchmesser 21 mm), pneumatische Wanne, Brenner

Durchführung: Man füllt zwei Reagenzgläser mit Wasserstoff und hebt sie gleichzeitig aus der pneumatischen Wanne. Das erste Reagenzglas kehrt man mit der Mündung nach oben und nähert es nach 10 bis 20 Sekunden einer Flamme. Das zweite Reagenzglas bleibt in der ursprünglichen Lage. Man nähert es ebenfalls einer Flamme.
Ergebnis: Im ersten Reagenzglas erfolgt eine Knallgasexplosion, im zweiten brennt der Wasserstoff ruhig ab.
Erläuterung: Aus dem ersten Reagenzglas ist der Wasserstoff teilweise auf Grund seiner geringen Dichte nach oben entwichen, wodurch ein Wasserstoff-Luft-Gemisch entstand.

Umgießen von Wasserstoff 58

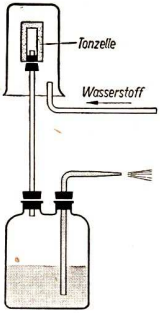
Wasserstoffentwickler, 2 Standzylinder (100 ml), Brenner, Stativ

Durchführung: Man „gießt" entsprechend Abbildung 38 Wasserstoff aus einem Gefäß in das andere und prüft im zweiten Glas auf Wasserstoff.
Gefahrenhinweis: Oberen Standzylinder mit einem Lappen umwickelt an ein Stativ spannen! Knallgasexplosionsgefahr! **!**

Abb. 38 Umgießen von Wasserstoff

Diffusion von Wasserstoff 59

Wasserstoffentwickler, Becherglas, Woulfesche Flasche, Tonzelle, 2 rechtwinklig gebogene Glasrohre, 3 durchbohrte Gummistopfen



Vorbereitende Arbeiten: Eine poröse Tonzelle wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dem ein gerades Glasrohr steckt. Dieses Rohr ist durch einen durchbohrten Gummistopfen geschoben, mit dem ein Tubus einer wassergefüllten WOULFEschen Flasche verschlossen wird. Der zweite Tubus der WOULFEschen Flasche wird ebenfalls mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Schenkel eines rechtwinklig gebogenen Glasrohres bis zum Boden der Flasche geschoben ist (Abb. 39).
Durchführung: Man stülpt ein Becherglas über die Tonzelle und leitet Wasserstoff darunter.
Ergebnis: Es spritzt Wasser aus dem gewinkelten Rohr. Unterbricht man die Wasserstoffentwicklung, so perlt Luft durch das Rohr in die WOULFEsche Flasche.
Erläuterung: Wasserstoff diffundiert schneller durch die

Abb. 39 Diffusion von Wasserstoff

Tonzelle als die im Innern befindliche Luft nach außen; in der WOULFEschen Flasche entsteht ein Überdruck. Unterbricht man die Wasserstoffentwicklung, so diffundiert der in der Zelle befindliche Wasserstoff schneller heraus als die Außenluft ins Innere. Es entsteht ein Unterdruck.

60 Leichte Seifenblasen

Wasserstoffentwickler, Abdampfschale, Tonpfeife oder Trockenrohr, Schlauch
Schmierseife (bzw. flüssige Seife), destilliertes Wasser, Propantriol (Glyzerin)

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt eine haltbare Seifenlösung her, indem man Schmierseife in eine Abdampfschale mit destilliertem Wasser gibt und, ohne zu erwärmen, etwa einen Tag wartet, bis sich die Seife gelöst hat. Nach dem Umschütteln setzt man der Seifenlösung noch etwas reines Propantriol zu. Flüssige Seife (Haarwaschseife) kann nach Zufügen einiger Tropfen Propantriol sofort verwendet werden.

Abb. 40 Erzeugung von Seifenblasen

Durchführung: Man läßt Wasserstoff aus einem weiten Rohr (Tonpfeife, Trockenrohr) in die Seifenlösung strömen (Abb. 40).
Ergebnis: Es entstehen Seifenblasen, die zur Decke emporsteigen. Durch einen brennenden Span können sie zur Verpuffung gebracht werden.

61 Demonstration einer Knallgasexplosion[1]

Sauerstoffentwickler, Wasserstoffentwickler, Gasmeßglocke (500 ml), Verbindungsschlauch
Eisenschale
Holzstab, flüssige Seife

Vorbereitende Arbeiten: Eine Gasmeßglocke wird zunächst mit 300 ml Wasserstoff und anschließend mit 150 ml Sauerstoff gefüllt, der durch katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mittels Braunstein erzeugt wird.
Durchführung: Man leitet das Gasgemisch in kräftigem Strom in eine flache Eisenschale, in der sich eine verdünnte Lösung von flüssiger Seife befindet. Dabei sind alle Flammen mindestens im Umkreis von zwei Metern zu entfernen! Sobald sich genügend Blasen gebildet haben, schließt man den Hahn der Gasmeßglocke und stellt sie mindestens zwei Meter weit weg.
Erst jetzt hält man einen brennenden Holzstab an die Seifenblasen.
Ergebnis: Die Blasen zerplatzen mit ohrenbetäubendem Knall.
Bemerkung: Vor der Durchführung des Versuchs werden die Schüler angewiesen, den Mund zu öffnen (Druckausgleich, um Ohrenverletzungen vorzubeugen).
Gefahrenhinweis: Der Sauerstoff darf für diesen Versuch nicht durch Erhitzen von Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat mit Braunstein erzeugt werden. Durch den entstehenden Sauerstoff werden leicht glühende Kaliumpermanganatteilchen in die Gasmeßglocke mitgerissen, wodurch Knallgasexplosionen hervorgerufen werden können!

[1] Eine andere Apparatur zur Demonstration der Reaktion explosiver Gasgemische beschreiben Schröder, H. und J. Blöcker: Chemie in der Schule, 1958, Heft 10, Seite 478 ff.

Reduktion von Metalloxiden durch Wasserstoff 62

Wasserstoffentwickler, Trockenrohr, Verbrennungsrohr, Glasrohr, Schlauchverbindungen, durchbohrte Stopfen, 2 Brenner, Glaswolle, Stativmaterial
Kupfer(II)-oxid in Drahtform, Blei(II)-oxid, Eisen(III)-oxid, Kalziumchlorid

Durchführung: Man füllt in ein Verbrennungsrohr (Supremax) etwa 20 g Kupfer(II)-oxid (Drahtform) und leitet durch ein vorgeschaltetes Trockenrohr mit Kalziumchlorid Wasserstoff durch die Apparatur, der nach negativem Ausfall der Knallgasprobe in einem nachgeschalteten Brenner, dessen Schornstein entfernt wurde, verbrannt wird (vgl. Versuch 41, Abb. 25). Man erhitzt nun das Rohr mit dem Kupfer(II)-oxid.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit setzt die Reduktion unter Aufglühen ein. Gleichzeitig erlischt die Wasserstoffflamme am Ende der Apparatur. Man kann jetzt den Brenner entfernen, ohne daß die Reaktion zum Stillstand kommt. Hinter dem Kupfer(II)-oxid schlägt sich an den kälteren Teilen des Verbrennungsrohres Wasser nieder. Nach beendeter Reduktion läßt man das gebildete Kupfer im Wasserstoffstrom erkalten.
Erläuterung:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O.$$

Bemerkung: Man kann den Versuch auch mit geringeren Substanzmengen durchführen. Dann kann man jedoch die positive Reaktionswärme dieser Reaktion nicht so gut beobachten.
Erweiterung: In der gleichen Apparatur können auch Eisen(III)-oxid und Blei(II)-oxid reduziert werden.
Die Reduktion des Eisen(III)-oxids mit Wasserstoff ist umkehrbar.
Bei der Reduktion von Blei(II)-oxid bildet sich mit dem Glas Bleisilikat. Es sind deshalb Porzellanschiffchen zu verwenden, aus denen das Blei nach beendeter Reaktion mit einem Holzstab herausgekratzt werden kann.

Demonstration des Sauerstoffverbrauchs bei der Verbrennung von Wasserstoff[1] 63

Wasserstoffentwickler, pneumatische Wanne, Standzylinder, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindungen, Brenner, Stativmaterial

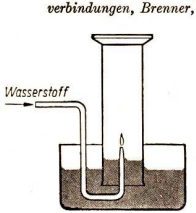


Abb. 41 Sauerstoffverbrauch bei der Verbrennung von Wasserstoff

Durchführung: Wasserstoff wird durch ein Gasableitungsrohr geleitet, das in eine pneumatische Wanne eintaucht (Abb. 41). Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird der Wasserstoff entzündet und der Gasstrom so geregelt, daß nur eine kleine Flamme brennt. Dann stülpt man einen Standzylinder so tief über die Flamme, daß er in das Sperrwasser eintaucht.
Ergebnis: Alsbald steigt das Wasser im Gefäß. Dadurch ist zu erkennen, daß auch bei der Verbrennung von Wasserstoff Sauerstoff verbraucht wird. Sobald die Flamme erloschen ist, muß die Wasserstoffzufuhr augenblicklich unterbrochen werden!

[1] Kirjuschkin: Chemie–Lehrbuch für die 7. Klasse der Mittelschulen. Moskau 1957, Seite 50.

Bemerkung: Man verwende einen KIPPschen Apparat oder einen anderen Gasentwickler, bei dem die Wasserstoffzufuhr sofort unterbrochen werden kann.

Wasser

64 Demonstration der Wasserbildung bei der Verbrennung von Wasserstoff

Wasserstoffentwickler, Sauerstoffentwickler, 2 Trockenrohre, Weithalsrundkolben (250 oder 500 ml), pneumatische Wanne, Lötrohr bzw. Glasrohr, Schlauchverbindung, Brenner, Stativmaterial, Gummistopfen
Kalziumchlorid

Vorbereitende Arbeiten: Ein trockener Weithalsrundkolben wird mit durch Kalziumchlorid getrocknetem Sauerstoff gefüllt und mit einem Gummistopfen verschlossen.
Durchführung: Man entwickelt Wasserstoff und leitet ihn zunächst durch ein vorgeschaltetes Trockenrohr mit Kalziumchlorid und dann in ein Lötrohr (notfalls in ein entsprechend gebogenes Glasrohr). Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird der Wasserstoff entzündet. Nun bringt man den Rundkolben in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne, entfernt den Stopfen und senkt die Wasserstoffflamme bis in die Mitte des Gefäßes (Abb. 42).
Ergebnis: Die Wandung beschlägt mit Wasser. Ist der Kolben gut entfettet (mit Fit gereinigt), so läuft das Wasser am Boden des Gefäßes zusammen.

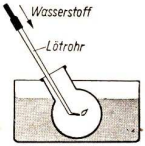


Abb. 42
Bildung von Wasser bei der Verbrennung des Wasserstoffs

! *Gefahrenhinweis:* Erlischt die Flamme während des Versuches aus irgendeinem Grunde, ist das Lötrohr sofort aus dem Kolben herauszunehmen und ein neuer, mit Sauerstoff gefüllter Kolben zu verwenden.

65 Thermische Dissoziation des Wassers[1]

Erlenmeyerkolben (250 ml), pneumatische Wanne, Reagenzglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindung, Dreifuß, Drahtnetz, Brenner, Siedesteinchen, Stellwiderstand, dicke Kupferdrähte, Platindrahtwendel (Drahtdurchmesser 0,3 bis 0,5 mm), Stromzuführungen

Vorbereitende Arbeiten: Ein Gummistopfen mit Gasableitungsrohr wird gasdicht mit zwei dicken Kupferdrähten durchbohrt, deren andere Enden umgebogen und durch eine aufliegende

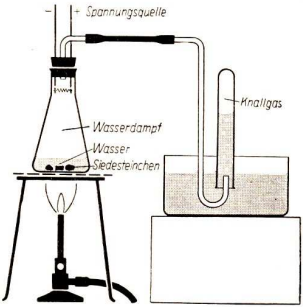


Abb. 43 Thermische Dissoziation des Wassers

[1] Arendt-Dörmer: Technik der Experimentalchemie. Heidelberg 1954, Seite 353.

Platindrahtwendel verbunden werden (Durchmesser des Platindrahtes 0,3 bis 0,5 mm). Der Stopfen wird nun fest auf einen Erlenmeyerkolben aufgesetzt, in dem sich Wasser und einige Siedesteinchen befinden (Abb. 43). Ferner wird eine pneumatische Wanne bereitgestellt.

Durchführung: Das Wasser wird erhitzt; es muß während der Durchführung des Versuches stets schwach sieden. Hierauf wird über einen Stellwiderstand ein Strom von 5 bis 10 A angelegt, so daß die Platinwendel zur Weißglut kommt. (Vorsicht, daß der Platindraht nicht durchschmilzt!)

Ergebnis: Es entwickelt sich ein Gas, von dem man im Reagenzglas pneumatisch eine kleine Menge auffängt und als Knallgas identifiziert.

Bemerkung: Man muß darauf achten, daß das Wasser aus der pneumatischen Wanne nicht zurücksteigt.

Quantitative Synthese des Wassers bei Temperaturen über 100 °C 66

Wasserstoffentwickler, Sauerstoffentwickler, Gaßmeßrohr mit Glasmantel, 2 Trockenrohre, Niveaurohr, Pipette, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Asbestpapier, Thermometer (Meßbereich bis 200 °C), 2 durchbohrte Korkstopfen, Funkeninduktor, Stellwiderstand, Metallband, Kupferdraht
Quecksilber, Kalziumchlorid, Wasserglas

Vorbereitende Arbeiten:

a) Die Platinösen des Gasmeßrohres werden durch dünnen, elastischen Kupferdraht mit dem Funkeninduktor verbunden. Das Gasmeßrohr wird nun mittels durchbohrter Korkstopfen in einen Glasmantel eingesetzt. Zu diesem Zweck halbiert man den oberen Stopfen, in den auch ein Thermometer (Meßbereich bis 200 °C) eingepaßt wird. Auf den Glasmantel wird mit Wasserglas oben und unten je ein 1,5 cm breiter Ring aus Asbestpapier geklebt, auf denen Metallbänder befestigt werden, die durch eine Heizdrahtwendel mit etwa 25 Windungen verbunden werden. Die untere Öffnung des Gasmeßrohres wird durch einen Gummischlauch fest mit einem Niveaugefäß verbunden (Abb. 44).

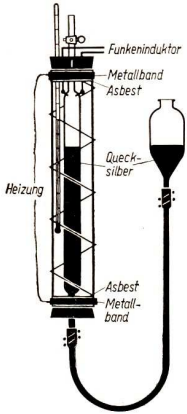


Abb. 44 Quantitative Synthese des Wassers

b) Vor der Durchführung des Versuches müssen die Apparatur und das Quecksilber sorgfältig getrocknet werden. Dazu schließt man die gesamte Apparatur am Niveaugefäß an eine Wasserstrahlpumpe an und saugt Luft hindurch. Vor das Gasmeßrohr wird dabei ein Trockenrohr mit Kalziumchlorid geschaltet. Das Quecksilber (etwa 500 g) wird unter dem Abzug durch etwa einstündiges Erhitzen auf 150 °C getrocknet (Vorsicht! vgl. Versuch 1).

c) Man läßt in das tief gehaltene Niveaurohr Quecksilber fließen, öffnet den Hahn und füllt durch Heben des Niveaurohres das gesamte Gasmeßrohr mit Quecksilber. Nun schaltet man den Heizstrom ein und steigert mit einem Stellwiderstand langsam die Temperatur, bis etwa 140 °C erreicht sind. Bleibt die Temperatur annähernd konstant, ist das Gerät für den Versuch vorbereitet.

Durchführung: Man leitet genau 6 ml gut mit Kalziumchlorid getrockneten Wasserstoff und 3 ml ebenso getrockneten Sauerstoff in die Apparatur. Die Gasmengen werden jeweils bei Niveaugleichheit und einer bestimmten gleichen Temperatur abgelesen. Danach erzeugt man durch Schiefhalten des Niveaurohres einen Unterdruck im Gasmeßrohr und zündet das Gasgemisch.
Ergebnis: Bei sorgfältiger Ausführung entstehen genau 6 ml Wasserdampf.
Erläuterung:

$$\begin{array}{lll} 2\,H_2 + O_2 & \rightarrow & 2\,H_2O\,. \\ 2\,RT \quad 1\,RT & & 2\,RT \end{array}$$

Bemerkung: Damit in der Kapillare des Gasmeßrohres, die sich teilweise außerhalb des Mantels befindet, kein Wasserdampf kondensieren kann, tropft man nach Einleiten der Gase etwas Quecksilber in die Öffnung der Kapillare. Man erzeugt einen geringen Unterdruck. Nun öffnet man den Hahn vorsichtig, bis der innere Teil der Kapillare mit Quecksilber gefüllt ist.

67 Bestimmung der Bildungswärme des Wassers

Wasserstoffentwickler, Sauerstoffentwickler, 2 Trockenrohre, Verbrennungsgefäß (vgl. Abb. 45), Quarzröhrchen oder Glasrohr (Länge 100 mm, innerer Durchmesser 3 mm), Kühlrohr, Becherglas (1 l, hohe Form), Waage, Thermometer (Skalenteilung in 0,1 Grad), Gummistopfen, 2 durchbohrte Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner, Rührer
Kalziumchlorid

Vorbereitende Arbeiten: In das Verbrennungsgefäß, das man vom Glasbläser herstellen läßt, wird mittels Gummistopfen ein Quarzröhrchen (innerer Durchmesser 3 mm) oder ein entsprechend verjüngtes Rohr von etwa 100 mm Länge eingepaßt. Der verjüngte Teil des Verbrennungsgefäßes wird durch einen durchbohrten Gummistopfen geschoben, der in das Kühlrohr eingesetzt wird. Aus einem Draht wird weiterhin ein Rührer gebogen. Das Gerät wird durch ein Becherglas (1 l, hohe Form und ein Thermometer mit einer Skalenteilung in 0,1 Grad vervollständigt (Abb. 45). Man wägt nun zuerst das gesamte Gerät mit Thermometer und Becherglas auf 1 g genau und dann das Verbrennungsgefäß mit Gummistopfen und Kühlrohr auf 0,01 g genau. Zuletzt wird 1 l Kühlwasser bereitgestellt. Der Versuch darf erst am folgenden Tag durchgeführt werden, damit Kühlwasser und die gesamte Apparatur in der Zwischenzeit die Raumtemperatur annehmen können.
Durchführung: Man füllt das Becherglas mit einer genau gemessenen Menge des Kühlwassers, das bis etwa 2 cm unter den Rand des Glases reichen soll. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wird gemessen. Dann stellt man das Gerät — Verbrennungsgefäß und Kühlrohr, aber vorerst noch ohne Quarzrohr — hinein. Das Verbrennungsgefäß wird nun einseitig mit einem Gummistopfen verschlossen. Hierauf verbindet man den offenen Schenkel des

Abb. 45 Bestimmung der Bildungswärme des Wassers

Verbrennungsgefäßes mit einem Sauerstoffentwickler und leitet einen mäßigen Strom mit Kalziumchlorid getrockneten Sauerstoff durch das Gerät. Inzwischen wird ebenso getrockneter Wasserstoff durch das Quarzrohr geleitet und nach negativem Ausfall der Knallgasprobe entzündet.
Man setzt nun den Stopfen mit dem Quarzrohr fest in die Apparatur ein und hält die Reaktion unter ständigem Rühren des Kalorimeterwassers so lange in Gang, bis sich 1 bis 2 ml Wasser im Kühlrohr gesammelt haben. Dann nimmt man das Quarzrohr heraus, löscht die Flamme, unterbricht den Sauerstoffstrom und mißt die Temperatur des Kalorimeterwassers. Nun wird das Verbrennungsgerät aus dem Wasser genommen und mit einem Lederlappen außen abgetrocknet, wobei sorgsam darauf zu achten ist, daß das gebildete Wasser nicht verschüttet wird. Dann wird es erneut gewogen.

Auswertung (Beispiel):

entstandene Wassermasse	0,54 g	Endtemperatur des Kalorimeterwassers	20,0 °C
Anfangstemperatur des Kalorimeterwassers	18 °C	Volumen des Kalorimeterwassers	960 ml
		Masse der Apparatur	200 g

Die spezifische Wärme von Glas beträgt 0,2 $cal \cdot g^{-1}$. Zur Erwärmung von 200 g Glas (Masse der Apparatur) um ein Grad ist folglich die gleiche Wärmemenge notwendig, wie zur Erwärmung von 40 g Wasser um ein Grad. Bei der Berechnung kann deshalb auf 1000 ml (960 + 40) Kalorimeterwasser bezogen werden.
Bei der Bildung von 0,54 g Wasser werden 1000 g Kalorimeterwasser um zwei Grad erwärmt; das entspricht 2,0 kcal. Da bei der Bildung von 0,54 g Wasser 2,0 kcal abgegeben werden, entstehen bei der Bildung von 1 Mol Wasser (18 g) 66,6 kcal:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O\,; \qquad Q = -2 \cdot 66{,}6\,\text{kcal}\,.$$

Theoretischer Wert: $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O\,; \qquad Q = -2 \cdot 68{,}35\,\text{kcal}\,.$

Bemerkung: Die Wasserstoffflamme muß kräftig gelb brennen und etwa 2,5 mm lang sein. Brennt sie fahl, so fehlt es an Sauerstoff, wird die Flamme immer kleiner, so fehlt Wasserstoff. Die Flamme ist stets richtig zu regulieren!
Gefahrenhinweis: Die Gasentwickler müssen sorgfältig vorbereitet werden. Erlischt die Flamme, dann ist das Quarzrohr sofort zu entfernen und die Apparatur vor der Weiterführung des Versuches mit Sauerstoff durchzuspülen.

Wasserstoffperoxid

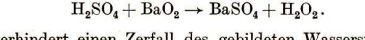
Wenn nicht anders vermerkt, wird für die Versuche eine 30%ige Lösung von Wasserstoffperoxid (Perhydrol) auf das zehnfache Volumen verdünnt. Man achte darauf, daß kein Perhydrol auf die Haut kommt; es wirkt stark ätzend!

Darstellung von Wasserstoffperoxid

Darstellung von Wasserstoffperoxid aus Bariumperoxid **68**

Becherglas, Trichter, Abdampfschale, Reibschale, Pistill, Filter
Bariumperoxid, Schwefelsäure (verd.), Eis, Kältemischung

Durchführung: Bariumperoxid wird fein gepulvert und mit Eiswasser zu einem dünnen Brei vermengt. Dann rührt man den Brei langsam in verdünnte Schwefelsäure (1:5) ein, die sich in einer Abdampfschale befindet und die vorher durch eine Kältemischung (Versuch 269) abgekühlt wird. Danach wird filtriert.
Ergebnis: Das Filtrat enthält Wasserstoffperoxid. Mit dem Filtrat kann man die meisten Wasserstoffperoxid-Reaktionen durchführen.
Erläuterung: Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure reagieren mit Bariumperoxid unter Bildung von Wasserstoffperoxid, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt:



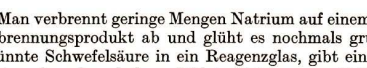
$$H_2SO_4 + BaO_2 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2.$$

Die Kühlung verhindert einen Zerfall des gebildeten Wasserstoffperoxids. Bringt man Bariumperoxid in konzentrierte Schwefelsäure, so setzt eine stürmische Gasentwicklung ein, wobei die Temperatur der Flüssigkeit steigt. Bis etwa 50 °C bildet sich ozonreicher Sauerstoff; übersteigt die Temperatur 75 °C, so entweicht nur Sauerstoff.

69 Darstellung von Wasserstoffperoxid aus Natriumperoxid

Reagenzglas, Porzellanscherben, Brenner, Tiegelzange, Messer
Natrium, Schwefelsäure (verd.), Eis

Durchführung: Man verbrennt geringe Mengen Natrium auf einem Porzellanscherben, kratzt das Verbrennungsprodukt ab und glüht es nochmals gründlich durch. Nun füllt man verdünnte Schwefelsäure in ein Reagenzglas, gibt einige kleine Eisstückchen und zuletzt nach und nach das gebildete Natriumperoxid hinzu.
Ergebnis: In der Flüssigkeit bildet sich Wasserstoffperoxid.
Erläuterung:



$$2\,Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2 \text{ (neben } Na_2O),$$

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2,$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O\uparrow \text{ in statu nascendi}.$$

Bringt man Natriumperoxid in Wasser, so bildet sich als Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid, das in der alkalischen Lösung sofort unter Sauerstoffabgabe zerfällt (Versuch 72). In der gleichen Weise reagieren die Perborate $NaBO_3 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O$.
Gefahrenhinweis: Meist springt der Scherben beim Verbrennen des Natriums.

Nachweis von Wasserstoffperoxid

70 Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf Kaliumdichromat

Reagenzglas
Äthoxyäthan, Schwefelsäure (verd.), Kaliumdichromatlösung (verd.), Wasserstoffperoxidlösung

Durchführung: In einem Reagenzglas versetzt man eine schwefelsaure Wasserstoffperoxidlösung mit äthanolfreiem Äthoxyäthan und mit einer verdünnten Lösung von Kaliumdichromat. Dann verschließt man das Reagenzglas locker mit einem Stopfen und schüttelt das Gemisch kräftig durch.
Ergebnis: Es entsteht eine intensive Blaufärbung in der oberen Äthoxyäthanschicht.

Erläuterung: Die Blaufärbung ist für das unbeständige Chromperoxid CrO_5 charakteristisch, das in schwefelsaurer Lösung aus Dichromat durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid entsteht. Da das Chromperoxid in wäßriger, schwefelsaurer Lösung von Wasserstoffperoxid schnell zu grünem Chrom(III)-sulfat reduziert wird, wird es mit Äthoxyäthan extrahiert, in dem es leichter löslich und beständiger als in Wasser ist.

Oxydation: $K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,CrO_5 + K_2SO_4 + 5\,H_2O$.

Reduktion: $4\,CrO_5 + 6\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O + 7\,O_2$.

Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf Titanylsulfat 71

Vorbereitende Arbeiten

Kolben (1000 ml), Abdampfschale, Brenner, Asbestdrahtnetz, Dreifuß
Titandioxid, Schwefelsäure (konz.), Eiswasser

Durchführung

Reagenzglas
Wasserstoffperoxidlösung, Titanylsulfatlösung

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung von Titanylsulfatlösung): Man erhitzt 1 g Titandioxid TiO_2 mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure in einer Abdampfschale, bis sich weiße Dämpfe entwickeln. Dann kühlt man die Lösung ab und gießt sie vorsichtig in 1000 ml Eiswasser.
Durchführung: Wasserstoffperoxid wird mit Titanylsulfatlösung zur Reaktion gebracht.
Ergebnis: Es bildet sich eine typische Gelbfärbung beziehungsweise Orangefärbung.
Erläuterung: Titandioxid TiO_2 löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Titansulfat $Ti(SO_4)_2$, das beim Verdünnen der Lösung zu Titanylsulfat hydrolysiert wird:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow TiO(SO_4) + H_2SO_4\,.$$

Wasserstoffperoxid oxydiert das farblose Titanylsulfat zu orangegelbem Peroxotitanylsulfat $TiO_2(SO_4)$:

$$TiO(SO_4) + H_2O_2 \rightarrow Ti(O \cdot O)SO_4 + H_2O\,.$$

Dieses bildet mit weiterer Schwefelsäure eine orangegelb gefärbte Lösung der komplexen Säure $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$.

Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel

Untersuchung des Zerfalls von Wasserstoffperoxid 72

2 Reagenzgläser
Lackmuspapier, 30%ige Wasserstoffperoxidlösung (Perhydrol), Säure, Lauge

Durchführung: In zwei Reagenzgläser gibt man je 5 ml Wasserstoffperoxidlösung. Sie wird im ersten Reagenzglas mit wenigen Tropfen Säure angesäuert und im zweiten

Reagenzglas bis zur deutlich alkalischen Reaktion (Lackmuspapier!) mit Lauge versetzt. Beide Gläser werden direktem Sonnenlicht ausgesetzt.
Ergebnis: Im alkalisierten Wasserstoffperoxid findet eine deutlich sichtbare Gasentwicklung (Sauerstoff) statt.
Erläuterung: Konzentrierte Lösungen von Wasserstoffperoxid werden an der Luft allmählich zersetzt. Erwärmung und direkte Einwirkung von Sonnenlicht beschleunigen die Zersetzung. Säurezusatz hemmt den Zerfall, Laugenzusatz fördert ihn (Massenwirkungsgesetz). Käufliches Wasserstoffperoxid ist immer schwach angesäuert.

$$H_2O_2 \underset{\text{Kälte, Säurezusatz}}{\overset{\text{Wärme, Lauge, Katalysator}}{\rightleftharpoons}} H_2O + O\uparrow .$$

Die oxydierende (Versuche 75 und 76), bleichende (Versuch 74) und desinfizierende Wirkung des Wasserstoffperoxids kommt durch den sich bildenden Sauerstoff in statu nascendi zustande.

73 Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf Kaliumjodid-Stärke-Lösung

Reagenzglas
Wasserstoffperoxidlösung, Kaliumjodid-Stärke-Lösung (Herstellung s. Versuch 164)

Durchführung: Zu einer Lösung von Wasserstoffperoxid tropft man Kaliumjodid-Stärke-Lösung.
Ergebnis: Die Stärke färbt sich durch elementares Jod blau.
Erläuterung:

$$2\,KJ + H_2O_2 \rightarrow 2\,KOH + J_2\downarrow .$$

74 Bleichwirkung auf Farbstoffe

Reagenzglas
Wasserstoffperoxidlösung, Indigolösung, Eisen(II)-sulfat

Durchführung: Eine sehr stark verdünnte Indigolösung wird mit Wasserstoffperoxid versetzt. Man fügt dem Gemisch ein Körnchen Eisen(II)-sulfat als Katalysator hinzu.
Ergebnis: Die Farbstofflösung wird durch Oxydation entfärbt.

75 Oxydation von Bleisulfid durch Wasserstoffperoxid

Schwefelwasserstoffentwickler, Reagenzglas
Wasserstoffperoxidlösung, Bleiäthanat-(Bleiazetat-)lösung

Durchführung: In eine Bleiäthanatlösung wird Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausfällung des Bleisulfids eingeleitet. Dann läßt man den Niederschlag absetzen, gießt die Lösung ab und reinigt den Niederschlag durch mehrmaliges Ausspülen und Dekantieren des Spülwassers. Schließlich wirbelt man den Niederschlag durch Eingießen von Wasserstoffperoxidlösung auf.
Ergebnis: Nach einiger Zeit erfolgt ein Farbumschlag nach Weiß.
Erläuterung: Schwarzes Bleisulfid wird zu weißem Bleisulfat oxydiert:

$$PbS + 4\,H_2O_2 \rightarrow 4\,H_2O + PbSO_4 .$$

Oxydation von Eisen(II)-ionen zu Eisen(III)-ionen 76

Reagenzglas
Eisen(II)-sulfatlösung, Schwefelsäure (verd.), Wasserstoffperoxidlösung, Ammoniaklösung

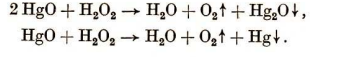
Durchführung: Eine frisch in der Kälte hergestellte Lösung von Eisen(II)-sulfat wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert und dann im Reagenzglas mit Wasserstoffperoxid versetzt.
Ergebnis: Die blaßgrüne Farbe der Lösung geht in Gelb über.
Erläuterung: Eisen(II)-ionen werden durch Wasserstoffperoxid zu Eisen(III)-ionen oxydiert, die auf Zusatz von Ammoniaklösung durch die Fällung von Eisen(III)-hydroxid nachgewiesen werden.
Bemerkungen: Man achte darauf, daß kein altes, verwittertes Eisen(II)-sulfat verwendet wird.

Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel

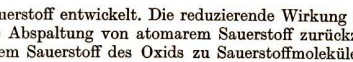
Reduktion von Quecksilber(II)-oxid durch Wasserstoffperoxid 77

Reagenzglas
Wasserstoffperoxidlösung, Ammoniaklösung, Quecksilber(II)-oxid

Durchführung: Man gießt einige Milliliter Wasserstoffperoxidlösung in ein Reagenzglas und neutralisiert durch einige Tropfen Ammoniaklösung. Zu der neutralen oder leicht alkalischen Lösung gibt man wenig Quecksilber(II)-oxid.
Ergebnis: Es erfolgt ein Farbumschlag von Rotgelb nach Schwarz beziehungsweise Grau.
Erläuterung: Die Schwarz- beziehungsweise Graufärbung beruht auf der Bildung von schwarzem Quecksilber(I)-oxid Hg_2O beziehungsweise grauen Quecksilbertröpfchen:



$$2\,HgO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2\uparrow + Hg_2O\downarrow,$$



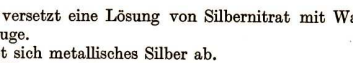
$$HgO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2\uparrow + Hg\downarrow.$$

Gleichzeitig wird Sauerstoff entwickelt. Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids ist auf die Abspaltung von atomarem Sauerstoff zurückzuführen. Dieser vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Oxids zu Sauerstoffmolekülen, wodurch das Oxid reduziert wird.

Reduktion von Silbernitrat durch Wasserstoffperoxid 78

Reagenzglas
Wasserstoffperoxidlösung, Silbernitratlösung, Kalilauge

Durchführung: Man versetzt eine Lösung von Silbernitrat mit Wasserstoffperoxid und dann mit Kalilauge.
Ergebnis: Es scheidet sich metallisches Silber ab.
Erläuterung: Aus Kalilauge und Silbernitrat entsteht Silberoxid:



$$2\,AgNO_3 + 2\,KOH \rightarrow 2\,KNO_3 + Ag_2O\downarrow + H_2O.$$

Silberoxid wird durch Wasserstoffperoxidlösung zu metallischem Silber reduziert, wobei sich Sauerstoff entwickelt:

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2\uparrow + 2\,Ag\downarrow.$$

79 Reduktion von Kaliumpermanganatlösung

Reagenzglas
Wasserstoffperoxidlösung, Kaliumpermanganatlösung, Schwefelsäure (verd.)

Durchführung: Eine Lösung von Kaliumpermanganat wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserstoffperoxidlösung versetzt.
Ergebnis: Die violette Lösung wird entfärbt.
Erläuterung: Die Permanganationen, in denen das Mangan als Mn^{7+}-Ion vorliegt, oxydieren die O_2^{2-}-Ionen des Wasserstoffperoxids zu elementarem Sauerstoff, gleichzeitig wird das Mn^{7+}-Ion zum Mn^{2+}-Ion reduziert:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O\,,$$
$$H_2O_2 \rightleftarrows 2\,H^+ + O_2^{2-} \qquad O_2^{2-} \rightarrow O_2 + 2\,e^-.$$

Da bei der Oxydationsreaktion in saurer Lösung die intensive violette Farbe des Permanganations durch die sehr schwache rosa Farbe des Mangan(II)-Ions ersetzt wird, kann man mit Permanganat in saurer Lösung ohne Indikator titrieren (Manganometrie). Die Gesamtreaktion entspricht folgender Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

6. KAPITEL

Chlor und seine Verbindungen

Vorsicht beim Arbeiten mit Chlor! Chlor ist ein giftiges Gas mit schleimhautentzündender Wirkung. Bereits ein Gehalt von 0,06% Chlor in der Luft wirkt ziemlich rasch (in etwa 10 Minuten) tödlich. Selbst in großer Verdünnung findet eine starke Reizung der Schleimhäute und Atmungsorgane statt („Chlorschnupfen", Hustenanfälle, Brechreiz). Deshalb sind die Sicherheitsmaßnahmen, die bei den einzelnen Versuchen genannt sind, unbedingt einzuhalten. Die Apparaturen und Schlauchverbindungen müssen gasdicht sein, überschüssiges Chlor muß durch konzentrierte Kali- oder Natronlauge absorbiert werden. Dabei darf das Gaseinleitungsrohr nicht in die Lauge eintauchen. Bei Experimenten mit Chlor muß man versuchen, mit möglichst kurzen Verbindungsschläuchen auszukommen, da Chlor den Schlauch angreift und ihn brüchig und undicht macht. Man läßt deshalb bei den Verbindungen der einzelnen Apparaturteile immer Glas an Glas stoßen. Ist die Verwendung längerer Schlauchverbindungen nicht zu vermeiden, so werden die Schläuche nach Gebrauch mit verdünnter Kali- oder Natronlauge und anschließend mit Wasser ausgespült. Das gilt auch für die Gummistopfen. Sehr vorteilhaft ist die Verwendung von PVC-Schlauch, dessen Enden vor dem Aufziehen auf Glasrohr schwach erwärmt werden. Größere Standzylinder werden am besten vor dem Unterricht mit Chlor gefüllt. Viele Eigenschaften des Chlors lassen sich auch mit Chlorwasser zeigen. Besondere Sorgfalt erfordert das Reinigen der Apparaturen, in denen mit Chlor gearbeitet wurde.

Chlor

Darstellung von Chlor

Darstellung von Chlor aus Kaliumpermanganat und Salzsäure im Gleichdruckgasentwickler **80**

Saugflasche, Tropftrichter, Standzylinder, Becherglas, Dreiwegehahn (bzw. T-Stück), Glasplatte, Glasrohr, durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindung, Stativmaterial, (2 Quetschhähne)
Salzsäure (konz.), Kaliumpermanganat, Kalilauge

Durchführung: Die Saugflasche des Gleichdruckgasentwicklers wird mit etwa 8 g Kaliumpermanganat beschickt; in den Tropftrichter werden 50 ml konzentrierte Salzsäure gefüllt. Man verbindet die Austrittsöffnung des Gasentwicklers mit einem Dreiwegehahn, an dessen einem Ansatzrohr ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angeschlossen ist, das in einen Standzylinder ragt, und dessen zweites Ansatzrohr

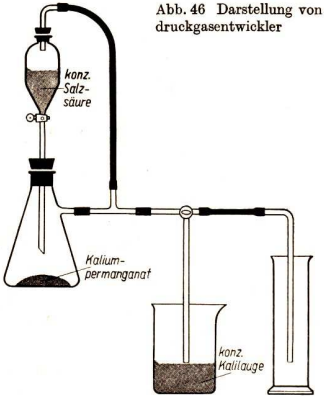


Abb. 46 Darstellung von Chlor im Gleichdruckgasentwickler

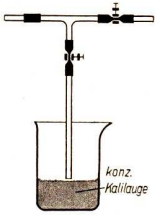


Abb. 47 Behelfsmäßiger Dreiwegehahn

mit einer Gasableitung in ein Becherglas mit Kalilauge verbunden ist (Abb. 46). Nun läßt man die Salzsäure auf das Kaliumpermanganat tropfen und fängt das entstehende Chlor im Standzylinder auf. Sobald der Standzylinder gefüllt ist, nimmt man das Gaseinleitungsrohr heraus, stellt den Dreiwegehahn so, daß das überschüssige Chlor von der Kalilauge im Becherglas absorbiert wird und verschließt den Standzylinder mit einer Glasplatte.

Ergebnis: Es entwickelt sich Chlor.

Erläuterung: Die Permanganationen oxydieren Chloridionen zu elementarem Chlor:

$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,Cl^- \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,Cl_2\uparrow + 8\,H_2O\,.$$

Bruttogleichung:

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2\uparrow$$

Bemerkung:

a) Das Gasableitungsrohr sollte abweichend von den Hinweisen auf Seite 63 durch einen etwas längeren Schlauch mit dem Dreiwegehahn verbunden werden, da es sich dann bequemer aus dem Standzylinder herausnehmen läßt.

b) Das Füllen von Standzylindern mit Chlor sollte immer während der Unterrichtsvorbereitung vorgenommen werden.

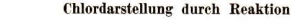
c) Die Verwendung eines Gleichdruckgasentwicklers verhindert, daß Chlor durch den Hahn des Tropftrichters austritt, wenn die Säure zugetropft wird. Diese Gefahr besteht immer dann, wenn das Gas in der Apparatur durch Waschflaschen geleitet wird.

d) Steht kein Dreiwegehahn zur Verfügung, dann kann man sich mit einem T-Stück und zwei Quetschhähnen behelfen (Abb. 47).

81 Chlordarstellung aus Chlorkalk und Salzsäure

Geräte wie bei Versuch 80
Salzsäure (verd.), Chlorkalk, Kalilauge

Durchführung: Man läßt in der gleichen Apparatur wie bei Versuch 80 verdünnte Salzsäure auf Chlorkalk einwirken.
Ergebnis: Es entsteht Chlor:



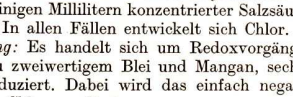
$$CaOCl_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow$$

Bemerkung: Diese Art der Chlordarstellung ist sehr vorteilhaft, da Chlorkalk nicht teuer ist. Es darf allerdings nur stückiger Chlorkalk verwendet werden!

Chlordarstellung durch Reaktion von Salzsäure mit Mangan(IV)-oxid, Blei(IV)-oxid und Kaliumdichromat 82

3 Erlenmeyerkolben (100 ml) oder weite Reagenzgläser, Brenner
Mangan(IV)-oxid (Braunstein), Blei(IV)-oxid, Kaliumdichromat, Salzsäure (konz.)

Durchführung: Je eine Spatelspitze Mangan(IV)-oxid, Blei(IV)-oxid oder Kaliumdichromat wird in einem Erlenmeyerkolben oder in einem weiten Reagenzglas mit einigen Millilitern konzentrierter Salzsäure leicht erwärmt.
Ergebnis: In allen Fällen entwickelt sich Chlor.
Erläuterung: Es handelt sich um Redoxvorgänge. Vierwertiges Blei und Mangan werden zu zweiwertigem Blei und Mangan, sechswertiges Chrom zu dreiwertigem Chrom reduziert. Dabei wird das einfach negativ geladenene Chloridion zu elementarem Chlor oxydiert:



$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_4 + 2\,H_2O\,,$$
$$MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow\,,$$
$$PbO_2 + 4\,HCl \rightarrow PbCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2\uparrow\,,$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,Cl_2\uparrow\,.$$

Darstellung von Chlor nach dem Deacon-Prozeß 83

Verbrennungsrohr (Länge 300 mm, Durchmesser 20 mm), 3 Waschflaschen, Abdampfschale Glasrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Gummigebläse, Stativmaterial, Brenner Bimsstein, Kupfer(II)-sulfat oder Kupfer(II)-chloridlösung (konz.), Salzsäure (konz.)

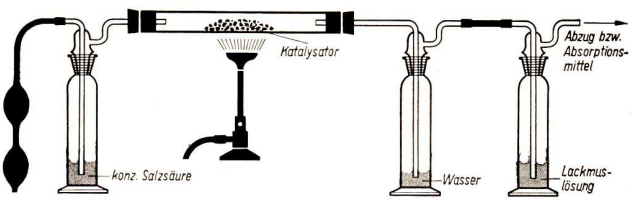


Abb. 48 Darstellung von Chlor nach dem Deacon-Prozeß

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung des Katalysators): Bimssteinstücke werden in einer Abdampfschale mit konzentrierter Kupfer(II)-sulfat- oder Kupfer(II)-chloridlösung übergossen. Man dampft zur Trockne ein und erhitzt unter Umrühren weiter, bis die Kupfer(II)-salze entwässert sind. Die Masse wird noch warm in das Verbrennungsrohr gefüllt. Nun stellt man sofort die Apparatur nach Abbildung 48 zusammen. In der ersten Waschflasche befindet sich Salzsäure, in der zweiten sehr wenig Wasser, in der dritten ein Stück feuchtes Lackmuspapier (oder Lackmuslösung).
Durchführung: Man erhitzt den Katalysator auf etwa 400 °C (noch keine Rotglut.) Dann leitet man mit dem Gebläse einen kräftigen Luftstrom durch die Apparatur. Die Luft reißt Chlorwasserstoff aus der ersten Waschflasche mit. Das Gasgemisch strömt dann über den Katalysator.
Ergebnis: Es entsteht Chlor, das an der Entfärbung des Lackmuspapiers beziehungsweise der Lackmuslösung erkannt wird.

$$4\,HCl + O_2 \rightarrow 2\,Cl_2\uparrow + 2\,H_2O\,.$$

Bemerkung: Diese Reaktion diente zeitweilig zur technischen Herstellung von Chlor. Sie gewinnt gegenwärtig wieder an Interesse.

Reaktion von Chlor mit Metallen

84 Einwirkung von Chlor auf Arsen, Antimon, Wismut, unechtes Blattgold und Blattsilber

Chlorentwickler, 5 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner, Watte, Metallspatel
Arsen, Antimon, Wismut, unechtes Blattgold, unechtes Blattsilber

Durchführung: Fünf trockene Reagenzgläser werden unter dem Abzug mit Chlor gefüllt und sofort mit einem Wattebausch locker verschlossen. Für größere Demonstrationsversuche verwendet man Standzylinder, die man zu drei Vierteln mit Chlor füllt. Nun wärmt man fein pulverisiertes
a) Arsen,
b) Antimon,
c) Wismut
auf einem Metallspatel in der Bunsenflamme kräftig vor und streut es in eines der mit Chlor gefüllten Reagenzgläser. In die übrigen Gläser hängt man
d) unechtes Blattgold,
e) unechtes Blattsilber,
verschließt sie wieder mit dem Wattebausch und erwärmt sie von außen unter dem Abzug.
Ergebnis: Die pulverisierten Metalle vereinigen sich mit Chlor unter deutlicher Feuererscheinung. Die Stäubchen entzünden sich beim Niederfallen. Die Blattmetalle vereinigen sich mit Chlor unter starker Rauchentwicklung.
Bemerkung:
a) Antimon verbrennt auch ohne Vorwärmung wesentlich heftiger als Arsen. Stärkere Metallfolien (Stanniol oder Bleifolie) vereinigen sich mit Chlor nur im heißen Zustande (Vorwärmen hoch über der Flamme, damit sich die Folien nicht mit einer Oxidschicht überziehen!).

Gefahrenhinweis: Die Versuche müssen unter dem Abzug durchgeführt werden, da infolge der Wärmeentwicklung Chlor in den Raum gedrückt wird.

b) Wenn man Standzylinder nur zu drei Vierteln mit Chlor füllt, können die Reaktionen bei gutem Experimentiergeschick auch ohne Abzug durchgeführt werden.

a) Chlorentwickler, schwerschmelzbares Reagenzglas, Uhrglasschale, Glasstab, Brenner, Messer, feuerfeste Unterlage
Watte, Natrium
b) Gleichdruckgasentwickler, Muenckesche Waschflasche, Drechselsche Waschflasche, Verbrennungsrohr (Mindestlänge 300 mm), Glasrohr, Standzylinder, Porzellanschiffchen, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Brenner, Stativmaterial, Asbestpappescheiben
Schwefelsäure (konz.), Kalilauge (konz. u. verd.), Natrium

Durchführung a: In ein trockenes, mit trockenem Chlor gefülltes Reagenzglas wirft man ein erbsengroßes, völlig entrindetes Stück Natrium (Vorsicht! Nicht mit Wasser in Berührung bringen!) und verschließt das Glas mit einem Wattebausch. Nun wird das Natrium kräftig erhitzt, bis es helleuchtend verbrennt. Das Reagenzglas springt dabei meist an der Stelle, wo das Natrium liegt. Man verwendet deshalb eine feuerfeste Unterlage.
Ergebnis: Unter gelber Lichterscheinung verbindet sich das geschmolzene Natrium lebhaft mit dem Chlor zu Natriumchlorid.
Erläuterung: Von den Metallen reagieren die Alkalimetalle am heftigsten mit Chlor:

$$2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl\,; \quad Q = -196{,}6\,kcal\,.$$

Fast ebenso heftig reagieren die Erdalkalimetalle:

$$Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2\,; \quad Q = -190{,}6\,kcal\,.$$

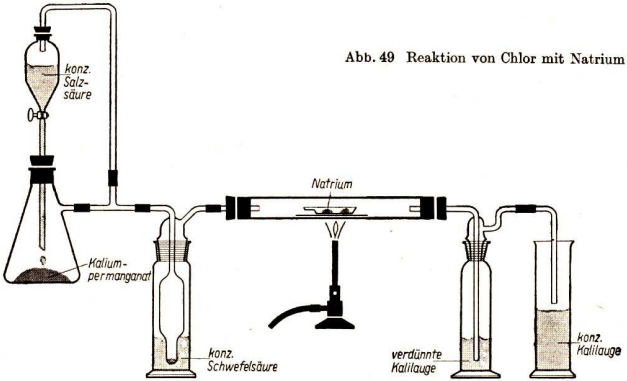


Abb. 49 Reaktion von Chlor mit Natrium

Weiterführung (Untersuchung des Endproduktes): Man kratzt etwas von dem entstandenen Natriumchlorid aus dem Glas und prüft es auf Wasserlöslichkeit und Geschmack (Vorsicht vor Natriumresten!).
Durchführung b (Verbrennung von Natrium im Chlorstrom): Man stellt die Apparatur nach Abbildung 49 zusammen und bringt dann auf einem Plättchen aus Asbestpappe ein Porzellanschiffchen mit völlig entrindetem Natrium in das Verbrennungsrohr, dessen Länge mindestens 300 mm betragen soll. Nun wird zunächst das Natrium bis zum Schmelzen erhitzt, dann wird Chlor darübergeleitet und der Brenner entfernt. Überschüssiges Chlor wird durch Kalilauge absorbiert.
Ergebnis: Das Natrium verbrennt im Chlorstrom mit grellgelber Lichterscheinung. Das gebildete Natriumchlorid schlägt sich an der Wand des Verbrennungsrohres nieder. Die Reaktion kann durch den Chlorstrom reguliert werden.
Bemerkung: Man trockne das Chlor in einer MUENCKEschen Waschflasche, damit keinesfalls Schwefelsäure in den Kolben zurücksteigen kann und dann mit dem Kaliumpermanganat explosionsartig reagiert.

!

86 Reaktion von Metallen im Chlorstrom

Apparatur wie bei Versuch 85, Durchführung b
Kupfer in Drahtform, Eisenfeilspäne, Quecksilber, Zink

Durchführung: In der gleichen Apparatur wie bei Versuch 85, Durchführung b, werden die Metalle erhitzt und im Chlorstrom verbrannt.
Ergebnis: Es entstehen — meist unter Aufglühen der Metalle —
a) weißes Kupfer(I)-chlorid, das an feuchter Luft grün wird,
b) weißes Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat) scheidet sich an der Rohrwandung in weißen Kristallnadeln ab,
c) braunes Eisen(III)-chlorid und
d) weißes Zinkchlorid.
Bemerkung: Man verwende nur einen Tropfen Quecksilber; die Reaktion wird in einem Kugelrohr durchgeführt.

87 Entzinnen von Weißblechabfällen

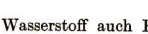
Chlorentwickler, Stehkolben (500 ml), Waschflasche, Becherglas, Glasrohr, doppelt durchbohrter Gummistopfen
Weißblech, Schwefelsäure (konz.), Kalilauge (konz.)

Durchführung: Ein Stehkolben wird zur Hälfte mit Weißblechschnitzeln gefüllt und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Dann leitet man einen durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom in den Kolben. Überschüssiges Gas führt man durch ein Gasableitungsrohr in ein Becherglas mit Kalilauge ab. Das Rohr darf nicht in die Kalilauge eintauchen!
Ergebnis: Am Boden des Kolbens sammeln sich einige Milliliter Zinn(IV)-chlorid. Die Reaktion besitzt praktische Bedeutung für die Rückgewinnung des Zinns aus Altmaterial.

Verbrennung von Wasserstoff und Stadtgas im chlorgefüllten Standzylinder 88

Chlorentwickler, Wasserstoffentwickler, 2 Standzylinder, Reagenzglas, ⊔-förmiges Gasableitungsrohr, Schlauchverbindungen, Brenner
Lackmuspapier, Stadtgas

Durchführung: An einen Wasserstoffentwickler schließt man ein dreimal rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr (⊔) an, entzündet nach Durchführung der Knallgasprobe den Wasserstoff und senkt das Rohr in einen mit Chlor gefüllten Zylinder. Den gleichen Versuch wiederholt man, indem man das Gasableitungsrohr an die Gasleitung anschließt und Stadtgas in einem zweiten mit Chlor gefüllten Standzylinder abbrennt.
Ergebnis:
a) Der Wasserstoff brennt mit fahler, grünlicher Flamme unter Entwicklung weißer Nebel, bis das Chlor verbraucht ist. Eine Prüfung der Nebel mit angefeuchtetem Lackmuspapier zeigt eine Säure an.
b) Das Stadtgas brennt mit roter, sehr stark rußender Flamme.
Erläuterung:
a)



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl.$$

Chlorwasserstoff löst sich in Wasser; die dabei entstehende Salzsäure färbt blauen Lackmusfarbstoff rot.
b) Das Stadtgas enthält außer Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe, die in der Chloratmosphäre verbrennen.

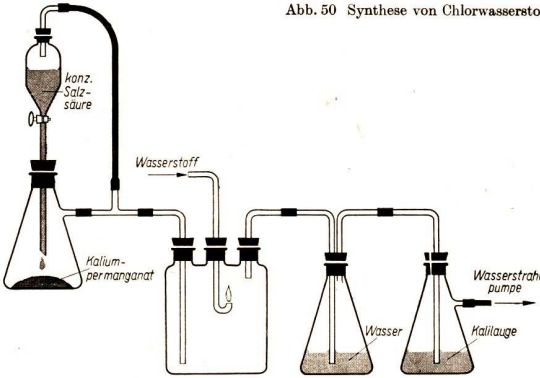
Chlorwasserstoffsynthese aus den Elementen[1] 89

Chlorentwickler, Wasserstoffentwickler, Woulfesche Flasche (dreifach tubuliert), Erlenmeyerkolben, Saugflasche, rechtwinklig gebogene Glasrohre, Gasableitungsrohr für Wasserstoff, mehrere durchbohrte Gummistopfen, Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Brenner, Stativmaterial, Wasserstrahlpumpe

Vorbereitende Arbeiten: Ein Chlorentwickler wird mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, das bis auf den Boden einer dreifach tubulierten WOULFEschen Flasche reicht und auf das ein durchbohrter Stopfen geschoben ist, mit dem der Tubus verschlossen wird. Der mittlere Tubus der Flasche trägt zunächst einen Gummistopfen. Aus dem dritten Tubus führt eine Gasableitung, die aus zwei rechtwinklig gebogenen Glasrohren zusammengesetzt wird, in einen Erlenmeyerkolben, in dem sich Wasser befindet und der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Aus diesem Kolben führt eine gleiche Gasableitung in eine mit Kalilauge gefüllte Saugflasche, deren Stopfen neben der Bohrung für das Gaseinleitungsrohr noch eine Einkerbung besitzt. Die Saugflasche wird mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Nun wird ein Wasserstoffentwickler bereitgestellt; auf das Gasableitungsrohr, dessen Mündung rechtwinklig gebogen ist, wird ein durchbohrter Gummistopfen geschoben (Abb. 50).

[1] Winderlich-Peter: Lehrbuch der Chemie. Braunschweig, Stuttgart, Berlin, 1959, Seite 57.

Abb. 50 Synthese von Chlorwasserstoff



Durchführung: Man erzeugt einen kräftigen Chlorstrom, bis die WOULFEsche Flasche völlig mit Chlor gefüllt ist und setzt die Wasserstrahlpumpe in Betrieb. (Der Stopfen in der endständigen Saugflasche ist eingekerbt, damit in der Apparatur kein Unterdruck entsteht.) Nun entwickelt man Wasserstoff, entzündet ihn nach negativem Ausfall der Knallgasprobe, senkt das Gasableitungsrohr durch den mittleren Tubus in die WOULFEsche Flasche und setzt den Stopfen fest auf.
Ergebnis: Der Wasserstoff brennt mit fahlgrüner Flamme im Chlor weiter. Im Erlenmeyerkolben kann nach kurzer Zeit Salzsäure nachgewiesen werden.

90 Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl

Chlorentwickler, Standzylinder
Filtrierpapier, Terpentinöl

Durchführung: Filtrierpapier wird mit Terpentinöl getränkt und dann vorsichtig in einen mit Chlor gefüllten Zylinder geworfen.
Ergebnis: Das Terpentinöl entzündet sich und verbrennt (Rußabscheidung).
Erläuterung: Chlor zerstört die organische Verbindung Terpentinöl, indem es sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet, wobei Kohlenstoff als Ruß abgeschieden wird.

91 Chlorknallgasexplosion

Wasserstoffentwickler, Chlorentwickler, Reagenzgläser (Länge 160 mm; innere Weite 16 mm), dickwandige Weithalsflasche (farblos) mit Gummistopfen, Glasrohr, Schutzscheibe, Schlauchverbindungen, Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner
Magnesiumpulver, Ammoniaklösung, Kochsalzlösung (konz.)

Vorbereitende Arbeiten: Mehrere Reagenzgläser werden in einem dunklen Raum zur Hälfte pneumatisch zuerst mit Wasserstoff, dann mit Chlor gefüllt und mit Gummistopfen verschlossen. Als Sperrflüssigkeit für Chlor verwendet man eine konzentrierte Kochsalzlösung.
Durchführung a: Man hält ein Reagenzglas mit der Öffnung an die Flamme.
Ergebnis: Das Gasgemisch explodiert heftig. Im Reagenzglas läßt sich mit einem Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung Chlorwasserstoff durch die entstehenden Ammoniumchloridnebel nachweisen.

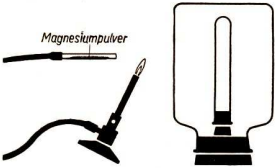


Abb. 51 Chlorknallgasexplosion

Durchführung b: Ein durch einen Gummistopfen verschlossenes Reagenzglas wird umgekehrt auf einen großen Gummistopfen gestellt. Dann wird eine farblose dickwandige Weithalsflasche darübergestülpt. Dicht vor der Flasche befestigt man an einem Stativ ein mit Magnesiumpulver gefülltes Glasröhrchen, das mit einem Gummischlauch verbunden ist. Vor der Mündung des Röhrchens befindet sich ein schräg gestellter Brenner (Abb. 51). Man bläst das Magnesium kräftig in die Flamme des Brenners und erzeugt so ein Magnesiumblitzlicht.
Ergebnis: Durch die Einwirkung des Lichtes explodiert das Gasgemisch. Meist wird das Reagenzglas zu feinem Glaspulver zertrümmert. Mitunter ist die Reaktion so heftig, daß auch die Weithalsflasche zerspringt. Man stelle deshalb eine Schutzscheibe vor die Flasche!
Erläuterung: Unter Einwirkung des Lichtes werden einige Chlormoleküle in Chloratome gespalten:

$$Cl_2 \rightarrow 2\,Cl\,; \quad Q = +57{,}8\,\text{kcal}\,.$$

Die gebildeten Chloratome reagieren mit Wasserstoff

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H\,; \quad Q = +1{,}0\,\text{kcal}$$

und

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\,; \quad Q = -44{,}8\,\text{kcal}$$

unter Bildung weiterer Chloratome (Kettenreaktion). Infolge des raschen Temperaturanstiegs steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß die Reaktion explosionsartig verläuft.
Gefahrenhinweis: Es wird eindringlich davor gewarnt, den Versuch ohne geeignete Sicherheitsmaßnahmen mit größeren Gasmengen durchzuführen. Die Gase sind stets im abgedunkelten Raum zu mischen! **!**

Untersuchung der Volumenverhältnisse bei der Bildung von Chlorwasserstoff aus den Elementen **92**

Chlorentwickler, Wasserstoffentwickler, 3 Kolbenprober, Quarzröhrchen, 2 Trockenrohre, T-Rohr mit 2 rechtwinklig gebogenen Schenkeln, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner
Asbestwolle
Kalziumchlorid, Kohlenelektroden

Vorbereitende Arbeiten: Man füllt einen Kolbenprober mit 30 ml Wasserstoff und einen anderen mit 30 ml Chlor. Beide Gase werden durch Trockenrohre mit Kalziumchlorid eingeleitet. Die Kolbenprober dürfen nicht geschmiert werden. Beide Kolbenprober werden über ein T-Rohr mit zwei rechtwinklig gebogenen Schenkeln mit einem Quarzrohr verbunden, das mit gut geglühter Asbestwolle ausgestopft ist. An das Quarzrohr wird ein dritter Kolbenprober angeschlossen, der sich in Nullstellung befindet. Die Apparatur muß so zusammengestellt werden, daß Glas an Glas stößt (Abb. 52).

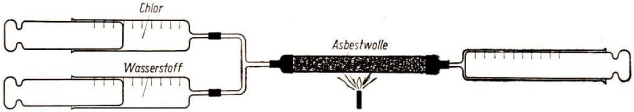


Abb. 52 Volumenverhältnis bei der Chlorwasserstoffsynthese

Durchführung: Man erhitzt die Asbestwolle im Quarzröhrchen mit einem Brenner auf helle Rotglut und drückt langsam und mit gleicher Geschwindigkeit das Chlor und den Wasserstoff über die glühende Asbestwolle.
Ergebnis: Im dritten Kolbenprober sammeln sich 60 ml farbloses Chlorwasserstoffgas.
Erläuterung:

$$\underset{1\,RT}{Cl_2} + \underset{1\,RT}{H_2} \rightarrow \underset{2\,RT}{2\,HCl}.$$

(Demonstration des Gesetzes von GAY-LUCCAC-HUMBOLDT)

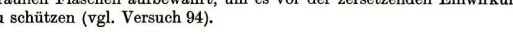
Gefahrenhinweis: Die Gase müssen unbedingt mit gleicher Geschwindigkeit über die glühende Asbestwolle gedrückt werden. Der Versuch darf erst dann begonnen werden, wenn die Asbestwolle glüht.
Bemerkung: Ein brauchbares Ergebnis erhält man nur dann, wenn alle Teile der Apparatur sorgfältig getrocknet und die Kolben nicht geschmiert werden.

93 Herstellung von Chlorwasser

Chlorentwickler, mehrere Waschflaschen, Schlauchverbindungen
Kalilauge

Durchführung: Man leitet einen Chlorstrom in möglichst kaltes Wasser. Am besten schaltet man hierbei mehrere Waschflaschen hintereinander, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Am Ende der Apparatur läßt man das austretende Gas in einer Waschflasche von Kalilauge absorbieren. Während der Gasentwicklung werden die Waschflaschen öfters geschüttelt.
Ergebnis: Das Wasser färbt sich beim Einleiten von Chlor grün und riecht nach freiem Chlor.

Erläuterung: Bei 760 Torr und 20 °C lösen sich in 1 Volumen Wasser 2,3 Volumina Chlor. Die Lösung wird als Chlorwasser bezeichnet.
Beim Einleiten von Chlor bilden sich bis zu einem Gleichgewichtszustand gleichzeitig Salzsäure und unterchlorige Säure:



$$Cl_2 + HOH \rightleftarrows HCl + HOCl.$$

Das Gleichgewicht liegt im Normalfall auf seiten des Chlorwassers. Chlorwasser wird in braunen Flaschen aufbewahrt, um es vor der zersetzenden Einwirkung des Lichtes zu schützen (vgl. Versuch 94).

Zersetzungserscheinungen im Chlorwasser 94

Pneumatische Wanne mit Brücke, Standzylinder, Glasplatte
Chlorwasser, Kochsalzlösung (konz.)

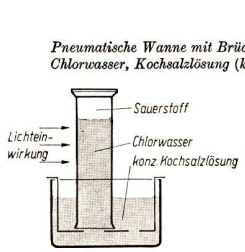
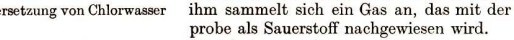


Abb. 53 Zersetzung von Chlorwasser

Durchführung: Man füllt einen engen Standzylinder mit Chlorwasser, verschließt ihn mit einer Deckplatte, kehrt ihn um und öffnet ihn in einer mit konzentrierter Kochsalzlösung gefüllten pneumatischen Wanne. Man stellt den Zylinder dann auf die Brücke der pneumatischen Wanne. In dieser Lage setzt man den Zylinder längere Zeit direktem Sonnenlicht aus (Abb. 53).
Ergebnis: Das Chlorwasser wird entfärbt. Über ihm sammelt sich ein Gas an, das mit der Spanprobe als Sauerstoff nachgewiesen wird.
Erläuterung: Die in Chlorwasser vorhandene unterchlorige Säure wird unter Bildung von Salzsäure und naszierendem Sauerstoff zersetzt:



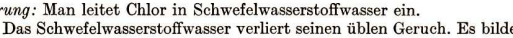
$$HOCl \rightarrow HCl + O\uparrow.$$

Sauerstoff ruft die Bleich- und Desinfektionswirkung des Chlorwassers hervor.

Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoffwasser 95

Chlorentwickler, Reagenzglas, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindungen
Schwefelwasserstoffwasser

Durchführung: Man leitet Chlor in Schwefelwasserstoffwasser ein.
Ergebnis: Das Schwefelwasserstoffwasser verliert seinen üblen Geruch. Es bildet sich eine gelbe Trübung.
Erläuterung:



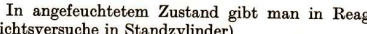
$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + S\downarrow.$$

Die gelbe Trübung wird durch sehr fein verteilten Schwefel hervorgerufen.

Chlor als Desinfektionsmittel 96

Chlorentwickler, Reagenzglas, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindung
Wasser, in dem längere Zeit Pflanzenteile faulten

Vorbereitende Arbeiten: Man legt zarte Pflanzenteile 8 bis 10 Tage vor der Ausführung des Versuches in Wasser und läßt sie faulen.
Durchführung: Chlor wird in Wasser geleitet, in dem längere Zeit Pflanzenteile faulten, wobei man kräftig schüttelt. Man prüft den Geruch des Wassers vor und nach dem Versuch.
Ergebnis: Der üble Geruch wurde verringert.
Erläuterung: Man chlort die Abwässer der Großstädte zur Beseitigung von Geruchs- und Fäulnisstoffen (vgl. Versuch 95!).
Außerdem wird unter der Einwirkung des Sonnenlichtes Wasser durch Chlor unter Sauerstoffentwicklung zersetzt (Aufbewahrung von Chlorwasser in braunen Flaschen!):



$$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + O\uparrow.$$

Der naszierende Sauerstoff wirkt stark oxydierend und zerstört oxydativ Bakterien.

97 Die Chlorbleiche

Chlorentwickler, Reagenzgläser, Gaseinleitungsrohr, Gummistopfen, Schlauchverbindung Lackmuspapier, bunte Tuchreste, Laubblätter, bunte Blüten, Tinte, bedrucktes Papier, Schreibpapier

Durchführung: In angefeuchtetem Zustand gibt man in Reagenzgläser (oder für größere Unterrichtsversuche in Standzylinder)
a) blaues und rotes Lackmuspapier,
b) bunte Tuchreste,
c) Laubblätter,
d) bunte Blüten,
e) etwas Tinte,
f) Papier, das mit blauer und roter Tinte beschrieben ist,
g) Papier mit Bleistiftschrift,
h) Papier mit gedruckter Schrift.
Die Reagenzgläser beziehungsweise Standzylinder werden mit Chlor gefüllt und durch Stopfen verschlossen.
Ergebnis:
a) Lackmuspapier wird rasch gebleicht.
b) Indigofarbstoffe und andere Pflanzenfarben werden leicht gebleicht. — Indanthrenfarbstoffe bleiben unverändert oder werden nur schwach gebleicht.
c), d) Das empfindliche Blattgrün wird zuerst gebleicht, viel später auch die widerstandsfähigeren roten Blütenfarbstoffe.
e), f) Eisengallustinte und Indigotinte werden rasch gebleicht, Teerfarbentinten oft nur aufgehellt.
g), h) Bleistiftschrift und Druckschrift werden nicht verändert, da Bleistift (Graphit) und Druckerschwärze (Ruß) als schwarzfärbende Substanz Kohlenstoff enthalten, der von Chlor nicht angegriffen wird.

98 Gegenversuch zur Chlorbleiche

Chlorentwickler, Waschflasche, Reagenzgläser, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindungen Schwefelsäure (konz.), Lackmuspapier, bunte Tuchreste

Durchführung: Vollständig trockenes Lackmuspapier und trockene bunte Tuchreste werden in trockene Reagenzgläser oder Standzylinder gebracht und diese mit durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Chlor gefüllt.
Ergebnis: Die Chlorbleiche tritt nicht ein.
Weiterführung: Bei nachträglichem Befeuchten werden die Farbstoffe gebleicht.
Erläuterung: Die Bleichwirkung tritt nur in Gegenwart von Wasser ein. Es bildet sich unterchlorige Säure HOCl, die Sauerstoff abspaltet. Blätter und Blüten (Versuch 97 c und d) enthalten von Natur aus größere Wassermengen. — Es handelt sich also nicht um eine „Chlorbleiche", sondern um die oxydative Wirkung naszierenden Sauerstoffs.

Chlorwasserstoff und Salzsäure

Darstellung von Chlorwasserstoff und Salzsäure

Entwicklung von Chlorwasserstoff aus konzentrierter Salzsäure **99**

Rundkolben (200 ml), Waschflasche, Reagenzgläser, Gasableitungsrohr, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Dreifuß, Brenner, Asbestdrahtnetz, Watte
Schwefelsäure (konz.), Salzsäure (konz.)

Durchführung: Man erhitzt etwa 100 ml konzentrierte Salzsäure in einem Rundkolben über kleiner Flamme unter dem Abzug. Den entstehenden Chlorwasserstoff leitet man zum Trocknen durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und anschließend durch ein langes Glasrohr auf den Boden der Reagenzgläser. Diese werden nach dem Füllen mit einem Wattebausch verschlossen.

Salzsäuregewinnung aus Natriumchlorid **100**

Trockene Reagenzgläser, Abdampfschale, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Gummistopfen
Natriumchlorid, Schwefelsäure (konz.), Lackmustinktur

Durchführung: Natriumchlorid wird in einem Reagenzglas mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das Glas mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Gasableitungsrohr führt. Das entstehende Gas leitet man in ein trockenes (!) Reagenzglas, das man nach dem Füllen verschließt. Inzwischen füllt man eine Schale mit Wasser und versetzt dieses mit Lackmustinktur. Nun wird das Reagenzglas umgekehrt in die Schale getaucht und geöffnet.
Ergebnis: Ruckartig füllt sich das Reagenzglas mit Wasser, wobei sich der Lackmusfarbstoff rötet. Läßt man den gebildeten Chlorwasserstoff aus dem Glas in die Luft strömen, so bilden sich Salzsäurenebel.
Erläuterung: Chlorwasserstoff löst sich leicht in Wasser. Es entsteht Salzsäure.

101 Veranschaulichung der technischen Herstellung von Chlorwasserstoffsäure aus den Elementen[1]

Gleichdruckgasentwickler zur Chlorerzeugung, Wasserstoffentwickler, Tropftrichter, Trichter, Muenckesche Waschflasche, Trockenturm, Glasrohr (Länge 50 mm, Durchmesser 30 mm), Glasrohr, 2 doppelt durchbohrte Gummistopfen, einfach durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner, Glaswolle, Raschigringe (Tonscherben o. ä.), Wasserstrahlpumpe
Schwefelsäure (konz.)

Vorbereitende Arbeiten: Ein Gleichdruckgasentwickler zur Chlorerzeugung wird über eine MUENCKESche Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure zur Trocknung des Gases mit einem Glasrohr verbunden, das in einer Bohrung eines doppelt durchbohrten Stopfens steckt. Durch die zweite Stopfenbohrung führt das Gasableitungsrohr eines Wasserstoffentwicklers. Mit dem Stopfen wird die untere Öffnung eines Glasrohres (Länge 50 mm, Durchmesser 30 mm) verschlossen, das senkrecht an einem Stativ befestigt ist. Während das Zuführungsrohr für Chlor kurz hinter dem Stopfen endet, muß das Wasserstoffeinleitungsrohr bis in die Mitte des weiten Rohres, das als „DANIELLscher Hahn" dient, hineinreichen. Über der oberen Öffnung des Verbrennungsrohres wird ein Trichter angebracht, der durch ein Glasrohr mit dem unteren Tubus eines mit Raschigringen, Tonscherben o. ä. gefüllten Trockenturms verbunden ist. Der obere Tubus des Trockenturms wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrungen ein Tropftrichter mit Wasser und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr stecken, das mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird (Abb. 54).

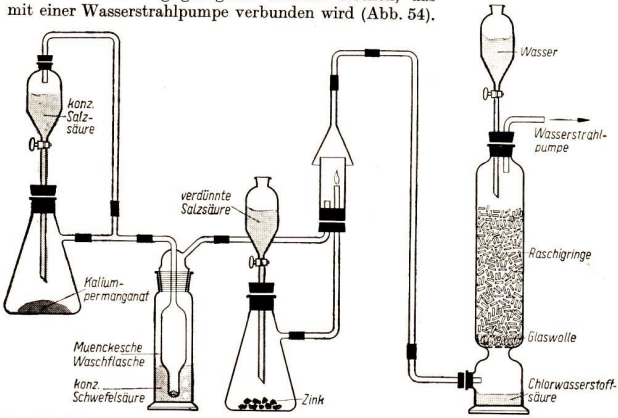


Abb. 54 Veranschaulichung der technischen Herstellung von Salzsäure

[1] Gloriosow, P. A., T. M. Drisowskaja, L. A. Zwetkow, S. G. Schapowalenko und D. A. Epschtein: Fragen der polytechnischen Bildung im Chemieunterricht. Moskau 1957, 235ff.

Durchführung: Man löst zunächst den Stopfen mit den Zuführungsrohren vom Verbrennungsrohr und entwickelt dann Wasserstoff, der nach negativem Ausfall der Knallgasprobe entzündet wird. Danach wird die Chlorentwicklung in Gang gesetzt. Wenn die Waschflasche völlig mit Chlor gefüllt ist, wird der Stopfen fest in das Glasrohr eingesetzt und die Wasserstrahlpumpe angestellt. Nun läßt man aus dem Tropftrichter je Sekunde 1 bis 2 Tropfen Wasser auf das Füllmaterial tropfen.
Ergebnis: Der Wasserstoff verbrennt mit grünlicher Flamme in der Chloratmosphäre. Der entstehende Chlorwasserstoff wird in den Trockenturm gesaugt. Das zutropfende Wasser löst den Chlorwasserstoff; am Boden des Trockenturmes sammelt sich Chlorwasserstoffsäure.
Bemerkung: An der Arbeitsweise des Trockenturms läßt sich das Gegenstromprinzip gut veranschaulichen.
Gefahrenhinweis: Es darf kein Chlorüberschuß verwendet werden! Erlischt die Flamme während des Versuchs, so stellt man sofort die Gasentwicklung ab, saugt etwa eine Minute lang das entstehende Gasgemisch ab und setzt den Versuch wie oben beschrieben erneut in Gang. **!**

Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs

Bestimmung der Zusammensetzung von Chlorwasserstoff 102

Chlorwasserstoffentwickler, Verbrennungsrohr (Länge 300 mm), Muenckesche Waschflasche, Porzellanschiffchen, Gasableitungsrohr (rechtwinklig gebogen), Glasrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner, Asbestpappe, Messer
Schwefelsäure (konz.), Natrium

Durchführung: Man stellt die Apparatur nach Abbildung 49 zusammen, ersetzt aber den Chlor- durch einen Chlorwasserstoffentwickler. Das hintere Ende des Glasrohres wird durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein rechtwinklig gebogenes, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt. In das Verbrennungsrohr wird auf einem Plättchen aus Asbestpappe ein Porzellanschiffchen mit sorgfältig entrindetem Natrium geschoben. Man verschließt das Verbrennungsrohr und erhitzt das Natrium zum Schmelzen. Dann wird mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff über das Natrium geleitet. Sobald das Natrium aufglüht, kann der Brenner entfernt werden.
Ergebnis: An der Wandung des Verbrennungsrohres scheidet sich Natriumchlorid ab. An der Spitze des rechtwinklig gebogenen Gasableitungsrohres läßt sich Wasserstoff entzünden.
Erläuterung:

$$2\,HCl + 2\,Na \rightarrow 2\,NaCl + H_2\uparrow .$$

Der Versuch beweist die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs.

Bestimmung der Zusammensetzung von Chlorwasserstoff durch Reaktion mit Kupfer(II)-oxid 103

Apparatur wie bei Versuch 102 (ohne gebogenes Gasableitungsrohr), Porzellanschiffchen, Messer, zusätzlich: Muenckesche Waschflasche
Kupfer(II)-oxid (gekörnt oder in Drahtform)

Durchführung: Das Verbrennungsrohr der Apparatur von Versuch 102 wird mit Kupfer(II)-oxid beschickt und durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein kurzes Glasrohr steckt. Dieses wird mit einer MUENCKEschen Waschflasche verbunden, in der sich etwas Wasser befindet. Dann wird Chlorwasserstoff über das Kupfer(II)-oxid geleitet und schwach erwärmt.
Ergebnis: Das schwarze Kupfer(II)-oxid geht in Kupfer(II)-chlorid über, das sich durch das entstehende Wasser grün färbt. Die Bildung des Kupfer(II)-chlorids und das entstehende Wasser lassen die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs erkennen.
Bemerkung: Der Versuch läßt sich auch mit Quecksilberoxid durchführen. Dabei entsteht weißes, giftiges Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat). Vorsicht! Man beachte die Maßregeln für die Beseitigung von Quecksilberrückständen (vgl. Versuch 1).

Nachweis von Salzsäure und Chloriden

104 Nachweis konzentrierter Salzsäure

Glasstab
Salzsäure (konz.), Ammoniaklösung

Durchführung: Über die Mündung einer mit konzentrierter Salzsäure gefüllt Flasche hält man einen Glasstab mit
a) einem Tropfen Wasser,
b) einem Tropfen Ammoniaklösung.
Ergebnis:
a) An dem Wassertropfen entwickeln sich weiße Nebel.
b) Mit Ammoniaklösung bilden sich dichte weiße Nebel.
Erläuterung:
a) Die Bildung von Salzsäurenebeln erfolgt durch Absorption des Wasserdampfs aus der Luft. Zur Erkennung konzentrierter Salzsäure genügt es, die Flasche zu öffnen und Atemluft über den Flaschenhals hinwegzublasen. Da Atemluft stets Wasserdampf enthält, entstehen weiße Salzsäurenebel.
b) Es bilden sich Nebel von Ammoniumchlorid:

$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O\,.$$

105 Nachweis von Chloridionen durch Silbernitratlösung

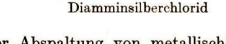
Reagenzgläser
Salzsäure, Chloride, Silbernitratlösung, Salpetersäure, Ammoniaklösung

Durchführung: Salzsäure und Chloridlösungen werden mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag wird auf seine Löslichkeit in Wasser, Salpetersäure und Ammoniaklösung geprüft.
Ergebnis: Es scheidet sich weißes, käsiges Silberchlorid ab, das sich am Licht allmählich schwärzt.
Erläuterung:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow\,.$$

Silbernitratlösung ist ein empfindliches Reagens auf Chloridionen. Das entstehende

Silberchlorid ist in Wasser und in Salpetersäure nahezu unlöslich (Löslichkeit in Wasser $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ l^{-1}). In Ammoniaklösung ist es unter Komplexbildung leicht löslich:



$$AgCl + 2\,NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]\,Cl\,.$$

Diamminsilberchlorid

Die Schwärzung beruht auf der Abspaltung von metallischem Silber durch die fotochemische Einwirkung des Lichtes.
Bemerkung: Ein Gegenversuch mit Tetrachlormethan zeigt ein negatives Ergebnis. Mit Silbernitrat lassen sich nur Halogenidionen bestimmen.

Versuche mit Chlorwasserstoff und Salzsäure

Erhitzen von Salzsäure 106

Rundkolben, Becherglas, Gasableitungsrohr, Thermometer, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Asbestdrahtnetz, Brenner
Salzsäure (verd.), Salzsäure (konz.), Lackmustinktur

Vorbereitende Arbeiten: Ein Rundkolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen Bohrungen ein Thermometer und ein zweimal rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr stecken. Das Thermometer reicht bis in die Säure hinein. Ein Becherglas als Vorlage wird so weit mit Wasser gefüllt, daß der Schenkel des Gasableitungsrohres unmittelbar über dem Wasserspiegel endet. (Abb. 55).
Durchführung: Man füllt den Rundkolben
a) mit rauchender Salzsäure,
b) mit stark verdünnter Salzsäure,
die man durch Lackmuspapier rot angefärbt hat. In beiden Fällen erhitzt man den Rundkolben allmählich, beobachtet die Siedetemperatur der Salzsäure und leitet die Dämpfe in die Vorlage, in der das Wasser mit Lackmuslösung blau angefärbt ist.

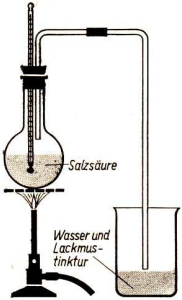


Abb. 55 Erhitzen von Salzsäure

Ergebnis:
a) Es entsteht Chlorwasserstoff, der im Wasser in Schlieren zu Boden sinkt. Es erfolgt ein Farbumschlag nach Rot.
b) Es entweicht zunächst fast nur Wasserdampf.
Erläuterung: Aus konzentrierter Salzsäure entweicht bei langsamem Erhitzen zunächst vor allem Chlorwasserstoff, wobei die Siedetemperatur ansteigt. Mit fortschreitender Destillation nimmt der Wasserdampfgehalt des abgegebenen Gases zu, bis schließlich bei 110 °C der entweichende Dampf die gleiche Zusammensetzung besitzt wie die in dem Rundkolben zurückgebliebene verdünnte Lösung; beide bestehen aus 20% Chlorwasserstoff und

80% Wasser. Zu dem gleichen Resultat gelangt man beim Erhitzen stark verdünnter Säure, da die Säure während des Erhitzens durch Wasserabgabe konzentrierter wird; zuletzt besteht ebenfalls Gleichheit der Zusammensetzung zwischen übergehendem Dampf und zurückgebliebener Säurelösung. Das Gemisch konstanter Zusammensetzung (azeotropes Gemisch) weist eine konstante Siedetemperatur auf.

107 Die Dichte von Chlorwasserstoffgas

Chlorwasserstoffentwickler, hoher Standzylinder, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindung, Phosphorlöffel
Kerze

Durchführung: Man füllt einen hohen Standzylinder mit Chlorwasserstoff. Die Höhe der Chlorwasserstoff-Füllung erkennt man durch Einführen einer brennenden Kerze auf einem Phosphorlöffel.
Ergebnis: Die Kerzenflamme erlischt, wenn sie in den Chlorwasserstoff eintaucht.
Erläuterung: Die Dichte des Chlorwasserstoffs ist 1,2678 mal so groß wie die der Luft.

108 Salzsäurespringbrunnen

Chlorwasserstoffentwickler, Rundkolben, Waschflasche, pneumatische Wanne, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen
Schwefelsäure (konz.), Lackmuslösung

Durchführung: Ein trockner Rundkolben wird durch Luftverdrängung mit durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff gefüllt und mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt (Abb. 56). Nun bringt man die Kolbenöffnung unter Wasser, das mit Lackmustinktur blau gefärbt ist.
Ergebnis: Das Wasser steigt in dem Glasröhrchen in die Höhe; man kann dies beschleunigen, indem man den Kolben mit der Hand etwas anwärmt und dadurch einige Gasblasen heraustreibt. Dann spritzt das Wasser springbrunnenartig in die Flasche, wobei es sich gleichzeitig rot färbt.
Erläuterung: Die ersten einströmenden Wassertropfen lösen fast den gesamten im Kolben enthaltenen Chlorwasserstoff, so daß ein Unterdruck im Kolben entsteht. Der äußere Luftdruck preßt das Wasser springbrunnenartig in den Kolben. Bei 20 °C (und 760 Torr) werden etwa 440 Volumenteile Chlorwasserstoff von einem Volumenteil Wasser gelöst.

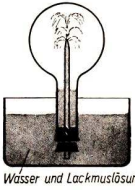


Abb. 56 Salzsäurespringbrunnen

! *Gefahrenhinweis:* Es dürfen keine Stehkolben verwendet werden, da der bei dem Versuch auftretende Unterdruck zur Implosion dieser Gefäße führen kann.

Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser 109

Mit trockenem Chlorwasserstoff gefüllter Standzylinder, Thermometer, Filtrierpapier

Durchführung: Die Kugel eines Thermometers wird mit Filtrierpapier umwickelt und dieses in Wasser getaucht. Dann führt man das Thermometer mit dem nassen Filtrierpapier in einen mit trockenem Chlorwasserstoff gefüllten Standzylinder ein.
Ergebnis: Das Thermometer zeigt etwa 70 °C an.

Salzsäure löst unedle Metalle 110

Reagenzglas, Brenner
Zinkpulver, Magnesiumband, Eisenpulver, Salzsäure (verd.)

Durchführung: In Reagenzgläsern werden Zinkpulver, Magnesiumband und Eisenpulver mit verdünnter Salzsäure zur Reaktion gebracht.
Ergebnis: Die unedlen Metalle werden in verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst.
Weiterführung: Den Wasserstoff weist man nach, indem man in kurzen Zeitabständen eine Flamme an die Reagenzglasmündungen hält. Anfangs verpufft das Gas (Knallgasbildung), später brennt es mit schwachblauer Flamme ab, die bald durch den Natriumgehalt des Glases gelb wird.
Erläuterung:

$$Zn\,(Mg, Fe) + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2\,(MgCl_2, FeCl_2) + H_2\uparrow.$$

Reaktion von konzentrierter Salzsäure mit Natrium[1] 111

Kelchglas, Schutzscheibe, Messer, Pinzette, Filtrierpapier
Salzsäure (konz.), Natrium

Durchführung: Ein Kelchglas wird zur Hälfte mit konzentrierter Salzsäure gefüllt und hinter eine Schutzscheibe gestellt. Mit einer Pinzette gibt man ein erbsengroßes Stück entrindetes Natrium auf die Salzsäure.
Ergebnis: Das Metall reagiert mit der Salzsäure und schmilzt durch die bei der Reaktion entstehende Wärme. Gleichzeitig scheidet sich das entstehende Natriumchlorid in feinen Kristallen aus der Lösung ab.
Gefahrenhinweis: Der Versuch ist hinter einer Schutzscheibe durchzuführen. !
Bemerkung: Der Versuch ist besonders geeignet, um die erste Art der Salzbildung, die Reaktion zwischen Metall und Säure zu veranschaulichen, weil sich das Salz sichtbar aus der Lösung abscheidet.

Reaktion von Blei mit Salzsäure 112

Becherglas, weites Reagenzglas, Brenner
Salzsäure (7 ml konz. Säure auf 10 ml verdünnt), heißes Wasser, Bleispäne

Durchführung: Bleispäne oder dünne Bleiplättchen (Herstellung vgl. Versuch 10) werden mit 10 ml der vorbereiteten Säure erwärmt. Nach kurzer Zeit wird die Lösung vom ungelösten Blei abgegossen und mit 10 ml heißem Wasser verdünnt.

[1] Renneberg, W.: Chemie in der Schule, 1954, Heft 3, Seite 117.

Ergebnis: An der Wasserstoffentwicklung ist zu erkennen, daß sich ein Teil des Metalls in der Säure löst. Beim Erkalten der verdünnten Lösung scheidet sich das Bleichlorid in rhombischen Kristallen ab, die zu langen Nadeln verwachsen.
Bemerkung: Siehe Bemerkung zu Versuch 111.

113 Salzsäure löst keine Edelmetalle

Reagenzgläser
Quecksilber, Silber, Gold, Salzsäure (verd.)

Durchführung: Quecksilber, Silber und Gold werden in Reagenzgläser mit verdünnter Salzsäure gegeben.
Ergebnis: Edelmetalle werden durch Salzsäure nicht gelöst.

114 Salzsäure löst Metalloxide

Reagenzgläser
Salzsäure (verd.), Zinkoxid, Magnesiumoxid, Kupfer(II)-oxid

Durchführung: Zinkoxid, Magnesiumoxid und Kupfer(II)-oxid werden in Reagenzgläsern mit verdünnter Salzsäure versetzt.
Ergebnis: Es entstehen klare Lösungen.
Weiterführung: Je ein Tropfen der Lösungen kann in Schülerversuchen auf einem Objektträger verdampft werden, um die entstandenen Salze zu erkennen.

115 Salzbildung beim Auflösen von Blei(II)-oxid in verdünnter Salzsäure

Weites Reagenzglas, Reibschale, Pistill, Brenner
Salzsäure (verd., 1 Volumen HCl, 10 Volumina Wasser), Blei(II)-oxid

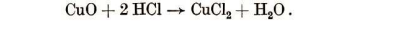
Durchführung: Feinpulverisiertes Blei(II)-oxid wird in kleinen Anteilen in siedende verdünnte Salzsäure eingetragen. Ist die siedende Lösung gesättigt, so bricht man das Erhitzen ab.
Ergebnis: Beim Abkühlen scheiden sich die Kristalle des Blei(II)-chlorids aus.
Bemerkung: Der Versuch ist besonders geeignet zur Veranschaulichung der Salzbildung aus Metalloxid und Säure, da das entstehende Salz sehr gut zu erkennen ist.
Erweiterung: Man läßt in Schülerübungen mittels Lupen die Kristallform betrachten.

116 Einwirkung von Salzsäure auf Kupfer

Reagenzglas
Kupferspäne, Salzsäure (verd.)

Durchführung: Man läßt Salzsäure im Reagenzglas auf Kupferspäne einwirken.
Ergebnis: Nur bei Gegenwart von Sauerstoff wird Kupfer von Salzsäure (sehr langsam) angegriffen.
Erläuterung: Kupfer wird entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe ($\varepsilon_0 = +0{,}35$ V) nur von oxydierenden Säuren (Salpetersäure) gelöst.

Bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich zunächst etwas Kupfer(II)-oxid:



$$2\,Cu + O_2 \rightarrow 2\,CuO\,.$$

Das gebildete Kupfer(II)-oxid wird von Salzsäure aufgelöst:

$$CuO + 2\,HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O\,.$$

Einwirkung von Salzsäure auf die Salze leichter flüchtiger Säuren 117

Reagenzgläser
Salzsäure (verd.), Kalziumkarbonat, Eisensulfid, Natriumäthanat (Natriumazetat)

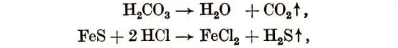
Durchführung: In Reagenzgläsern läßt man verdünnte Salzsäure mit
a) Kalziumkarbonat,
b) Eisensulfid und
c) Natriumäthanat
reagieren.
Ergebnis: Neben Chloriden entstehen
a) Kohlendioxid,
b) Schwefelwasserstoff,
c) Äthansäure (Essigsäure)
Erläuterung: Salzsäure als schwerer flüchtige Säure verdrängt die leichter flüchtigen Säuren aus deren Salzen.

a)

$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3\,,$$
$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow\,,$$

b)

$$FeS + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow\,,$$

c)


$$CH_3COONa + HCl \rightarrow NaCl + CH_3COOH\,.$$

Praktische Anwendung: Herstellung von leichter flüchtigen Säuren durch Einwirkung von Salzsäure auf deren Salze, Schwefelwasserstoffgewinnung und Kohlendioxidgewinnung im KIPPschen Apparat, Auflösen von Kesselstein $CaCO_3$, Prüfung des Bodens auf Karbonat.

Versuche mit Chloriden

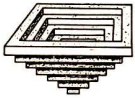
Die Kristallform des Natriumchlorids 118

Abdampfschale, Kristallisierschale
Kochsalz

Durchführung: Man stellt eine konzentrierte Natriumchloridlösung her, indem man etwa 35 g Kochsalz in 100 ml Wasser löst. Läßt man die klare Lösung mehrere Tage in einer Kristallisierschale stehen, so verdunstet das Lösungsmittel, und das Salz kristallisiert aus. Bei niedriger Zimmertemperatur kann der Versuch einige Wochen dauern.
Ergebnis: Die Natriumchloridkristalle sind regelmäßig ausgebildete Würfel (reguläre

Hexaeder). Nicht selten sind die Würfel treppenförmig angeordnet und bilden durch Kantenwachstum vierseitige hohle Pyramiden (Abb. 57).

Abb. 57 Bildung treppen- und pyramidenförmiger Natriumchloridkristalle



119 Spaltbarkeit der Natriumchloridkristalle

Hammer, Messer
Kochsalzkristalle

Durchführung: Man setzt eine Messerschneide parallel zu einer Fläche auf einen würfelförmigen Natriumchloridkristall. Dann schlägt man auf die Schneide. Außerdem versucht man, den Kristall in anderen Richtungen zu spalten.
Ergebnis: Eine Spaltung des Kristalls ist nur möglich, wenn die Messerschneide parallel zu einer Kristallfläche steht. Anderenfalls wird der Kristall zertrümmert.
Erläuterung: Die Spaltbarkeit deutet auf das Vorhandensein von Netzebenen im Kristallgitter hin, die parallel zu den Kristallflächen liegen und in bezug auf ihre Bindekräfte weitgehend gesättigt sind.

120 Nachweis von Mutterlauge in Kochsalzkristallen

Glühröhrchen oder Metallspatel, Brenner
Kochsalzkristalle

Durchführung: Kochsalzkristalle werden in einem Glühröhrchen oder auf einem Metallspatel erhitzt.
Ergebnis: Unter Knistern zerspringen die Kristalle; bei Verwendung des Glühröhrchens schlägt sich Wasserdampf an den kälteren Teilen des Glases nieder.
Erläuterung: Beim Auskristallisieren werden kleine Flüssigkeitsmengen eingeschlossen, die beim Erhitzen verdampfen und die Kristalle unter Knistern zersprengen. In größeren Kristallen sind bisweilen eingeschlossene Mutterlaugentropfen (Libellen) sichtbar.

Unterchlorige Säure, Hypochlorite und Chlorate

Unterchlorige Säure

Die Versuche werden mit Chlorwasser (Herstellung nach Versuch 93) durchgeführt.

121 Unterchlorige Säure reagiert sauer

Reagenzglas
Chlorwasser, Lackmuspapier

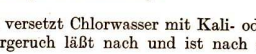
Durchführung: Chlorwasser wird mit Lackmuspapier geprüft.
Ergebnis: Chlorwasser reagiert sauer; es enthält Wasserstoffionen. Nach kurzer Zeit wird Lackmus gebleicht.

Unterchlorige Säure als Oxydationsmittel **122**

Erlenmeyerkolben, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Chlorwasser, Kupferspäne

Durchführung: Chlorwasser wird mit Kupferspänen erhitzt.
Ergebnis: Es bildet sich zunächst Kupfer(II)-oxid, das durch die gleichzeitig gebildete Salzsäure zu Kupfer(II)-chlorid umgesetzt wird.
Erläuterung: Da Salzsäure nicht oxydierend wirkt (vgl. Versuch 116), muß die Oxydation durch unterchlorige Säure erfolgt sein:

$$HOCl + Cu \rightarrow CuO + HCl,$$



$$CuO + 2\,HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O.$$

Die unterchlorige Säure ruft auch die Bleichwirkung des Chlorwassers hervor.

Einwirkung von Laugen auf Chlorwasser **123**

Reagenzglas
Chlorwasser, Kalilauge oder Natronlauge

Durchführung: Man versetzt Chlorwasser mit Kali- oder Natronlauge.
Ergebnis: Der Chlorgeruch läßt nach und ist nach einiger Zeit nicht mehr festzustellen.
Erläuterung: Die Bildung von Chlorwasser ist eine Gleichgewichtsreaktion:

$$Cl_2 + HOH \rightleftarrows HCl + HOCl.$$

Durch Laugenzusatz werden die Säuren unter Salzbildung neutralisiert und somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Durch weiteren Umsatz von Chlor mit Wasser ist das System bestrebt, den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen, der aber ständig durch fortwährende Salzbildung wieder gestört wird, so daß schließlich das gesamte Chlor umgesetzt wird.

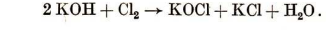
Hypochlorite

Darstellung von Kaliumhypochlorit- und Natriumhypochloritlösungen **124**

Chlorentwickler, Erlenmeyerkolben, große pneumatische Wanne, Gaszuleitungsrohr, Schlauchverbindung
Kalilauge (15- bis 20%ig), Natronlauge (15- bis 20%ig)

Durchführung: Ein Erlenmeyerkolben wird zur Hälfte mit 15- bis 20%iger kalter Kalilauge oder Natronlauge gefüllt. Dann leitet man einen Chlorstrom durch die Lauge, während man den Kolben gleichzeitig mit Wasser kühlt.
Ergebnis: Das Chlor reagiert mit der Alkalilauge; die Flüssigkeit bleibt farblos. Man unterbricht den Chlorstrom, bevor sich die Flüssigkeit durch überschüssiges

Chlor grün färbt. In diesem Falle entsteht aus dem Hypochlorit das Chlorat (vgl. Versuch 132). Durch die Wasserkühlung wird die Chloratbildung verhindert.
Erläuterung:

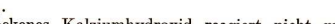


$$2\,KOH + Cl_2 \rightarrow KOCl + KCl + H_2O\,.$$

125 Chlorkalkgewinnung aus Kalziumhydroxid und Chlor

Chlorentwickler, Becherglas, Verbrennungsrohr (Länge 300 mm, Durchmesser 20 mm), Waschflasche, Glasrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen
Gebrannter Kalk, Natronlauge

Vorbereitende Arbeiten: Man löscht wenig gebrannten Kalk durch Zutropfen von Wasser, bis die Kalkstückchen zu Pulver zerfallen. Das Pulver wird in ein Verbrennungsrohr gefüllt. Durch Aufklopfen des waagerecht gehaltenen Rohres sorgt man dafür, daß über dem gelöschten Kalk ein Kanal frei bleibt.
Durchführung: Man verbindet das Verbrennungsrohr auf der einen Seite mit einem Chlorentwickler, auf der anderen Seite mit einer Waschflasche, in der sich Natronlauge befindet. Nun leitet man Chlor durch das Rohr und reguliert den Chlorstrom so, daß zunächst kein Chlor in die Natronlauge gelangt.
Ergebnis: Der gelöschte Kalk absorbiert das Chlor vollkommen unter Bildung von Chlorkalk $CaOCl_2$.
Erläuterung: Trockenes Kalziumhydroxid reagiert nicht mit trockenem Chlor. Man nimmt an, daß zunächst eine Reaktion zwischen dem Chlor und Wasser stattfindet:



$$H_2O + Cl_2 \rightarrow HCl + HOCl,$$

und die entstandenen Säuren des Kalziumhydroxid neutralisieren:

$$Ca(OH)_2 + HCl + HOCl \rightarrow CaCl(OCl) + 2\,H_2O\,.$$

Es entsteht also ein gemischtes Salz der Salzsäure und der unterchlorigen Säure. Das Ende des Versuches wird durch den Eintritt größerer Chlormengen in die Sperrflüssigkeit angezeigt.

126 Darstellung von Eau de Javelle aus Kaliumkarbonat und Chlor

Chlorentwickler, Erlenmeyerkolben, Schlauchverbindung, Gaseinleitungsrohr
Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat

Durchführung: Man löst 1 Masseteil Kaliumkarbonat in etwa 8 Masseteilen Wasser und leitet einen Chlorstrom in die Lösung.
Ergebnis: Neben Kaliumchlorid bildet sich freie unterchlorige Säure.
Erläuterung:

$$K_2CO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,KCl + 2\,HOCl + CO_2\uparrow\,.$$

Die Lösung wird als Eau de Javelle bezeichnet; sie wirkt auch ohne Säurezusatz bleichend.
Bei Verwendung von Natriumkarbonat entsteht das sogenannte Eau de LABARRAQUE, das ebenfalls als Bleichflüssigkeit verwendet wird.

Reagenzglas, Stativmaterial, Brenner
Reaktionsprodukt von Versuch 125 (Chlorkalk)

Durchführung: Eine Spatelspitze des Reaktionsproduktes von Versuch 125 wird in einem waagerecht an einem Stativ eingespannten Reagenzglas nach vorsichtigem Anwärmen (!) zum Glühen erhitzt.
Ergebnis: Es entwickelt sich Sauerstoff, der mit einem glimmenden Holzspan nachgewiesen werden kann.

Reaktion von Hypochloriten mit Salzsäure 128

Standzylinder, Glasplatte
Chlorkalk, Salzsäure

Durchführung: Einige Spatelspitzen Chlorkalk werden in einem Standzylinder mit wenig Salzsäure übergossen. Der Standzylinder wird sofort mit einer Glasplatte verschlossen.
Ergebnis: Es entsteht Chlor; kenntlich an seiner grünen Farbe.
Erläuterung:

$$CaOCl_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow .$$

Nachweis von Hypochlorit-Ionen 129

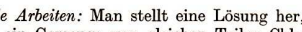
Vorbereitende Arbeiten

Rundkolben, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Chlorkalk, Natriumkarbonat

Durchführung

Reagenzgläser, Brenner
Bleiäthanat-(Bleiazetat-)lösung, Kaliumjodidlösung, Indigolösung

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt eine Lösung her, die Hypochloritionen enthält, indem man ein Gemenge von gleichen Teilen Chlorkalk und Natriumkarbonat in Wasser 10 bis 15 Minuten zum Sieden erhitzt:



$$CaOCl_2 + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow + Cl^- + OCl^- .$$

Durchführung: Man prüft das Verhalten der Lösung gegenüber
a) Bleiäthanatlösung (Niederschlag erwärmen),
b) Kaliumjodidlösung,
c) Indigolösung.
Ergebnis:
a) Weiße Fällung, die sich beim Erwärmen bräunt.
b) Gelbe bis braune Färbung, die in saurer Lösung schneller und stärker eintritt als in schwach alkalischer Lösung.
c) Entfärbung.
Erläuterung:
a) Die weiße Fällung besteht hauptsächlich aus Blei(II)-chlorid, das beim Erwärmen zu braunem Blei(IV)-oxid oxydiert wird:

$$PbCl_2 + OCl^- + H_2O \rightarrow PbO_2 + 3\,Cl^- + 2\,H^+ .$$

Auf gleiche Weise wird Blei(IV)-oxid durch Oxydation von Bleiäthanatlösung mit Chlorkalk als Oxydationsmittel technisch dargestellt.

b) $$2\,J^- + OCl^- + H_2O \rightarrow 2\,OH^- + Cl^- + J_2.$$

Das gebildete Jod vereinigt sich mit noch nicht umgesetzten Jodidionen zu den gelb bis braun gefärbten Trijodidionen:

$$J_2 + J^- \rightarrow J_3^-.$$

Hypochloritionen oxydieren auch in schwach alkalischer Lösung Jodidionen zu Jod. Hierdurch unterscheiden sie sich von Chlorat-, Jodat-, Nitrit-, Nitrat- und Dichromationen, die nur in saurer Lösung Jodidionen oxydieren.
c) Die Lösung wird oxydativ entfärbt.

130 Bleichversuche mit Natriumhypochlorit- und Chlorkalklösung

Vorbereitende Arbeiten

Standzylinder, große Reibschale, Pistill
Chlorkalk

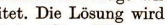
Durchführung

Kohlendioxidentwickler, 8 Reagenzgläser, Gaseinleitungsrohr, Reagenzglasgestell, Schlauchverbindung
Alkalihypochloritlösung (nach Versuch 124), Chlorkalklösung, Salzsäure (verd.), Äthansäure (verd.), Lackmuspapier

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung einer Chlorkalklösung): In einer großen Reibschale wird Chlorkalk mit wenig Wasser zu einer teigigen Masse vermengt, die mit einem großen Wasserüberschuß verrührt wird. Man läßt in einem großen Standzylinder über Nacht den Chlorkalk sich absetzen und dekantiert die darüberstehende Lösung.
Durchführung: Man füllt vier Reagenzgläser mit einer Alkalihypochloritlösung (Herstellung Versuch 124) und vier weitere mit Chlorkalklösung. In alle Reagenzgläser wird ein Streifen blaues Lackmuspapier getaucht. Man verfährt nun folgendermaßen: Je ein Reagenzglas von beiden Lösungen bleibt unverändert; in je ein zweites wird Kohlendioxid eingeleitet, je ein weiteres wird mit verdünnter Äthansäure versetzt und in die beiden letzten Reagenzgläser wird etwas Salzsäure getropft.
Ergebnis: In den Lösungen ohne Säurezusatz tritt zunächst keine Veränderung ein; erst der Kohlendioxidgehalt der Luft ruft nach einiger Zeit Bleichwirkung hervor.
In allen anderen Lösungen tritt die Bleichwirkung sofort ein. In der Lösung, die mit Salzsäure versetzt wurde, entsteht Chlor, das an seiner Grünfärbung zu erkennen ist.
Erläuterung: Durch die Einwirkung von Säuren entsteht unterchlorige Säure, die in Chlorwasserstoff und Sauerstoff zerfällt. Der Sauerstoff in statu nascendi übt die Bleichwirkung aus.

Rundkolben (500 ml), pneumatische Wanne, Reagenzgläser, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindung, Stativmaterial, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Hypochloritlösung oder Chlorkalklösung, Kobalt(II)-chloridlösung

Durchführung: Eine Alkalihypochloritlösung (Versuch 124) oder eine Chlorkalklösung (Versuch 130) wird in einem Rundkolben mit einigen Tropfen Kobalt(II)-chloridlösung versetzt. Der Kolben wird durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen und erwärmt. Das entstehende Gas kann pneumatisch aufgefangen werden.
Ergebnis: Es entwickelt sich Sauerstoff.
Erläuterung:



$$2\,CaOCl_2 \rightarrow 2\,CaCl_2 + O_2\uparrow .$$

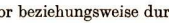
Chlorsäure und Chlorate

Darstellung von Kaliumchlorat aus Kalilauge und Chlor 132

Chlorentwickler, Becherglas, Gasableitungsrohr, Porzellanschale, Trichter, Schlauchverbindungen, Filter, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Kalilauge (verd.)

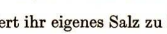
Durchführung: In erwärmte verdünnte Kalilauge wird bis zur völligen Sättigung (vgl. Versuch 124) Chlor eingeleitet. Die Lösung wird eingedampft; die gebildeten Kristalle werden abfiltriert und bei mäßiger Wärme getrocknet.
Erläuterung: Die Reaktion verläuft in folgenden Schritten:

a)



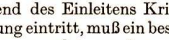
$$2\,KOH + Cl_2 \rightarrow KCl + KOCl + H_2O .$$

b) (durch Übersättigung mit Chlor beziehungsweise durch Erwärmen):



$$H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HOCl$$

beziehungsweise



$$KOCl + H_2O \rightleftarrows KOH + HOCl .$$

c) Die unterchlorige Säure oxydiert ihr eigenes Salz zu Chlorat:

$$2\,HOCl + KOCl \rightarrow 2\,HCl + KClO_3 .$$

Bemerkung: Leitet man Chlor in konzentrierte Kalilauge, so scheiden sich schon während des Einleitens Kristalle ab. Damit keine Verstopfung eintritt, muß ein besonders weites Gaseinleitungsrohr verwendet werden. Man kann auch das Gaseinleitungsrohr mit einem Trichter verbinden, dessen Öffnung in die Kalilauge taucht (Abb. 58).

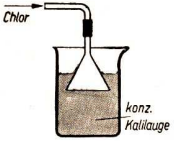


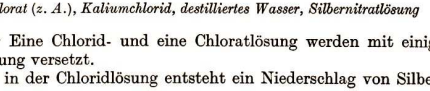
Abb. 58
Darstellung von Kaliumchlorat aus Kalilauge und Chlor

133 Technische Gewinnung von Kaliumchlorat aus Kalkwasser

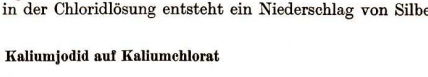
Chlorentwickler, Becherglas, 2 Abdampfschalen, Gasableitungsrohr, Trichter, Schlauchverbindung, Filter, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Kalkwasser, Kaliumchloridlösung (konz.), Kältemischung

Durchführung: Chlor wird bis zur Sättigung in siedendes Kalkwasser eingeleitet. Man engt die Lösung ein und läßt die gelösten Stoffe auskristallisieren. Die gebildeten Kristalle werden abfiltriert und in heißem Wasser gelöst. Dann gibt man konzentrierte Kaliumchloridlösung hinzu. Mit einer Kältemischung kühlt man stark ab, filtriert die Flüssigkeit und trocknet den Niederschlag.
Ergebnis: Es bildet sich Kalziumchlorat, das sich mit Kaliumchlorid zu Kaliumchlorat umsetzt.
Erläuterung:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow CaOCl_2 + H_2O,$$



$$6\,CaOCl_2 \xrightarrow{+\text{Wärme}} 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2,$$



$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl \longrightarrow 2\,KClO_3 + CaCl_2.$$

Kalziumchlorid ist leicht löslich, während sich Kaliumchlorat in der Kälte schwer löst und daher beim Abkühlen auskristallisiert.

134 Unterscheidung zwischen Chloriden und Chloraten

Reagenzgläser
Kaliumchlorat (z. A.), Kaliumchlorid, destilliertes Wasser, Silbernitratlösung

Durchführung: Eine Chlorid- und eine Chloratlösung werden mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt.
Ergebnis: Nur in der Chloridlösung entsteht ein Niederschlag von Silberchlorid.

135 Einwirkung von Kaliumjodid auf Kaliumchlorat

Reagenzglas
Kaliumchloratlösung, Schwefelsäure (verd.), Kaliumjodidlösung

Durchführung: Eine Kaliumjodidlösung wird mit Kaliumchloratlösung versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.
Ergebnis: Es tritt Gelb- und Braunfärbung auf.
Erläuterung: Jodidionen werden zu Jod oxydiert. Das gebildete Jod lagert sich an noch vorhandene Jodidionen zu gelb bis braun gefärbten Trijodidionen an.

136 Zersetzung von Kaliumchlorat durch Reibung

Große Reibschale, Pistill, Schutzbrille
Kaliumchlorat, Schwefelblume

Durchführung: In einer großen sauberen und trockenen Reibschale verteilt man mit dem Pistill eine linsengroße Menge Kaliumchlorat. Dann streut man eine kleine Spatelspitze, keinesfalls mehr, Schwefelblume in die Reibschale, umwickelt die

Hände mit Tüchern und verreibt die beiden Substanzen kräftig. Nach dem Versuch wird die Reibschale sorgfältig ausgewaschen. Schutzbrille benutzen!
Ergebnis: Unter peitschenknallartigen Explosionen entzündet sich das Gemenge an den Stellen, an denen Schwefel und Kaliumchlorat durch die Reibungswärme erhitzt werden, wobei Schwefel zu Schwefeldioxid verbrennt (Geruch!).

Zersetzung von Chloraten durch Schlag 137

Schutzbrille, Hammer, Seidenpapier, 2 Postkarten oder Pappstücke, feuer- und schlagfeste Unterlage
Kaliumchlorat, Schwefelblume

Durchführung: Man mischt gleiche Mengen von Kaliumchlorat und Schwefelblume sehr vorsichtig durch Umschütten von einer Postkarte auf die andere, bis eine völlig gleichmäßige Durchmischung erreicht ist. Erbsengroße Mengen dieses Gemisches werden vorsichtig in Seidenpapier gewickelt, auf eine schlag- und feuerfeste Unterlage gelegt und durch Daraufschlagen mit einem Hammer zur Explosion gebracht.
Ergebnis: Es erfolgt ein explosionsartiger Zerfall des Chlorats unter Oxydation des Schwefels.
Gefahrenhinweis: Man halte sich möglichst weit ab und schütze Augen und Hände!

Verbrennung von Magnesium in Kaliumchlorat 138

Eisenschale
Magnesiumpulver, Kaliumchlorat (pulv.)

Durchführung: 3 Masseteile Magnesiumpulver werden mit 5 Masseteilen gepulvertem Kaliumchlorat vorsichtig vermischt und auf feuerfester Unterlage unter dem Abzug mit einem brennenden Holzspan, den man in das Ende eines längeren Glasrohres steckt, entzündet.
Ergebnis: Lebhafte, blitzartige Verbrennung des Magnesiums mit weißer, stark leuchtender Stichflamme.
Gefahrenhinweis: Es bildet sich eine hohe Stichflamme! Man schütze die Augen gegen Blendwirkung!

Feuerwerksätze 139

Reibschale, Pistill, Eisenschale, feuerfeste Unterlage
Kaliumchlorat, Schwefel, Holzkohle, Strontiumnitrat, Bariumchlorat, Bariumnitrat, Quecksilber(I)-chlorid, Kupfer(II)-karbonat, (Schellack)

Durchführung: Die folgenden Substanzen werden, jede für sich, fein gepulvert und dann durch wiederholtes Umschütten von einer Postkarte auf eine andere gemischt (nicht miteinander verreiben!):
a) 3 g Kaliumchlorat, 2 g Schwefel, wenig (0,2 g) Holzkohle, 4,5 g Strontiumnitrat,
b) 1,5 g Kaliumchlorat, 6 g Bariumchlorat, 1 g Bariumnitrat, 2 g Quecksilber(I)-chlorid (1 g Schellack),
c) 5,5 g Kaliumchlorat, 2 g Schwefel, 3 g Kupfer(II)-karbonat, wenig (0,3 g) Quecksilber(I)-chlorid.

Beim Mischen setzt man als letztes das Kaliumchlorat zu. Die Mischungen werden in einer Eisenschale oder auf einem Stein im Freien abgebrannt.
Ergebnis: Mischung a) verbrennt unter roter, Mischung b) unter grüner und Mischung c) unter blauer Lichterscheinung.
Erläuterung: Feuerwerksätze bestehen hauptsächlich aus einem Gemenge von sauerstoffabgebenden Stoffen (Chlorate, Nitrate), Brennstoffen (Schwefel, Holzkohle) und flammenfärbenden Substanzen.
Bemerkung: Für ein gutes Gelingen ist es notwendig, nur trockene Substanzen zu verwenden.

140 Einwirkung von Schwefel auf Kaliumchlorat

Porzellantiegel, Verbrennungslöffel, Brenner
Kaliumchlorat, Schwefel

Durchführung: Man füllt einen kleinen Porzellantiegel zur Hälfte mit Kaliumchlorat. In einem Verbrennungslöffel entzündet man Schwefel und läßt den geschmolzenen Schwefel auf das Kaliumchlorat tropfen.
Ergebnis: Der Schwefel verbrennt lebhaft.

141 Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat

Pipette, weites Reagenzglas, Schutzscheibe, Stativmaterial, Brenner
Kaliumchlorat, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Auf einige Kristalle Kaliumchlorat (nicht mehr als 0,3 g) werden in einem weiten, schräg an einem Stativ eingespannten Reagenzglas wenige Tropfen Schwefelsäure pipettiert.
Ergebnis: Es entwickelt sich gelbes Chlordioxid, das mit ohrenbetäubendem Knall zerfällt.
Tritt der Zerfall nicht ein, so hält man kurze Zeit einen Brenner unter das Reagenzglas.
Gefahrenhinweis: Man verwende eine Schutzscheibe und schütze beim Unterstellen des Brenners die Hand mit einem Tuch!

142 Verbrennung von organischen Stoffen in Gegenwart von Kaliumchlorat

Ziegelstein, Brenner, 2 Postkarten oder Pappstücke
Kaliumchlorat (pulv.), Staubzucker, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man vermischt durch mehrmaliges Umschütten von einer Postkarte auf eine andere 3 g Kaliumchloratpulver mit 1 g Staubzucker, breitet das Gemisch auf einem Ziegelstein aus und entzündet es, indem man aus einer Pipette wenig konzentrierte Schwefelsäure zutropfen läßt.
Ergebnis: Der Zucker verbrennt mit blauer Stichflamme.

7. KAPITEL

Fluor, Brom und Jod

Fluor

Vorsicht! Fluorwasserstoffdämpfe sind giftig. Steht kein Abzug zur Verfügung, so darf nur mit geringsten Mengen gearbeitet werden! Auf der Haut, besonders in Wunden und unter Fingernägeln, ruft Flußsäure schwer heilende, schmerzhafte Geschwüre hervor. Bei Anwendung verdünnter Flußsäure erkennt man Schädigungen erst nach Tagen. Bei Verätzungen durch Flußsäure stellt man aus Magnesiumoxid und Propantriol (Glyzerin) eine Paste her und bringt sie auf die Wunde.[1] Die käufliche, 40%ige Lösung von Fluorwasserstoff wird in Hartgummi- oder Guttaperchaflaschen mit Schraubverschluß geliefert.

Fluorwasserstoffentwicklung aus Flußspat 143

Bleitiegel, Glasplatte, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Holzspan
Flußspatpulver, Schwefelsäure (konz.), Lackmuspapier

Durchführung: In einem dickwandigen Bleitiegel verreibt man mit einem Holzspan 3 g Flußspat mit 3 ml konzentrierter Schwefelsäure und bedeckt das Gefäß mit einer dichtschließenden Glasplatte, an deren Unterseite man ein Stück feuchtes blaues Lackmuspapier geklebt hat. Der Tiegel wird mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt.

Ergebnis: Es entwickelt sich Fluorwasserstoff, der das Lackmuspapier rot färbt. Die Glasplatte wird teilweise matt geätzt.

Bemerkung: Der Versuch ist unter dem Abzug durchzuführen. Man kann auch ein sehr großes Becherglas über die Versuchsanordnung stülpen und den entstehenden Fluorwasserstoff mit einer Wasserstrahlpumpe absaugen (Abb. 59).

Das Bleigefäß reinigt man, indem der Inhalt unter dem Abzug noch warm mit einem Holzspan ausgekratzt wird und man dann den Tiegel sofort ausspült. Steht kein Bleitiegel zur Verfügung, so behilft man sich mit einem kleinen Becherglas.

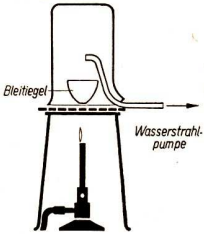


Abb. 59 Fluorwasserstoffentwicklung aus Flußspat

[1] Fredenhagen, K. u. H.: Zeitschrift für angewandte Chemie, 1939, Seite 189.

144 Mattätzen

Geräte und Chemikalien wie bei Versuch 143, Eisenschale, Pappscheibe, Watte
Hartparaffin, Benzol, Äthanol

Durchführung: Man überzieht eine Glasscheibe mit geschmolzenem Hartparaffin und ritzt nach Erkalten in den Überzug einige Buchstaben ein. Mit der so vorbereiteten Glasplatte wird ein Bleigefäß oder Becherglas bedeckt, in dem man nach Versuch 143 Fluorwasserstoff entwickelt.
Nach etwa 10 Minuten entfernt man den Brenner, nimmt die Glasscheibe mit einer Tiegelzange ab und verschließt den Bleitiegel oder das Becherglas sofort mit einer Pappscheibe. Nun spült man die Glasscheibe gut ab, entfernt mit einem Messer das Paraffin, löst restliches Paraffin mit einem benzolgetränkten Wattebausch und reibt mit Äthanol nach.
Ergebnis: Die in den Überzug eingeritzten Zeichen sind als Mattätzung deutlich zu erkennen.

145 Blankätzen

Reagenzglas
Flußsäure

Durchführung: Einige Milliliter Flußsäure werden aus der Guttaperchaflasche in ein Reagenzglas gegossen.
Ergebnis: Die anfangs klare Lösung trübt sich. Man spült nun das Reagenzglas aus und erkennt eine Blankätzung.

Brom

! Versuche mit Brom führt man unter dem Abzug oder mit kleinen Mengen unter Beachtung der bei den einzelnen Versuchen angegebenen Sicherheitsmaßnahmen durch. Bromdämpfe sind giftig und wirken ätzend auf die Schleimhäute, flüssiges Brom wirkt auch stark ätzend auf die Haut. Hautstellen, auf die Brom gelangte, wäscht man sofort mit Petroleum, Benzol oder Petroläther ab.

146 Darstellung von Brom

a) weites Reagenzglas, Brenner
Kaliumbromid, Braunstein, Schwefelsäure (konz.), Natronlauge
b) Destillierkolben (100 ml), Saugflasche, Becherglas, Kristallisierschale, gebogenes Glasrohr, Reibschale, Pistill, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Dreifuß, Drahtnetz, Brenner
Kaliumbromid, Braunstein, Schwefelsäure (konz.), Natronlauge

Durchführung a: In einem weiten Reagenzglas wird 1 g eines Gemisches von Kaliumbromid und Braunstein mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen und schwach erwärmt.
Ergebnis: Es entstehen braune Bromdämpfe.

Durchführung b: Man verreibt 1,5 g Kaliumbromid innig mit der doppelten Menge Braunstein, füllt das Gemisch in einen Destillierkolben (100 ml) und überschichtet es mit 40 ml konzentrierter Schwefelsäure. Der Destillierkolben wird mit einer Saugflasche gasdicht verbunden, die in einer Kristallisierschale mit Kühlwasser steht. Der seitliche Ansatz der Saugflasche wird mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, das in ein mit Natronlauge gefülltes Becherglas führt. Es darf

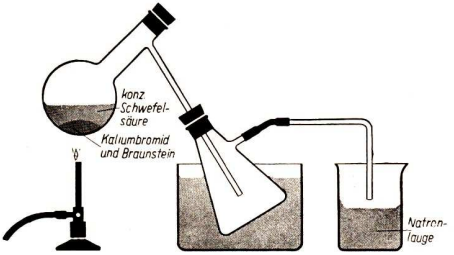


Abb. 60
Darstellung von Brom

Abb. 61
Kappenflasche für flüssiges Brom

jedoch nicht in die Lauge eintauchen (Abb. 60). Man erwärmt nun den Kolben schwach.
Ergebnis: Es entsteht Brom, das sich in der Saugflasche kondensiert.
Erläuterung a und b:

$$4\,KBr + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,K_2SO_4 + 4\,HBr\uparrow,$$
$$4\,HBr + MnO_2 \rightarrow MnBr_2 + 2\,H_2O + Br_2.$$

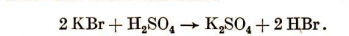
Die Bromdarstellung entspricht der Chlordarstellung. Brom siedet bei 58,8 °C. Bereits bei Raumtemperatur bilden sich Bromdämpfe. Man bewahrt das flüssige Brom in Kappenflaschen auf (Abb. 61).
Bemerkung: Nach dem Versuch müssen die verwendeten Gummistopfen und -schläuche mit verdünnter Natronlauge und anschließend mit Wasser abgespült werden. Gefäße und Vorlagen werden mit verdünnter Natronlauge gereinigt, die das Brom absorbiert.

Nachweis von Brom mit Chlorwasser 147

Reagenzglas
Kaliumbromidlösung, Chlorwasser, Trichlormethan (Chloroform)

Durchführung: Eine Kaliumbromidlösung wird mit Chlorwasser versetzt. Ein geringer Trichlormethanzusatz läßt die Reaktion auch bei Bromidlösungen geringer Konzentration deutlich erkennen.
Ergebnis: Die Lösung nimmt gelbbraune Farbe an. Bei Zusatz von Trichlormethan

bildet sich nach kurzem Durchschütteln eine deutlich sichtbare braune Bodenschicht.
Erläuterung: Chlorwasser oxydiert Bromidionen zu Brom:



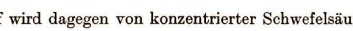
$$2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\,Cl^-.$$

Bemerkung: Man verwende nur geringe Mengen Chlorwasser, da sich bei Chlorüberschuß Brommonochlorid (BrCl) bildet, das sich mit weingelber Farbe in Trichlormethan löst (Unterschied zum Jod, Versuch 159).

148 Nachweis fester Bromide mit konzentrierter Schwefelsäure

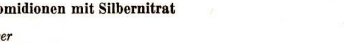
Reagenzglas, Glasstab
Kaliumbromid, Schwefelsäure (konz.), Silbernitratlösung

Durchführung: In einem Reagenzglas wird Kaliumbromid mit wenig konzentrierter Schwefelsäure übergossen.
Ergebnis: Es bildet sich stechend riechender Bromwasserstoff. Gleichzeitig entstehen braunrote Dämpfe. Ein mit Silbernitratlösung befeuchteter Glasstab wird in die Dämpfe gehalten. Er bedeckt sich mit einem Überzug von Silberbromid.
Erläuterung: Es bildet sich Bromwasserstoff:



$$2\,KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,HBr.$$

Der größte Teil des gebildeten Bromwasserstoffes wird durch die Schwefelsäure sofort zu Brom oxydiert, wobei die Schwefelsäure zu Schwefeldioxid reduziert wird:



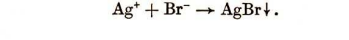
$$H_2SO_4 + 2\,HBr \rightarrow 2\,H_2O + SO_2\uparrow + Br_2.$$

Chlorwasserstoff wird dagegen von konzentrierter Schwefelsäure nicht oxydiert.

149 Nachweis von Bromidionen mit Silbernitrat

Reagenzgläser
Silbernitrat, Kaliumbromid

Durchführung: Man versetzt Kaliumbromidlösung mit Silbernitratlösung.
Ergebnis: Es bildet sich ein gelblichweißer Niederschlag von Silberbromid:



$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow.$$

150 Demonstration der Dichte von Bromdämpfen

Hoher Standzylinder, Glasplatte
Brom

Durchführung: Man gießt die Dämpfe des bei Versuch 146 entstandenen Broms in einen möglichst hohen Standzylinder, den man sofort mit einer Glasplatte abdeckt.
Ergebnis: Die braunen Bromdämpfe sinken nach unten. Der Zylinder füllt sich von unten her mit den Dämpfen, da sie eine wesentlich größere Dichte als Luft haben (Übereinstimmung mit Chlor und Jod).

Reagenzgläser
Brom, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Trichlormethan (Chloroform)

Durchführung: In Reagenzglasversuchen prüft man die Löslichkeit des Broms in Wasser, Äthoxyäthan und Trichlormethan und vergleicht die Farbe der Lösungen.
Ergebnis: Brom ist in Äthoxyäthan und Trichlormethan wesentlich leichter löslich als in Wasser. Während die wäßrige Lösung hellbraun gefärbt ist, haben die Lösungen in Äthoxyäthan und Trichlormethan dunkelbraune Farbe.
Erläuterung: Die Wasserlöslichkeit des Broms ist gering. 100 ml Wasser lösen bei 20 °C 3,55 g Brom.

Einwirkung von Brom auf unedle Blattmetalle, auf Arsen und Antimon 152

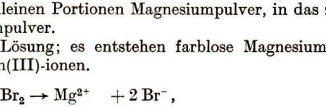
Erlenmeyerkolben, Brenner
Brom, unechtes Blattgold, unechtes Blattsilber, Stanniol, Arsen (pulv.), Antimon (pulv.)

Durchführung: Ein Erlenmeyerkolben wird unter dem Abzug mit Bromdämpfen gefüllt, indem man wenige Tropfen Brom hineingibt und den Kolben schwach erwärmt. Dann wird ein lose zusammengedrückter Bausch unedler Blattmetalle in den Kolben eingeführt. Der Versuch wird mit vorgewärmten Stanniolstreifen (vgl. Versuch 84) sowie vorgewärmtem Arsen und Antimon wiederholt.
Ergebnis: Die Blattmetalle verbinden sich mit Brom unter schwachem Aufglühen. Die Reaktionen verlaufen allgemein entsprechend den Reaktionen des Chlors, nur langsamer und weniger heftig.
Bemerkung: Die Versuche lassen sich auch in Reagenzgläsern unter dem Abzug durchführen, wobei man die Bromdämpfe aus der Vorratsflasche vorsichtig in die Gläser fließen läßt.

Einwirkung von Brom in wäßriger Lösung auf Metalle 153

Becherglas, 6 kleine Reagenzgläser, Trichter, Filter
Brom, Magnesiumpulver, Zinkpulver, Eisenpulver, Trichlormethan

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung von Bromwasser): Einige Tropfen Brom — gegebenenfalls ein Teil des Reaktionsproduktes von Versuch 146 — werden in einem Becherglas mit Wasser übergossen, so daß eine gelbe Lösung entsteht.
Durchführung: Drei kleine Reagenzgläser werden mit Bromwasser gefüllt. Man gibt in das erste Reagenzglas in kleinen Portionen Magnesiumpulver, in das zweite Zinkpulver und in das dritte Eisenpulver.
Ergebnis: Die Metalle gehen in Lösung; es entstehen farblose Magnesiumionen, farblose Zinkionen und gelbe Eisen(III)-ionen.
Erläuterung:



$$Mg + Br_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,Br^-,$$
$$Zn + Br_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Br^-,$$
$$2\,Fe + 3\,Br_2 \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 6\,Br^-.$$

Weiterführung: Man filtriert und versetzt die Filtrate mit Chlorwasser. Dann wird etwas Trichlormethan zugegeben und geschüttelt. Es entsteht wieder braunes Brom, das in Trichlormethan gelöst ist.

154 Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementen

Wasserstoffentwickler, Waschflasche, Bechergläser (500 ml), Glasrohr, Schlauchverbindung, Brenner
Brom, Silbernitratlösung, Magnesiumspäne, Lackmuspapier, Ammoniaklösung (konz.), Natronlauge

Durchführung: Eine Waschflasche wird 5 mm hoch mit Brom gefüllt. Ihr Einleitungsrohr verbindet man mit einem Wasserstoffentwickler, ihr Ableitungsrohr mit einem schwach gebogenen Glasrohr (Abb. 62). Man leitet langsam einen Wasserstoffstrom durch die Waschflasche. Er belädt sich mit Brom. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird das Brom-Wasserstoff-Gemisch entzündet.

Ergebnis: Im Gegensatz zu einem Gemisch von Wasserstoff und Chlor brennt der Wasserstoff ruhig ab. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme ermöglicht die Reaktion des mitgerissenen Broms mit Wasserstoff zu Bromwasserstoff:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr\,.$$

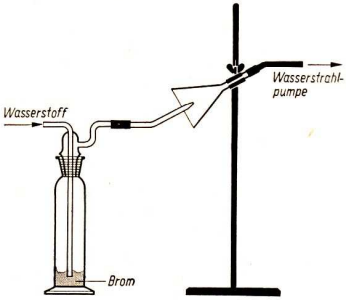


Abb. 62 Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementen

Weiterführung: Man stülpt nacheinander Bechergläser über die Flamme. In einem Becherglas befindet sich angefeuchtetes blaues Lackmuspapier, ein weiteres wurde mit Silbernitratlösung, ein drittes mit konzentrierter Ammoniaklösung und ein viertes mit Wasser ausgespült.

Ergebnis: Das Lackmuspapier im ersten Becherglas wird gerötet, an den Wänden des zweiten Becherglases bildet sich ein gelbweißer Niederschlag von Silberbromid, im dritten Becherglas bilden sich Ammoniumbromidnebel. Man gießt die Flüssigkeit aus dem vierten Becherglas in ein Reagenzglas und fügt Magnesiumspäne hinzu. Es entwickelt sich Wasserstoff.

Bemerkung: Man führt den Versuch entweder unter dem Abzug durch oder behilft sich mit der in Abbildung 62 gezeigten Abzugsvorrichtung, die man nur entfernt, wenn die Bechergläser über die Flamme gehalten werden.

Die Waschflasche wird am besten entleert, indem die Bromdämpfe in eine weitere mit Natronlauge gefüllte Waschflasche gesaugt werden.

Jod

155 Darstellung von Jod aus Jodiden

Trockenes Reagenzglas, Reibschale, Pistill, Brenner
Kaliumjodid, Braunstein (pulv.), Schwefelsäure (verd.)

Durchführung: 0,2 g Kaliumjodid werden fein zerrieben und mit etwas pulverisiertem Braunstein vermischt. Man gibt das Gemisch in ein trockenes Reagenzglas, übergießt es mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzt das Glas.
Ergebnis: Es entstehen violette Joddämpfe, die sich zum Teil an den kalten Wänden des Reagenzglases niederschlagen.
Erläuterung:

$$4\,KJ + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,K_2SO_4 + 4\,HJ\,,$$
$$4\,HJ + MnO_2 \rightarrow MnJ_2 + 2\,H_2O + J_2\uparrow.$$

Ausschütteln von Jod mit Hilfe organischer Lösungsmittel **156**

Reagenzgläser
Jodwasser, Kohlendisulfid, Trichlormethan (Chloroform), Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: Man versetzt je 5 ml Jodwasser, hergestellt durch Auflösen eines Kriställchens Jod in Wasser, mit 1 ml Trichlormethan, 1 ml Kohlendisulfid und 1 ml Äthoxyäthan, verschließt die Gläser mit dem Daumen und schüttelt kräftig um.
Ergebnis: In den mit Trichlormethan und Kohlendisulfid versetzten Gläsern bildet sich eine violette Bodenschicht, in dem mit Äthoxyäthan versetzten schwimmt eine braune Schicht obenauf.
Erläuterung: Jod löst sich in Äthoxyäthan, Trichlormethan, Benzol und Kohlendisulfid besser als in Wasser. Es kann durch organische Lösungsmittel aus wäßrigen Lösungen extrahiert werden.
Gefahrenhinweis: Bei diesem Versuch sind alle Flammen zu löschen!

Löslichkeit des Jods in Kaliumjodidlösung **157**

Reagenzgläser
Kaliumjodid, Jod

Durchführung: Eine Kaliumjodidlösung wird mit einigen Jodkristallen versetzt und geschüttelt.
Ergebnis: Es entsteht eine klare, dunkelbraune Lösung.
Erläuterung: Kaliumjodid bildet mit Jod die braune Additionsverbindung Kaliumtrijodid KJ_3.

Jodidnachweis mit Silbernitratlösung **158**

Reagenzglas
Kaliumjodidlösung, Silbernitratlösung

Durchführung: Eine Lösung von Kaliumjodid wird mit Silbernitratlösung versetzt.
Ergebnis: Es folgt eine Fällung von gelbem Silberjodid.
Erläuterung:

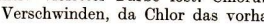
$$J^- + Ag^+ \rightarrow AgJ\downarrow.$$

Silberjodid ist unlöslich in Salpetersäure und sehr wenig löslich in Ammoniaklösung. Von Kaliumzyanid und Natriumthiosulfat wird es in lösliche Komplexsalze übergeführt.

159 Jodidnachweis mit Chlorwasser und Bromwasser

Reagenzglas
Kaliumjodid, Trichlormethan (Chloroform), Chlorwasser (bzw. Bromwasser)

Durchführung: Kaliumjodidlösung wird mit einigen Tropfen Trichlormethan und mit Chlorwasser (bzw. Bromwasser) versetzt. Man verschließt das Reagenzglas mit dem Daumen und schüttelt.
Ergebnis: Es scheidet sich Jod ab.
Erläuterung: Chlorwasser (bzw. Bromwasser) oxydiert Jodidionen zu Jod, das sich in Trichlormethan mit intensiv violetter Farbe löst. Chlorüberschuß bringt die Violettfärbung wieder zum Verschwinden, da Chlor das vorhandene Jod zu Jodsäure oxydiert:



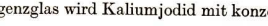
$$J_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 \rightarrow 2\,HJO_3 + 10\,HCl\,.$$

Bei Bromüberschuß bleibt die violette Farbe erhalten.

160 Nachweis fester Jodide mit konzentrierter Schwefelsäure

Reagenzglas, Glasstab
Kaliumjodid, Schwefelsäure (konz.), Silbernitratlösung

Durchführung: In einem Reagenzglas wird Kaliumjodid mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt.
Ergebnis: Es entstehen stechend riechender Jodwasserstoff und Jod. Auf einem mit Silbernitrat befeuchteten Glasstab, der in das Glas gehalten wird, bildet sich ein gelber Silberjodidniederschlag. Außerdem entsteht noch Schwefelwasserstoff.
Erläuterung: Die Oxydierbarkeit der Halogenwasserstoffe nimmt vom Chlorwasserstoff über Bromwasserstoff zum Jodwasserstoff zu. Jodwasserstoff wird leicht zu Jod oxydiert, wobei die Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reduziert wird:



$$H_2SO_4 + 8\,HJ \rightarrow 4\,J_2 + H_2S + 4\,H_2O.$$

Es wird daher nur sehr wenig Jodwasserstoff entwickelt; die Abscheidung von Jod überwiegt.

161 Jodstärkereaktion

Reagenzglas, Glasstab, Brenner
Stärke, Jodtinktur

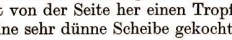
Durchführung: Man rührt Stärke zu einem Brei an und versetzt diesen mit Jodtinktur.
Ergebnis: Der Stärkebrei färbt sich tief dunkelblau.
Weiterführung: Man erhitzt die blaugefärbte Stärke vorsichtig im Reagenzglas.
Ergebnis: Die Blaufärbung verschwindet; sie tritt beim Abkühlen des Reagenzglases wieder auf.
Erläuterung: Es bildet sich eine blaue Adsorptionsverbindung zwischen Jod und Stärke. Diese ist sehr labil und zerfällt beim Erwärmen; bei Abkühlung bildet sie sich von neuem. Jodverbindungen färben die Stärke nicht. Jod ist ein empfindliches Reagens auf Stärke; umgekehrt zeigt Stärke schon geringe Mengen Jod an. Mit

Jod kann man Stärke noch in einer Verdünnung von 1:20000 nachweisen. Bereits 0,0025 mg Stärke ergeben mit Jodlösung eine erkennbare Blaufärbung.
Bemerkung: Die Jodstärkereaktion läßt sich gut unter dem Mikroskop beobachten. Ein Objektträger wird mit stark verdünntem Stärkekleister bestrichen. Man legt ihn unter das Mikroskop und gibt von einer Seite her einen Tropfen Jodtinktur hinzu. Die einzelnen Stärkekörner werden dann tiefblau gefärbt, während die Flüssigkeit farblos bleibt.

Jodidnachweis mit Quecksilber(II)-chlorid 162

Reagenzglas
Kaliumjodidlösung, Quecksilber(II)-chloridlösung

Durchführung: Man versetzt eine Kaliumjodidlösung mit Quecksilber(II)-chlorid.
Erläuterung:



$$2\,KJ + HgCl_2 \rightarrow HgJ_2\downarrow + 2\,KCl.$$

Beobachtung der Jodstärkereaktion an der Kartoffel 163

Objektträger, Rasierklinge
rohe Kartoffel, gekochte Kartoffel, Jodtinktur

Durchführung: Mit einer Rasierklinge schneidet man dünne Scheiben aus dem Inneren einer rohen Kartoffelknolle, legt sie auf einen Objektträger, befeuchtet sie mit Wasser und setzt von der Seite her einen Tropfen Jodtinktur hinzu. Zum Vergleich betupft man eine sehr dünne Scheibe gekochter Kartoffel mit Jodtinktur.
Ergebnis: Auf den Scheiben aus der rohen Kartoffel erkennt man kleine blaue Punkte; die gekochte Kartoffel färbt sich vollkommen blau.
Erläuterung: Die Stärkekörner werden durch Jod blau, die Zellwände gelb gefärbt. Beim Kochen verdampft das in den Zellen befindliche Wasser und zersprengt die Zellwände, wodurch zahlreiche Stärkekörner freigelegt werden, während bei der rohen Kartoffel nur die Stärkekörner der angeschnittenen Zellen der Reaktion zugänglich sind.

Herstellung von Kaliumjodid-Stärke-Lösung und -Papier 164

2 Abdampfschalen, Glasstab, Asbestdrahtnetz, Filtrierpapier, Brenner, Dreifuß
Stärke, Kaliumjodid

Durchführung: Man rührt 1 g Stärke mit kaltem Wasser an, bringt in einer Abdampfschale etwa 100 ml Wasser zum Sieden und gießt die angerührte Stärke unter Umrühren hinein. Dann löst man 0,5 g reines (jodsäurefreies) Kaliumjodid in der Stärkelösung. Man tränkt nun damit Filtrierpapierstreifen, die man trocknen läßt. Sie werden zum Nachweis von Oxydationsmitteln, beispielsweise Ozon (Versuch 16), verwendet.

Sublimation von Jod 165

Rundkolben (500 ml), Brenner, Stativmaterial
Jod

Durchführung: In einem Rundkolben werden vor einem weißen Hintergrund einige Jodkristalle vorsichtig erhitzt.

Ergebnis: Beim Erwärmen auf 50 bis 80 °C entstehen violette Dämpfe. An den kalten Stellen des Gefäßes scheiden sich feine Nadeln ab.

166 Dichte der Joddämpfe

Standzylinder, Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter
Jod

Durchführung: In einem Reagenzglas werden einige Jodkristalle erhitzt. Man „gießt" die entstandenen Joddämpfe in einen hohen Standzylinder.
Ergebnis: Die violetten Dämpfe sinken im Standzylinder zu Boden. Es bildet sich stahlgraues, festes Jod.

167 Reaktion von Jod mit Wasserstoff

Wasserstoffentwickler, Verbrennungsrohr (Länge 400 mm), Waschflasche, Glasrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, 3 Brenner, Stativmaterial
Jod, roter Phosphor, Ammoniaklösung, Platinasbest, Glaswolle

Vorbereitende Arbeiten: Ein Verbrennungsrohr (Länge 400 mm) erhält folgende Füllung: Zwischen zwei Glaswollebäuschen befinden sich einige Jodkristalle. Im Abstand von 50 mm folgt ein Bausch Platinasbest. Dann wird zwischen Glaswolle angefeuchteter roter Phosphor eingebracht. Den Abschluß bildet ein weiterer Bausch Platinasbest (Abb. 63). Das Glührohr wird an der Seite, an der sich das Jod befindet, mit einem Wasserstoffentwickler, an der anderen Seite mit einer Waschflasche verbunden, in der sich einige Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung befinden.

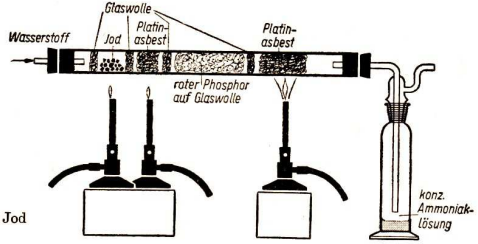


Abb. 63 Reaktion von Jod mit Wasserstoff

Durchführung: Man erzeugt einen mäßigen Wasserstoffstrom und erwärmt nach negativem Ausfall der Knallgasprobe vorsichtig die Jodkristalle. Der erste Bausch Platinasbest wird auf etwa 200 °C erhitzt.
Ergebnis: Es entsteht Jodwasserstoff, der mit der Ammoniaklösung in der Waschflasche farblose Ammoniumjodidnebel bildet. Die Reaktion verläuft aber unvollständig. Nicht umgesetztes Jod wird durch den roten Phosphor gebunden.
Weiterführung: Man erhitzt nun außerdem den zweiten Bausch Platinasbest auf Rotglut.

Ergebnis: Der primär gebildete Jodwasserstoff zerfällt. Im hinteren Teil des Verbrennungsrohrs treten tiefviolette Joddämpfe auf.
Erläuterung: Die Reaktion von Wasserstoff und Jod führt zu einem chemischen Gleichgewicht, das bei tiefen Temperaturen weitgehend auf der Seite des Jodwasserstoffs, bei höheren Temperaturen auf der Seite der Elemente liegt.

Reaktion von Jod mit Metallpulvern 168

Reagenzgläser, behelfsmäßiges Thermoskop, Trichter, Filter
Jod, Magnesiumpulver, Silbernitratlösung, Chlorwasser, Trichlormethan (Chloroform)

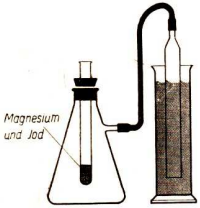


Abb. 64 Reaktion von Jod mit Metallpulvern

Durchführung: In einem Reagenzglas wird durch Schütteln Magnesiumpulver mit Jod gemischt. Man setzt nun ein bis zwei Tropfen Wasser hinzu.
Ergebnis: Nach der Wasserzugabe erfolgt unter Wärmeentwicklung eine heftige Reaktion.
Bemerkung: Zur besseren Veranschaulichung der Wärmeentwicklung setzt man das Reagenzglas gasdicht in ein behelfsmäßiges Thermoskop ein (Abb. 64).
Die Reaktion läßt sich auch mit Aluminium-, Zink- und Eisenpulver durchführen. Sie verläuft dann aber nicht so heftig.
Weiterführung: Nach der Reaktion gibt man Wasser zu dem Gemisch und filtriert. Ein Teil des Filtrates wird mit Silbernitratlösung, der andere mit Chlorwasser und etwas Trichlormethan versetzt.
Ergebnis: Im Filtrat werden mit Silbernitratlösung Jodidionen nachgewiesen. Chlorwasser oxydiert die im Filtrat vorhandenen Jodidionen zu Jod, das mit Trichlormethan ausgeschüttelt werden kann.

Reaktion von Jod mit Quecksilber 169

Zweikugelrohr, Quecksilbertropfgefäß, Stativmaterial, Brenner, Quecksilberbrett
Quecksilber, Jod

Abb. 65 Quecksilbertropfgefäß

Durchführung: Ein Zweikugelrohr wird waagerecht an einem Stativ befestigt. In die eine Kugel gibt man einen Tropfen Quecksilber, in die andere einige Kriställchen Jod. Das Jod wird nun vorsichtig erwärmt. Durch Neigen des Glasrohres läßt man die Joddämpfe zum Quecksilber gelangen.
Ergebnis: Es bildet sich ein Beschlag von rotem Quecksilber(II)-jodid:

$$Hg + J_2 \rightarrow HgJ_2 .$$

Gefahrenhinweis: Die bei Versuch 1 gegebenen Hinweise sind sorgfältig zu beachten. Das Quecksilber wird am besten mit einem Quecksilbertropfgefäß (Abb. 65) in das Glasrohr eingefüllt.

8. KAPITEL

Schwefel und seine Verbindungen

Elementarer Schwefel

170 Die Vorgänge beim Erhitzen von Schwefel

Reagenzglas, Brenner
Schwefelblume

Durchführung und Ergebnis: In einem Reagenzglas wird Schwefelpulver schwach erhitzt. Sobald es zu schmelzen beginnt, erhitzt man noch vorsichtiger, bis eine honiggelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit entstanden ist (114 °C). Nun erhitzt man kräftiger, bis man bei etwa 180 °C eine braune, hochviskose Flüssigkeit erhält. Man kehrt das Reagenzglas um und zeigt, daß der Schwefel nicht ausläuft. Bei weiterem kräftigem Erhitzen wird der Schwefel noch dunkler und wieder leichtflüssig. Bei 444 °C siedet der Schwefel. Es entsteht gelbbrauner Schwefeldampf, der sich an den kälteren Teilen des Reagenzglases als gelbes, lockeres Pulver, die sogenannte Schwefelblume, abscheidet.
Erläuterung: Die Moleküle des festen Schwefels haben die Form von unebenen Achtringen, die aus acht Schwefelatomen bestehen. Auch in der dünnflüssigen, gelben Schmelze liegen vorwiegend derartige Achtringe vor. Sie sind leicht gegeneinander beweglich und bedingen die geringe Viskosität der Schmelze. Bei weiterem Erhitzen spalten die Achtringe zu Zickzackketten auf, die sich zu langen Ketten zusammenlagern und so die Zähflüssigkeit der Schmelze bedingen. Bei weiterem Erhitzen nimmt die Viskosität ab, da die innere Reibung von Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt.[1]

171 Die Löslichkeit des Schwefels

Will man diesen Versuch mit der Züchtung großer Einzelkristalle verbinden, so verwendet man größere Mengen Schwefel und Kohlendisulfid (vgl. Versuch 172).

Reagenzgläser (Durchmesser 21 mm)
Schwefelblume, Kohlendisulfid

Durchführung: Eine Spatelspitze Schwefelblume wird in einem Reagenzglas mit Wasser geschüttelt. Dann löst man unter ständigem Schütteln Schwefelblume in Kohlendisulfid.
Ergebnis: Schwefel ist in Wasser unlöslich, er löst sich in Kohlendisulfid.

[1] Näheres vgl. Lehrbücher der anorganischen Chemie.

Gefahrenhinweis: Kohlendisulfid ist giftig und feuergefährlich. Schon vor Beginn der Arbeit sind alle Flammen zu löschen, da sich die Dämpfe des Kohlendisulfids an heißen Metallteilen entzünden! !

Züchtung von Kristallen des rhombischen Schwefels 172

Flasche, Erlenmeyerkolben (150 ml), Korkstopfen mit Kerbe
Faden mit Schwefelkriställchen, Schwefelblume oder Kristallschwefel, Kohlendisulfid

Durchführung: Man übergießt 100 g Schwefelblume oder Kristallschwefel in einer Flasche mit 150 ml Kohlendisulfid und verschließt die Flasche gut. Sie bleibt nun einige Tage stehen, wobei man öfters umschüttelt. Die Lösung wird dann in einen Erlenmeyerkolben gefüllt, der mit einem am Rande eingekerbten Korkstopfen verschlossen wird. Zuvor bindet man an einen dünnen Faden 1 bis 2 kleine Schwefelkristalle, wickelt den Faden einige Male um den Stopfen und hängt die Kristalle in die Lösung ein.

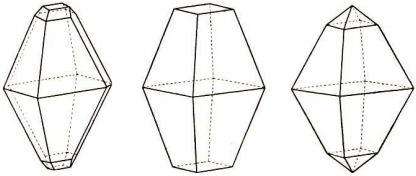


Abb. 66 Rhombischer Schwefel

Ergebnis: Nach etwa einer Woche haben sich einige Kristalle gebildet, die bis zu 30 mm lang sein können (Abb. 66).

Gefahrenhinweis: Es sind die gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei Versuch 171 zu beachten! !

Bemerkung: Man kann zunächst auch je einen Tropfen der Lösung auf Uhrglasschalen bringen, eindunsten lassen und die entstandenen kleinen Kristalle unter der Lupe oder einem Mikroskop betrachten.

Monokliner und plastischer Schwefel 173

Kristallisierschale, Glasstab, Lupe, Eisentiegel mit Stiel, Brenner, Dreifuß, Messer
Schwefelblume

Durchführung: In einem Eisentiegel mit Stiel erhitzt man kristallinen Schwefel, bis die Schmelze dunkle Farbe angenommen hat. Dann läßt man erkalten.
Auf der Schmelze bildet sich eine dünne Kruste, die man durchstößt. Die darunter befindliche Schmelze wird in eine Kristallisierschale mit Wasser gegossen. Man kratzt einige Kristalle von der zurückgebliebenen dünnen Kruste vorsichtig mit einem Messer ab und betrachtet sie mit einer Lupe.

Abb. 67 Monokliner Schwefel

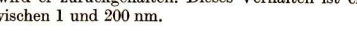
Ergebnis: In der Kristallisierschale befindet sich eine plastische, kautschukähnliche unterkühlte Schmelze, die sich in Kohlendisulfid nur teilweise löst und an der Luft allmählich wieder in rhombischen Schwefel übergeht.
Die von der Kruste abgekratzten Kristalle sind lange, dünne, annähernd

farblose Nadeln des monoklinen Schwefels (Abb. 67). Nach einigen Tagen trüben sich die Nadeln durch Bildung kleiner rhombischer Kristalle.
Erläuterung: Der kristalline Schwefel ist dimorph[1]. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der rhombische Schwefel (α-Schwefel) beständig; er wandelt sich bei 95,6 °C unter Wärmeverbrauch und Volumenvergrößerung in den monoklinen Schwefel (β-Schwefel) um. Oberhalb 95 °C ist nur dieser beständig.

174 Schwefel in kolloider Verteilung

2 Bechergläser, Trichter, Filter
Natriumthiosulfat, Salzsäure

Durchführung: Man löst 0,3 g Natriumthiosulfat in 100 ml Wasser und versetzt die klare Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure. Dann filtriert man.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit entsteht eine milchig-weiße Trübung, die sich allmählich verstärkt und die beim Filtrieren unverändert durch das Filter läuft.
Erläuterung:



$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + H_2O + SO_2 + S\downarrow.$$

Der ausgefallene Schwefel ist so fein verteilt, daß er durch ein Papierfilter läuft. Von Ultrafiltern wird er zurückgehalten. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Teilchengrößen zwischen 1 und 200 nm.

175 Vulkanisieren von Kautschuk durch Schwefel

Flache Abdampfschale, flache Eisenschale, Pistill, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Rohkautschuk (Zahnkautschuk o. ä.), Schwefelblume

Durchführung: Etwas Rohkautschuk, Zahnkautschuk oder ähnliches wird langsam in einer Abdampfschale erwärmt, bis er weich wird. Dann tropft man auf die erweichte Masse geschmolzenen Schwefel und klopft die Masse mit einem großen Pistill durch.
Ergebnis: Die anfangs harte (Rohkautschuk) oder geschmeidige Masse (Zahnkautschuk) wird elastisch.

176 Einwirkung von Kohlendisulfid auf Gummi

Gummischlauch, Becherglas, Deckplatte
Kohlendisulfid

Durchführung: Ein Stück Gummischlauch wird in ein Becherglas mit Kohlendisulfid gelegt. Das Becherglas deckt man hierbei ab.
Ergebnis: Der Schlauch quillt auf und verliert seine Elastizität.

[1] dimorphos (griech.) = zweigestaltig.

Schwefelwasserstoff und Sulfide

Reiner Schwefelwasserstoff ist giftiger als Blausäure und wirkt rascher tödlich als diese. Die letale Dosis liegt bei 0,7 mg je Liter Luft. Selbst eine Konzentration von 0,05 mg je Liter Luft ist bei längerem Einatmen lebensgefährlich. Bereits sehr geringe Konzentrationen erzeugen Kopfschmerzen; größere Dosen bewirken Unbehagen, Schwindel, Taumelgefühl und schließlich unter Lähmung des Zentralnervensystems und aller Reflexbewegungen Bewußtlosigkeit.

Der Geruch des Schwefelwasserstoffs ist kein verläßliches Warnzeichen, da das Zentralnervensystem durch geringste Mengen gelähmt und dadurch der Geruch nicht mehr wahrgenommen wird. Als Gegenmittel dient frische Luft. In schweren Fällen ist künstliche Atmung erforderlich.

Viele Schwefelwasserstoffversuche lassen sich gefahrlos mit Schwefelwasserstoffwasser durchführen. Sehr empfehlenswert ist die Arbeit mit Schwefelwasserstoffpatronen (vgl. Versuch 179). Ist kein Abzug vorhanden, so absorbiert man überschüssigen Schwefelwasserstoff in Alkalilauge. Man vermeide es, größere Mengen Schwefelwasserstoff im KIPPschen Apparat herzustellen.

Darstellung und Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs

Synthese von Schwefelwasserstoff aus den Elementen **177**

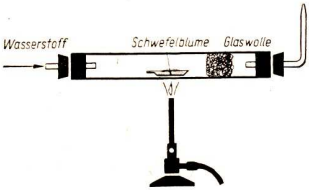


Abb. 68 Synthese von Schwefelwasserstoff aus den Elementen

Wasserstoffentwickler, Verbrennungsrohr, Porzellanschiffchen, Glasrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner Schwefelblume, Bleiäthanatpapier

Durchführung: Man stellt die Apparatur nach Abbildung 68 zusammen. In das Verbrennungsrohr wird ein Porzellanschiffchen mit Schwefelblume geschoben. Man verschließt die Apparatur und leitet Wasserstoff in langsamem Strom hindurch. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe erhitzt man den Schwefel kräftig. Nach kurzer Zeit wird feuchtes Bleiäthanatpapier vor die Mündung des Gasableitungsrohres gehalten.

Ergebnis: Das Bleiäthanatpapier schwärzt sich.

Erläuterung:

$$H_2 + S \rightarrow H_2S; \quad Q = -2{,}7\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow.$$

Bemerkung: Ist kein Abzug vorhanden, so bricht man den Versuch sofort nach der eindeutigen Identifizierung des Schwefelwasserstoffs ab. Man kann an das Verbrennungsrohr auch eine Waschflasche mit Bleiazetatlösung anschließen oder sich mit einer behelfsmäßigen Absaugvorrichtung behelfen (vgl. Abb. 62). Bleiäthanatpapier stellt man durch Eintauchen von Filtrierpapierstreifen in eine Bleiäthanatlösung her. Es kann auch Bleinitratpapierlösung verwendet werden.

178 Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Eisensulfid und Salzsäure — Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs

Schwefelwasserstoffentwickler, 2 Waschflaschen, Becherglas, Reagenzgläser, Glasrohr, T-Stück, Schiefertafel, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner, Quetschhahn
Eisensulfid, Schwefelsäure bzw. Salzsäure (verd.), Alkalilauge (techn.), Kupfer(II)-sulfat, Arsentrioxid, Antimontrioxid, Eisen(II)-sulfat, Nickelsulfat, Ammoniaklösung, Kaliumpermanganatlösung, Lackmuspapier, Bleiäthanat-(Bleiazetat-)papier

Vorbereitende Arbeiten: In einem dichten Gasentwickler läßt man Salzsäure (1 Volumen konzentrierte Salzsäure verdünnt mit 2 Volumina Wasser) oder Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Säure verdünnt mit 10 Volumina Wasser) auf Eisensulfid einwirken. Man leitet den entstehenden Schwefelwasserstoff durch ein T-Stück in eine Waschflasche mit Wasser und dann in eine weitere mit technischer Alkalilauge. Auf die zweite Abzweigung des T-Stückes ist ein Schlauchstück geschoben, das durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann und das mit einem Gasableitungsrohr verbunden ist (Abb. 69).

Durchführung a (Vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs): Zur Prüfung auf Knallgas füllt man ein Reagenzglas mit Schwefelwasserstoff und entzündet das Gas. Danach entzündet man den aus dem Gasableitungsrohr ausströmenden Schwefelwasserstoff. Um die Schwefelwasserstoffflamme besser zu erkennen, empfiehlt es sich, vor einem dunklen Hintergrund zu arbeiten und den Klassenraum teilweise zu verdunkeln.

Ergebnis: Der Schwefelwasserstoff verbrennt mit fahlblauer, schlecht sichtbarer Flamme zu stechend riechendem Schwefeldioxid und Wasser:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O\,.$$

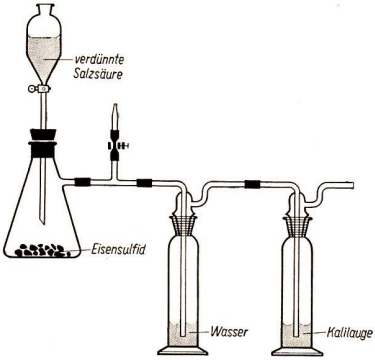
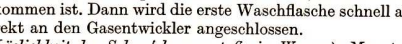


Abb. 69 Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Eisensulfid und Salzsäure

Bemerkung: Daß bei der Verbrennung Wasser entsteht, kann man an dem Beschlagen eines über die Flamme gestülpten Becherglases erkennen. Das entstehende Schwefeldioxid läßt sich außer an seinem Geruch auch dadurch nachweisen, daß man das über die Flamme gestülpte Becherglas mit einigen Milliliter Wasser ausschwenkt und dessen Reaktion auf Lackmuspapier und gegenüber einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung prüft. Das Lackmuspapier wird gerötet (Bildung von schwefliger Säure), die Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt.

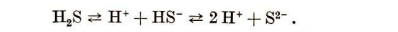
Durchführung b (Unvollständige Verbrennung von Schwefelwasserstoff): Man läßt die Schwefelwasserstoffflamme gegen eine Schieferplatte brennen.

Ergebnis: Auf der Schieferplatte scheidet sich gelber Schwefel ab:



$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,S\,.$$

Bemerkung: Man kann auch ein Reagenzglas mit Schwefelwasserstoff füllen und das Gas bei senkrecht gehaltenem Glas entzünden. Die Flamme kriecht unter Abscheidung von Schwefel bis zum Boden des Reagenzglases.
Man schließt nun den Hahn des Tropftrichters und wartet, bis die Gasentwicklung zum Stillstand gekommen ist. Dann wird die erste Waschflasche schnell abgenommen und die zweite direkt an den Gasentwickler angeschlossen.
Durchführung c (Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in Wasser): Man taucht in das Wasser der Waschflasche ein Stück Bleiäthanatpapier und ein Stück blaues Lackmuspapier.
Ergebnis: Das Bleiäthanatpapier wird geschwärzt, das Lackmuspapier schwach gerötet.
Erläuterung: Bei Raumtemperatur nimmt 1 Volumen Wasser 2,9 Volumina Schwefelwasserstoff auf. Dabei entsteht eine schwache Säure:



$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \rightleftarrows 2\,H^+ + S^{2-}\,.$$

Die Lösung heißt Schwefelwasserstoffwasser.
Durchführung d (Sulfidfällungen): Man stellt schwach saure, verdünnte Lösungen von Kupfer(II)-sulfat, Arsentrioxid und Antimontrioxid sowie schwach ammoniakalische Lösungen von Eisen(II)-sulfat und Nickelsulfat her. Die Lösungen werden mit einigen Millilitern des in der Waschflasche entstandenen Schwefelwasserstoffwassers versetzt.
Ergebnis: Es fallen Niederschläge von schwarzem Kupfer(II)-sulfid, gelbem Arsentrisulfid, orangefarbenem Antimontrisulfid, schwarzem Nickelsulfid und schwarzem Eisensulfid aus.
Erläuterung: Schwefelwasserstoff ist ein wichtiges Fällungsmittel in der qualitativen anorganischen Analyse.
Aus saurer Lösung fallen die Sulfide von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut, Kadmium, Arsen, Antimon und Zinn aus. Eine Trennung dieser Niederschläge erfolgt durch Reaktion mit gelbem Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, in dem sich die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn lösen, während die Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium in Salpetersäure gelöst werden.
Aus ammoniakalischer Lösung werden die Sulfide von Kobalt, Nickel, Eisen, Zink und Mangan sowie die Hydroxide von Aluminium und Chrom durch Ammoniumsulfid gefällt.

Hitzespaltung des Schwefelwasserstoffs **179**

Schwefelwasserstoffentwickler, Verbrennungsrohr, Waschflasche, T-Stück, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, Trockenrohr, durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Quetschhahn, Stativmaterial, Brenner
Alkalilauge (techn.), Aktivkohle

Durchführung: Ein Verbrennungsrohr wird auf der einen Seite mit einem Schwefelwasserstoffentwickler, auf der anderen über ein T-Stück mit einer Waschflasche verbunden, die technische Alkalilauge enthält. Auf den nach oben gerichteten Schenkel des T-Stückes ist ein Gummischlauchstück geschoben, das durch einen Quetsch-

hahn verschlossen werden kann und das mit einem kurzen Glasrohr verbunden ist (Abb. 70). Man leitet Schwefelwasserstoff durch die Apparatur. Nach einiger Zeit öffnet man den Quetschhahn und führt die Knallgasprobe durch. Nach negativem Ausfall verschließt man das Schlauchstück fest mit dem Quetschhahn und erhitzt kräftig das vordere Drittel des Verbrennungsrohres.

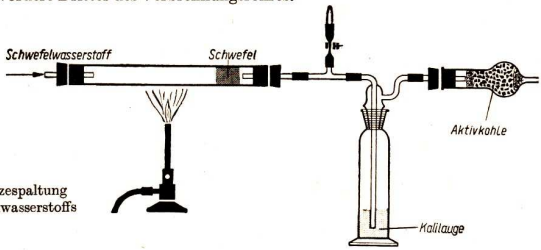


Abb. 70 Hitzespaltung des Schwefelwasserstoffs

Ergebnis: An den kalten Teilen des Verbrennungsrohres scheidet sich Schwefel ab.
Erläuterung: Schwefelwasserstoff zerfällt bei höherer Temperatur in die Elemente. Die Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen ist eine umkehrbare Reaktion.
Bemerkung: Steht kein Abzug zur Verfügung, so schaltet man als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme hinter die Waschflasche noch ein Trockenrohr mit Aktivkohle.

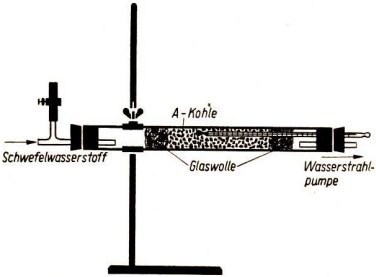
180 Partielle katalytische Oxydation von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle

Der Versuch veranschaulicht ein technisches Verfahren zur katalytischen Entschwefelung von Gasen (Wassergas, Generatorgas).

Schwefelwasserstoffentwickler, Verbrennungsrohr, T-Stück, Glasrohr, Thermometer, einfach und doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Quetschhahn Aktivkohle, Glaswolle

Durchführung: Ein Verbrennungsrohr wird über ein T-Stück mit einem Schwefelwasserstoffentwickler verbunden. Auf den nach oben gerichteten Schenkel des T-Stückes ist ein Schlauchstück geschoben, das zunächst mit einem Quetschhahn verschlossen wird. Nun schiebt man einen Glaswollebausch kurz hinter den Stopfen im Verbrennungsrohr, das man so mit Aktivkohle füllt, daß über der Kohle ein kleiner Kanal frei bleibt. Hinter die Aktivkohleschicht wird ebenfalls ein Glaswollebausch geschoben. Man verschließt das Verbrennungsrohr mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in dem ein Thermometer, das in den Kanal über der Kohle geschoben wird, und ein kurzes Glasrohr stecken, das mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird (Abb. 71).
Man entwickelt nun Schwefelwasserstoff. Dann wird der Quetschhahn am T-Stück geöffnet und gleichzeitig die Wasserstrahlpumpe angestellt.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Aktivkohle; es scheidet sich Schwefel ab, der sich an der Wand des Glases niederschlägt.

Abb. 71 Partielle katalytische Oxydation von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle



Erläuterung: In Gegenwart von Aktivkohle wird Schwefelwasserstoff katalytisch zu Schwefel oxydiert:

$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,S\,.$$

Bemerkung: Statt mit der Wasserstrahlpumpe zu saugen, kann man die Luft vorsichtig mit einem Gummigebläse durch die Apparatur drücken. An Stelle des Verbrennungsrohres kann ein weites Reagenzglas mit seitlichem Ansatz verwendet werden.

Reduktion von Schwefeldioxid durch Schwefelwasserstoff **181**

Schwefeldioxidentwickler, Waschflasche, Schlauchverbindung
Schwefelwasserstoffwasser

Durchführung: Man leitet Schwefeldioxid durch Schwefelwasserstoffwasser, das sich in einer Waschflasche befindet.
Ergebnis: Es scheidet sich elementarer Schwefel ab.
Erläuterung:

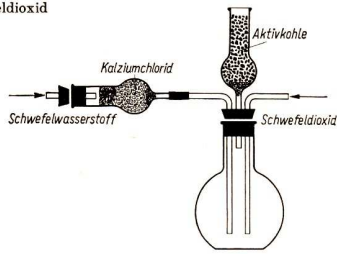
$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3\,S\downarrow + 2\,H_2O\,.$$

Reduktion von Schwefeldioxid durch Schwefelwasserstoff **182**

Schwefelwasserstoffentwickler, Schwefeldioxidentwickler, Stehkolben (500 ml), 2 Trockenrohre, 2 rechtwinklig gebogene Glasrohre, dreifach durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen
Kalziumchlorid, Aktivkohle, Glaswolle

Durchführung: Ein trockener Stehkolben wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den zwei rechtwinklig gebogene Gaseinleitungsrohre bis fast auf den Grund des Kolbens führen. In der dritten Bohrung steckt ein Trockenrohr mit Aktivkohle. Man verbindet das eine Gaseinleitungsrohr über ein Trockenrohr mit Kalziumchlorid mit einem Schwefelwasserstoffentwickler, das andere mit einem Schwefeldioxidentwickler und leitet beide Gase in den Kolben ein (Abb. 72).

Abb. 72 Reduktion von Schwefeldioxid durch Schwefelwasserstoff



Ergebnis: Sind die Gase trocken, so tritt keine Reaktion ein. Gibt man aber durch das Aktivkohlerohr einige Tropfen Wasser zu, so scheidet sich an der Gefäßwand plötzlich Schwefel ab.
Bemerkung: Der Kolben muß sofort mit Wasser ausgespült werden, da sonst Schwefel schwierig zu entfernen ist.

Erläuterung:

$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3\,S\downarrow + 2\,H_2O\,.$$

183 Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Chlor, Brom und Jod

Weite Reagenzgläser
Schwefelwasserstoffwasser, Chlorwasser, Bromwasser, Jod-Kaliumjodidlösung

Durchführung: Man versetzt
a) Chlorwasser, b) Bromwasser und c) Jod-Kaliumjodidlösung
mit einem Überschuß von Schwefelwasserstoffwasser.
Ergebnis: Es scheidet sich Schwefel ab; die grüne, braune beziehungsweise violette Farbe des Halogens verschwindet.
Erläuterung: Halogene oxydieren Schwefelwasserstoff:

$$Cl_2 + S^{2-} \rightarrow 2\,Cl^- + S\downarrow,$$

$$Br_2 + S^{2-} \rightarrow 2\,Br^- + S\downarrow,$$

$$J_2 + S^{2-} \rightarrow 2\,J^- + S\downarrow.$$

184 Schwefelwasserstoff reduziert Eisen(III)- zu Eisen(II)-ionen

Schwefelwasserstoffentwickler, Reagenzglas, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindung
Eisen(III)-chloridlösung, Schwefelsäure (verd.), Lackmuspapier

Durchführung: In eine schwefelsaure Eisen(III)-chloridlösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet.
Ergebnis: Gelbbraunes Eisen(III)-chlorid wird zu schwach grünem Eisen(II)-chlorid reduziert. Dabei scheidet sich Schwefel ab:

$$2\,FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S\downarrow.$$

Synthese von Eisensulfid **185**

a) Brenner, Draht, Magnet, feuerfeste Unterlage
Schwefelblume, Eisenpulver
b) Reagenzglas, Brenner, Reagenzglashalter, Draht, feuerfeste Unterlage
Schwefelblume, Eisenpulver

Durchführung a (bei ungehindertem Luftzutritt): Ein Gemisch von 7 g Eisenpulver und 4 g Schwefelblume wird auf einen Stein geschüttet und mit einem glühenden Draht berührt.
Ergebnis: An der Berührungsstelle beginnt das Gemisch zu glühen. Die Glut durchzieht dann das Gemisch. Es entsteht blauschwarzes Eisensulfid, das nicht mehr magnetisch ist (Prüfung mit einem Magneten).
Durchführung b (bei Luftabschluß; Demonstration der entstehenden Reaktionswärme): Man füllt ein Reagenzglas zu drei Vierteln mit einem Gemisch aus 7 g Eisenpulver und 4 g Schwefelblume und stopft dieses mit einem Bleistift in dem Glase fest. Dann spannt man das Glas in einen Reagenzglashalter und berührt die Oberfläche des Gemischs mit einem glühenden Draht.
Ergebnis: Die Hitze der exothermen Reaktion wird auf engstem Raum zusammengehalten, wodurch das Reagenzglas an verschiedenen Stellen aufgeschmolzen wird und helle Stichflammen durch die Glaswandung treten.

Bildung von Kupfersulfid **186**

Reagenzglas, Brenner, Stativmaterial, Tiegelzange
Kupferblech, Schwefel

Durchführung: In einem Reagenzglas wird Schwefel zum Sieden erhitzt. In die Schwefeldämpfe hält man mit der Tiegelzange einen Streifen dünnes Kupferblech.
Ergebnis: Es bildet sich unter lebhaftem Aufglühen blauschwarzes Kupfer(I)-sulfid:

$$2\,Cu + S \rightarrow Cu_2S\,.$$

Bildung von Magnesiumsulfid **187**

Weites Reagenzglas, Brenner, Stativmaterial, Tiegelzange
Magnesiumband, Schwefel

Durchführung: Man erhitzt Schwefel im Reagenzglas und senkt ein brennendes Magnesiumband in die Dämpfe.
Ergebnis: Das Magnesium verbrennt unter Bildung von Magnesiumsulfid.
Gefahrenhinweis: Man erhitze niemals Gemenge von Magnesium-, Kalzium- oder Aluminiumpulver mit Schwefelpulver, da dabei immer gefährliche Explosionen erfolgen! !

Bildung von Antimontrisulfid und Antimonpentasulfid **188**

2 Reagenzgläser, Reibschale, Pistill, Brenner
Schwefelblume, Antimonpulver

Durchführung: Man mischt in einer Reibschale 1 g Schwefelblume
a) mit 2,5 g Antimonpulver,
b) mit 1,5 g Antimonpulver
und erhitzt die Mischungen in Reagenzgläsern.
Ergebnis und Erläuterung:
a) Aus Schwefel und viel Antimonpulver entsteht das orangerote Antimontrisulfid:

$$2\,Sb + 3\,S \xrightarrow{450 \text{ bis } 500\,^\circ C} Sb_2S_3.$$

Dieses wandelt sich beim Erhitzen unter Luftabschluß in die beständigere grauschwarze Modifikation (Grauspießglanz) um.
b) Aus Schwefel und wenig Antimonpulver bildet sich das orangerote Antimonpentasulfid:

$$2\,Sb + 5\,S \rightarrow Sb_2S_5.$$

Es dient als Goldschwefel zum Vulkanisieren von Kautschuk.
Bemerkung: Die gleichen Versuche lassen sich mit etwa gleichen Mengen Arsen durchführen. Es entsteht dann
a) roter Realgar As_4S_4 mit spiegelnder Oberfläche,
b) gelbes Auripigment As_2S_3.

189 Reduktion von Zinnober durch Metalle

Glühröhrchen, Reibschale, Pistill, Tiegelzange, Brenner
Quecksilber(II)-sulfid (Zinnober), Eisenpulver oder Kupferfeilspäne

Durchführung: Man mischt sorgfältig in einer Reibschale Zinnober mit dem sechsfachen Volumen Eisenpulver oder mit dem doppelten Volumen Kupferfeilspänen. Das Gemenge wird in einem Glühröhrchen erhitzt.
Ergebnis: Nach einiger Zeit bildet sich im oberen (kalten) Teile des Röhrchens ein Beschlag von metallischem Quecksilber.
Erläuterung:

$$HgS + Fe \xrightarrow{\text{Wärme}} FeS + Hg.$$

Eisen (bzw. Kupfer) bindet den Schwefel des Zinnobers, da Quecksilber edler ist als Eisen und Kupfer.

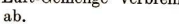
Kohlendisulfid

! Achtung! Kohlendisufid ist feuergefährlich und giftig. Schon einige Zeit vor dem Öffnen der Flasche sind alle Flammen zu löschen, da sich die Dämpfe von Kohlendisulfid bereits an erhitzten Metallteilen entzünden können.

190 Kohlendisulfid-Luft-Gemische sind explosiv

Kleiner Standzylinder (dickwandig), Deckplatte
Holzspan, Kohlendisulfid

Durchführung: In einen kleinen, starkwandigen Standzylinder gießt man einige Milliliter Kohlendisulfid deckt den Zylinder mit einer Glasplatte ab und schüttelt ihn kräftig. Nach dem Abziehen der Deckplatte nähert man der Zylinderöffnung einen brennenden Holzspan.
Ergebnis: Das Kohlendisulfid-Luft-Gemenge verbrennt mit dumpfem Knall. Im Zylinder scheidet sich Schwefel ab.
Erläuterung:



$$CS_2 + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2\,S\downarrow.$$

Bemerkung: Der abgeschiedene Schwefel muß sofort durch Auswaschen und Ausbürsten entfernt werden, da er nach dem Antrocknen sehr fest haftet.

Kohlendisulfid löst weißen Phosphor 191

Reagenzglas, Gummistopfen, Tiegelzange, Filtrierpapier, feuerfeste Unterlage
Kohlendisulfid, weißer Phosphor

Durchführung: Man bringt ein Stück weißen Phosphor in ein Reagenzglas und fügt Kohlendisulfid hinzu. Beim Durchschütteln löst sich der Phosphor auf. Nun gießt man die Phosphorlösung auf ein zusammengeknülltes Stück Filtrierpapier, das die Flüssigkeit sofort aufsaugt, und legt das Papier mit einer Tiegelzange auf eine Steinunterlage.
Ergebnis: Kohlendisulfid verdampft. Phosphor bleibt in feinster Verteilung zurück. Durch langsame Oxydation an der Luft entzündet sich der Phosphor; er brennt mit großer, stark leuchtender Flamme ab, wobei das Filtrierpapier in Brand gerät.

Kohlendisulfid löst Fette 192

Reagenzglas, Stopfen, Filtrierpapier, Reibschale, Pistill
Rapssamen (Lein-, Mohnsamen oder Sonnenblumenkerne), Kohlendisulfid

Durchführung: Man bringt zerquetschte Mohn-, Raps-, Leinsamen oder Sonnenblumenkerne in ein Reagenzglas, setzt Kohlendisulfid hinzu, verschließt das Glas und schüttelt. Dann bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrierpapier und läßt das Lösungsmittel verdunsten.
Ergebnis: Auf dem Papier bleibt ein Fettfleck zurück.

Die Verdunstungskälte des Kohlendisulfid 193

a) Porzellanschale, Thermometer, Stativmaterial, Filtrierpapier
Kohlendisulfid
b) Reagenzglas, Kristallisierschale, Stativmaterial, Filtrierpapier
Kohlendisulfid

Durchführung a: Man umhüllt die Quecksilberkugel eines Thermometers mit Filtrierpapier und hängt das Thermometer so auf, daß das Papier in Kohlendisulfid taucht, während zwischen dem Flüssigkeitsspiegel und der Thermometerkugel ein Abstand von etwa 2 bis 4 cm bleibt.
Ergebnis: Die Temperatur sinkt von Raumtemperatur auf etwa —15 °C.
Durchführung b: Man umhüllt ein kleines, dünnes Reagenzglas mit einer einfachen

Lage Filtrierpapier, das mit einem dünnen Faden befestigt wird; es ragt am unteren Ende etwa 2 cm über das Reagenzglas hinaus (Abb. 73).
Nun füllt man das Glas zur Hälfte mit Wasser und taucht das Filtrierpapier etwa 1 cm in Kohlendisulfid ein.
Ergebnis: Nach etwa 15 bis 20 Minuten ist das Wasser im Reagenzglas gefroren.

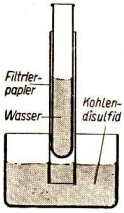


Abb. 73 Nachweis der Verdunstungskälte des Kohlendisulfid

Schwefeldioxid und schweflige Säure

Darstellung und Eigenschaften des Schwefeldioxids

194 Darstellung des Schwefeldioxids aus Sulfiten

Gasentwickler
Schwefelsäure (konz.), Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit

Durchführung: In einem Gasentwickler läßt man konzentrierte Schwefelsäure langsam in eine konzentrierte Lösung von Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit tropfen.
Ergebnis: Es entsteht Schwefeldioxid.
Erläuterung:

$$Na_2SO_3 \rightleftarrows 2\,Na^+ + SO_3^{2-}; \qquad H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,H^+ + SO_4^{2-},$$

$$SO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + \underset{\text{gelöst}}{SO_2} \rightleftarrows H_2O + \underset{\text{Gas}}{SO_2\uparrow}.$$

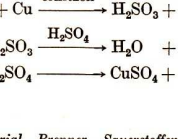
Schweflige Säure ist nur zu einem geringen Grad dissoziiert; sie ist sehr unbeständig und zerfällt in Wasser und Schwefeldioxid, das entweicht, sobald das Wasser damit gesättigt ist.
Bemerkung: Der Versuch läßt sich auch mit geringen Substanzmengen im Reagenzglas durchführen. Die Bildung von schwefliger Säure kann daran erkannt werden, daß angefeuchtetes blaues Lackmuspapier an der Öffnung des Reagenzglases gerötet wird.

195 Darstellung des Schwefeldioxids aus konzentrierter Schwefelsäure und Kupfer

Rundkolben (250 ml), Stativmaterial, Dreifuß, Brenner, Sandbad
Schwefelsäure (konz.), Kupferspäne

Durchführung: Kupferspäne werden mit einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure in einem Rundkolben auf dem Sandbad erhitzt.

Ergebnis: Es entsteht Schwefeldioxid. Die Lösung färbt sich blau.
Erläuterung:



$$H_2SO_4 + Cu \xrightarrow{\text{erhitzen}} H_2SO_3 + CuO\,,$$

$$H_2SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + SO_2\uparrow\,,$$

$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O\,.$$

Der Röstprozeß 196

Verbrennungsrohr, Stativmaterial, Brenner, Sauerstoffentwickler, 2 durchbohrte Gummistopfen, Porzellanschiffchen, Reibschale, Pistill, Standzylinder, Glasrohr, Schlauchverbindungen
Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende usw.

Durchführung: Ein waagerecht am Stativ befestigtes Verbrennungsrohr wird auf der einen Seite mit einem Sauerstoffentwickler verbunden. Die andere Seite wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr steckt, das in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintaucht. In dem Verbrennungsrohr werden nun gepulverte sulfidische Erze (Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende usw.) in Porzellanschiffchen erhitzt, während man gleichzeitig durch das Rohr einen Sauerstoffstrom leitet.
Ergebnis: Die Sulfide entzünden sich und brennen mit blauer Flamme ab. Es entsteht Schwefeldioxid, das sich im Wasser löst. Von Zeit zu Zeit läßt man etwas Gas zur Kontrolle in die Luft ausströmen.
Die Reaktionen verlaufen meist ohne Schwierigkeiten. Graues Zinnsulfid bläht sich auf und setzt sich zu weißem Zinndioxid um, das vom Sauerstoffstrom fortgeführt wird und sich am kalten Ende des Rohres absetzt.
Bleisulfid geht in Blei(II)-oxid über, das an der erhitzten Stelle zum Teil schmilzt. Pyrit, Kupferkies und Zinkblende verbrennen unter Funkensprühen. Bei jeder dieser Reaktionen ist der Farbwechsel beim Übergang des Sulfids in das Oxid leicht zu beobachten.
Bemerkung: Die Reaktionen lassen sich auch beim Glühen im Luftstrom durchführen, doch muß stärker erhitzt werden, da sonst Sulfate entstehen. Im Luftstrom verlaufen die Reaktionen weniger augenfällig; sie entsprechen den Röstprozessen in der Metallurgie.

Die Gegenreaktion zum Röstprozeß 197

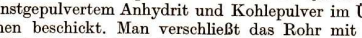
a) *Schwerschmelzbares Reagenzglas, Brenner*
Schwefel, Lackmuspapier, Bleiglätte (oder Mennige), Eisen(III)-oxid, Kadmiumoxid, Arsentrioxid, Quecksilber(II)-oxid
b) *Reibschale, Pistill*
Blei(IV)-oxid, Schwefelblume

Durchführung a: Man mischt Bleiglätte (oder Mennige), Eisen(III)-oxid, Kadmiumoxid, Arsentrioxid, Antimontrioxid, Quecksilber(II)-oxid mit Schwefel und erhitzt das Gemenge in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas unter dem Abzug.
Ergebnis: Das Oxid wird in das Sulfid umgewandelt.
Erläuterung: Die Umwandlung erkennt man am Farbwechsel; die Sulfide von Blei,

Eisen und Quecksilber sind schwarz, Kadmiumsulfid sowie Arsentrisulfid sind gelb und Antimontrisulfid ist gelbrot.
Der Schwefel verbrennt zu Schwefeldioxid und entzieht dem Metalloxid dabei den Sauerstoff:

$$2\,As_2O_3 + 9\,S \rightarrow 2\,As_2S_3 + 3\,SO_2\uparrow.$$

Schwefeldioxid kann man am Geruch erkennen und durch feuchtes Lackmuspapier nachweisen.
Durchführung b: In einer Reibschale werden eine geringe Menge trockenes Blei(IV)-oxid und wenig Schwefelblume mit dem Pistill verrieben.
Ergebnis: Unter leichten Verpuffungen reagieren beide Substanzen miteinander:



$$PbO_2 + 2\,S \rightarrow PbS + SO_2\uparrow.$$

198 Erzeugung von Schwefeldioxid durch Erhitzen eines Gemisches von Anhydrit und Kohlenstoff (MÜLLER-KÜHNE-Verfahren)

Supremaxrohr oder Quarzrohr, Waschflasche, Glasrohr, Reibschale, Pistill, durchbohrter Stopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner, Wasserstrahlpumpe
Kohlepulver, Anhydrit bzw. entwässerter Gips, Lackmuslösung, Kaliumpermanganatlösung, Fuchsinlösung

zusätzlich

a) Porzellanschiffchen
b) Sauerstoffentwickler, Reagenzglas, Phenolphthaleinlösung, Asbestwolle oder Glaswolle

Vorbereitende Arbeiten a: Ein Supremaxrohr oder ein Quarzrohr wird mit einem Gemisch aus feinstgepulvertem Anhydrit und Kohlepulver im Überschuß in einem Porzellanschiffchen beschickt. Man verschließt das Rohr mit zwei durchbohrten Stopfen. In der Bohrung des einen steckt ein kurzes Glasrohr, dessen im Rohr befindliches Ende schwach verjüngt ist. Durch die Bohrung des anderen Stopfens führt ein Glasrohr, das mit einer Waschflasche verbunden wird, in der sich etwas Wasser befindet. An die Waschflasche wird die Wasserstrahlpumpe angeschlossen (Abb. 74).
Durchführung: Man erhitzt das Gemisch kräftig auf helle Rotglut und saugt dann einen sehr schwachen Luftstrom durch die Apparatur.
Ergebnis: Nach 5 Minuten läßt sich in dem Wasser der Waschflasche mit Lackmus-, Kaliumpermanganat- und Fuchsinlösung Schwefeldioxid nachweisen.

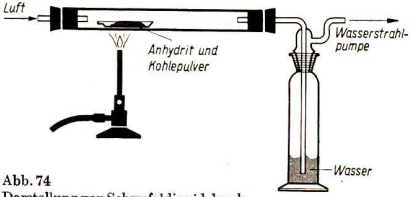


Abb. 74
Darstellung von Schwefeldioxid durch Erhitzen von Anhydrit mit Kohlenstoff (Durchführung a)

Bemerkung: An Stelle von Anhydrit kann auch Kieserit verwendet werden.
Vorbereitende Arbeiten b: An einem Stativ wird senkrecht ein Supremaxrohr im unteren Teil befestigt, in dem sich zwischen zwei Asbestwollebauschen ein Gemisch aus feinstgepulvertem Anhydrit und Kohlepulver im Überschuß befindet. Die obere Öffnung

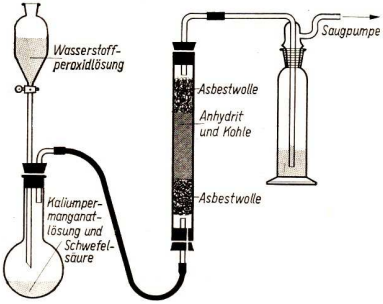


Abb. 75 Darstellung von Schwefeldioxid durch Erhitzen von Anhydrit mit Kohlenstoff (Durchführung b)

des Rohres wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr steckt, das mit einer Waschflasche verbunden wird, die mit etwas Wasser gefüllt ist. An die Waschflasche wird eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Das untere Ende des Rohres wird durch einen durchbohrten Stopfen mit seitlicher Einkerbung verschlossen, durch den ein Glasrohr führt, das mit einem Sauerstoffentwickler verbunden ist (Abb. 75).

Durchführung: Man erhitzt das Kohle-Anhydrit-Gemisch kräftig von der Seite zum Glühen, setzt dann die Wasserstrahlpumpe in Betrieb und leitet gleichzeitig einen kräftigen Sauerstoffstrom durch die Apparatur. Der Brenner kann dann entfernt werden.

Ergebnis: Die Kohleteilchen geraten in Weißglut, und das Gemisch wird durch den Sauerstoff und die durch die Kerbe eintretende Luft aufgewirbelt. Schon nach einer halben Minute lassen sich in dem Wasser der Waschflasche größere Mengen Schwefeldioxid nachweisen.

Weiterführung b: Man versetzt den weißen Glührückstand in einem Reagenzglas mit Wasser, schüttelt durch und prüft die Suspension mit Phenolphthaleinlösung.

Ergebnis: Es tritt Rotfärbung auf.

Bemerkung: Steht eine Sauerstoffflasche zur Verfügung, so kann die Wasserstrahlpumpe entfallen, und der untere Stopfen wird nicht eingekerbt. Die Spaltung des Anhydrits im Sauerstoffstrom ist vorteilhafter als die Durchführung a, da hierbei die erforderlichen Temperaturen leichter erreicht werden und Schwefeldioxid schon nach kurzer Zeit nachgewiesen werden kann.

Erläuterung a und b: Kalziumsulfat wird bei hohen Temperaturen durch elementaren Kohlenstoff in Kalziumoxid und Schwefeldioxid zersetzt.

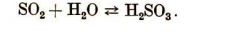
Die Löslichkeit des Schwefeldioxids in Wasser 199

Schwefeldioxidentwickler, Rundkolben, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Gefäß mit Wasser
Lackmustinktur

Durchführung: Man füllt einen trockenen Rundkolben mit Schwefeldioxid und verschließt ihn mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Glasrohr führt. Dann dreht man den Kolben um und öffnet ihn unter Wasser, das mit Lackmuslösung blau angefärbt ist (vgl. Abb. 56).

Ergebnis: Das Wasser dringt springbrunnenartig in das Gefäß ein, wobei ein Farbumschlag nach rot erfolgt.

Erläuterung: 1 l Wasser löst bei 0 °C 80 l, bei 20 °C 40 l Schwefeldioxid. Schon die ersten eindringenden geringen Wassermengen lösen einen großen Teil des Gases. Es entsteht ein Unterdruck im Kolben. Die Rotfärbung des Lackmus ist auf die Bildung von schwefliger Säure zurückzuführen:



$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3.$$

200 Verbrennung von Schwefel in der Kugel eines Kippschen Apparates

Sauerstoffentwickler, Kugel eines Kippschen Apparates, durchbohrter Gummistopfen, rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr mit Hahn, Gummistopfen, Verbrennungslöffel, Becherglas (2 l), Stativmaterial, Wasserstrahlpumpe
Schwefel

Durchführung: Die Kugel eines Kippschen Gasentwicklers wird an einem Stativ befestigt. Ihr Rohr taucht in ein Becherglas mit Wasser ein. Man verschließt die Kugel mit einem durchbohrten Stopfen, in dem ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit Hahn steckt, und saugt Wasser ein. Dann verbindet man das Glasrohr mit einem Sauerstoffentwickler und leitet Sauerstoff ein, bis der Flüssigkeitsspiegel im Kugelrohr und Becherglas gleich hoch steht (Abb. 76). Nun wird Schwefel in einem Verbrennungslöffel entzündet, der in einem Gummistopfen steckt. Man senkt den Verbrennungslöffel in die Kugel und verschließt sie mit dem Stopfen.
Ergebnis: Der Schwefel verbrennt zunächst lebhaft, und es steigt Wasser in die Kugel. Allmählich aber beeinträchtigt das entstehende Schwefeldioxid die Verbrennung. Erst nachdem das Schwefeldioxid durch vorsichtiges Schütteln vom Wasser absorbiert wird, verläuft die Verbrennung wieder heftiger. Der Versuch kann zur Erläuterung des chemischen Gleichgewichts und des Massenwirkungsgesetzes herangezogen werden.

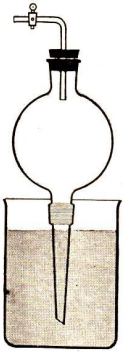


Abb. 76 Verbrennung von Schwefel in der Kugel eines Kippschen Apparates

201 Die Schwefeldioxidbildung und der Satz von Avogadro

Stehkolben (1 l), Manometerrohr, durchbohrter Gummistopfen
Schwefelfäden, Quecksilber, Sand

Durchführung: Der Boden eines Stehkolbens wird mit trockenem Sand bedeckt, um das Springen des Glases beim Herabtropfen von brennendem Schwefel zu verhüten. An einem durchbohrten Stopfen, in dem ein Manometerrohr mit Quecksilberfüllung steckt, wird ein Schwefelfaden befestigt. Man entzündet den Schwefel und führt ihn in den Kolben ein, den man mit dem Stopfen fest verschließt (Abb. 77). Man beobachtet den Stand des Quecksilbers nach dem Erkalten des Kolbens.

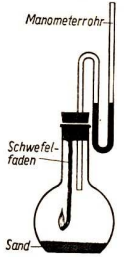


Abb. 77 Schwefeldioxidbildung und der Satz von Avogadro

Ergebnis: Während der Schwefelverbrennung zeigt das Manometer Druckerhöhung an, die aber beim Erkalten wieder zurückgeht. Es stellt sich wieder der Anfangsdruck ein.
Erläuterung: Da nach dem Satz von AVOGADRO gleiche Volumina bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eine gleiche Anzahl von Gasmolekülen enthalten und nach dem Versuch keine Druckänderung zu verzeichnen ist, kann sich die Zahl der Moleküle im Kolben nicht verändert haben. Würde die Verbrennungsgleichung

$$\underset{1\ \text{Volumen}}{2\,S + O_2} \rightarrow \underset{2\ \text{Volumina}}{2\,SO}$$

lauten, müßte sich die Anzahl der Gasmoleküle verdoppelt haben. Die Anzahl der verbrauchten Luftsauerstoffmoleküle ist aber gleich der Anzahl der gebildeten Gasmoleküle. Folglich gilt: $\underset{1\ \text{Volumen}}{S + O_2} \rightarrow \underset{1\ \text{Volumen}}{SO_2}$.

Bemerkung: Kolben und Sand müssen trocken sein. Dennoch lassen sich geringe Druckdifferenzen nicht vermeiden.

Schwefeldioxiddarstellung durch Verbrennen von Schwefel — Eigenschaften des Schwefeldioxids **202**

Sauerstoffentwickler, Verbrennungsrohr, 2 Waschflaschen, Rundkolben, Porzellanschiffchen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, 2 durchbohrte Stopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner
Schwefel, Lackmuslösung, Fuchsinlösung, Blüten, Rohwolle

Durchführung: Man verbindet ein waagerecht an einem Stativ befestigtes Verbrennungsrohr nacheinander mit zwei leeren Waschflaschen und einem Rundkolben. Dann wird Schwefelpulver entzündet, das sich in einem Porzellanschiffchen am anderen Ende des Verbrennungsrohres befindet. Man setzt nun einen Sauerstoffentwickler in Tätigkeit, stößt das Schiffchen mit dem Sauerstoffeinleitungsrohr, auf das ein durchbohrter Stopfen geschoben ist, in das Verbrennungsrohr und verschließt dieses fest mit dem Stopfen. In den Waschflaschen und im Rundkolben sammelt sich Schwefeldioxid. Nach einiger Zeit unterbricht man die Sauerstoffentwicklung. In die erste Waschflasche tropft man Lackmuslösung und in die zweite stark verdünnte Fuchsinlösung. In den Kolben bringt man Blüten von blauen Stiefmütterchen oder Rosenblüten (Rosenblüten müssen vorher in Äthanol getaucht werden, um die Wachshaut zu entfernen), ferner Rohwolle, die mit Seife gewaschen wurde.
Ergebnis: Die Lackmuslösung wird durch schweflige Säure gerötet. Fuchsinlösung, Blüten und die Rohwolle werden entfärbt.
Bemerkung: Man darf den Schwefel im Sauerstoffstrom nicht durch Erhitzen des Verbrennungsrohres entzünden; dabei entsteht Schwefeldampf, der mit Sauerstoff ein explosives Gemisch ergibt.

Verflüssigung von Schwefeldioxid **203**

Gasentwickler, U-Rohr, Standzylinder, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Tieftemperaturthermometer
Natriumsulfit bzw. Natriumhydrogensulfit, Schwefelsäure (konz.), Eis, Kochsalz

Durchführung: In einem Gasentwickler wird aus Natriumsulfit und konzentrierter Schwefelsäure trockenes Schwefeldioxid entwickelt, das man in ein U-Rohr leitet, welches in einer Kältemischung steht (Abb. 78). Überschüssiges Schwefeldioxid wird in einen hohen Standzylinder abgeführt, an dessen Boden sich Wasser befindet.
Ergebnis: Im gekühlten U-Rohr entsteht flüssiges Schwefeldioxid.
Erläuterung: Schwefeldioxid verflüssigt sich bei Atmosphärendruck unterhalb —10 °C.

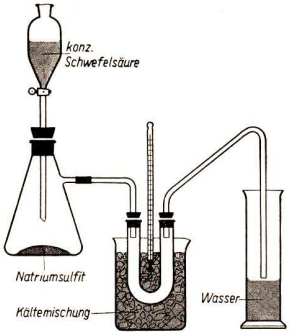


Abb. 78 Verflüssigung von Schwefeldioxid

204 Schwefeldioxid unterhält die Verbrennung nicht

2 Standzylinder, Schwefeldioxidentwickler Kerze

Durchführung: Ein Standzylinder wird mit Schwefeldioxid gefüllt. Dann gießt man das Gas vorsichtig in einen zweiten Standzylinder, auf dessen Grund eine Kerze brennt.
Ergebnis: Die Kerze erlischt.
Erläuterung: Die Dichte von Schwefeldioxid beträgt bei 0 °C und 760 Torr 2,9 $g \cdot l^{-1}$, die relative Dichte (bezogen auf Luft) unter den gleichen Bedingungen 2,3.
Die hohe Bildungswärme des Schwefeldioxids von —70,9 $kcal \cdot mol^{-1}$ zeigt, daß die beiden Sauerstoffatome sehr fest an das Schwefelatom gebunden sind. Daher unterhält Schwefeldioxid die Verbrennung nicht.

Schweflige Säure und Sulfite

205 Bildung und Zerfall der schwefligen Säure

Schwefeldioxidentwickler, Reagenzglas, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindung, Brenner Lackmuslösung, Fuchsinlösung

Durchführung: Schwefeldioxid wird in Wasser geleitet, das man mit Lackmustinktur versetzt.
Ergebnis: Die Lackmuslösung wird durch die Bildung von schwefliger Säure gerötet.
Weiterführung: Man erhitzt die entstandene Lösung im Reagenzglas und prüft nach dem Erhitzen den Geruch und die Bleichfähigkeit gegenüber Fuchsinlösung.
Ergebnis: Die Lösung verliert beim Erwärmen ihren Geruch und ihre Bleichfähigkeit.
Erläuterung: Beim Einleiten von Schwefeldioxid in Wasser bildet sich schweflige Säure:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3.$$

Das Gleichgewicht liegt vorwiegend auf der linken Seite, so daß sich nur wenige Prozente schwefliger Säure bilden; trotzdem reagiert die Lösung sauer.
Beim Erwärmen zerfällt die schweflige Säure:

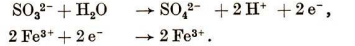
$$H_2SO_3 \xrightarrow{\text{in der Wärme}} H_2O + SO_2\uparrow .$$

Die Reduktionswirkung der Sulfite **206**

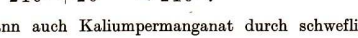
Reagenzglas, Brenner
Eisen(III)-chloridlösung, Kaliumthiozyanatlösung, Natriumsulfitlösung (konz.), Schwefelsäure

Durchführung: Man löst eine Spatelspitze Eisen(III)-chlorid in so viel Wasser, daß die Lösung nur blaßgelb gefärbt ist. Bei Zusatz von einigen Tropfen Kaliumthiozyanatlösung KSCN tritt Rotfärbung ein. Nun erwärmt man die Flüssigkeit und setzt eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte, ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumsulfit in genügender Menge zu.
Ergebnis: Die Lösung verliert ihre rote Färbung.
Erläuterung: Die Bildung von rotem Eisen(III)-thiozyanat $Fe(SCN)_3$ ist charakteristisch für Eisen(III)-ionen (Nachweisreaktion)! Der Farbumschlag zeigt an, daß die Eisen(III)-ionen zu Eisen(II)-ionen reduziert worden sind, die mit Thiozyanationen keine Rotfärbung ergeben:

$$2\,FeCl_3 + H_2O + Na_2SO_3 \rightarrow 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + Na_2SO_4 ,$$



beziehungsweise $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,H^+ + 2\,e^-$,



$$2\,Fe^{3+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Fe^{3+} .$$

Bemerkung: Man kann auch Kaliumpermanganat durch schweflige Säure entfärben.

Schwefeltrioxid und Schwefelsäure

Gewinnung von Schwefeltrioxid und Schwefelsäure

Katalytische Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioixd[1] **207**

Verbrennungsrohr, Rundkolben (500 ml), Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner, Verbrennungslöffel
Schwefel, Vanadin(V)-oxidkatalysator (bzw. rotes Eisenoxid auf Glaswolle), Bariumchloridlösung, Glaswolle

Vorbereitende Arbeiten: Der mittlere Teil eines Verbrennungsrohres wird mit Vanadin(V)-oxidkatalysator[2] beschickt, den man beiderseitig durch lockere Glas-

[1] Vgl. Ostwald: Die Schule der Chemie, Braunschweig 1919.
[2] Über das Versorgungskontor Laborchemikalien zu beziehen.

wollepfropfen vor dem Herausfallen schützt. Danach spannt man das Verbrennungsrohr stark geneigt an ein Stativ.

Durchführung: In einem Verbrennungslöffel entzündet man Schwefel und läßt das Schwefeldioxid durch das geneigte Verbrennungsrohr strömen, das wie ein Kamin wirkt. Gleichzeitig wird der Katalysator auf dunkle Rotglut erhitzt (Abb. 79).

Ergebnis: Aus dem Verbrennungsrohr strömen weiße Schwefeltrioxidnebel. Erhitzt man stärker, so läßt die Bildung von Schwefeltrioxid nach. Entfernt man den Brenner, so entstehen zunächst wieder größere Mengen Schwefeltrioxid, bis die Reaktion allmählich zum Stillstand kommt.

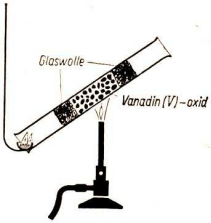


Abb. 79 Katalytische Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid

Weiterführung: Man stülpt einen Kolben über die Öffnung des Verbrennungsrohres und fängt einen Teil des Schwefeltrioxidnebels auf. Nach Zugabe einiger Milliliter Wasser verschließt man den Kolben und schüttelt kräftig.

Ergebnis: Das Schwefeltrioxid löst sich sehr schlecht in Wasser, dennoch lassen sich in der Lösung mit Bariumchlorid Sulfationen nachweisen.

Erläuterung: Aus den Versuchen geht hervor:

a) die katalytische Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid,

b) die Abnahme der Ausbeute an Schwefeltrioxid bei höherer Temperatur,

c) die Löslichkeit von Schwefeltrioxid in Wasser unter Bildung von Schwefelsäure.

208 Demonstration des Kontaktverfahrens

Sauerstoffentwickler, 2 Verbrennungsrohre (Supremaxglas), Woulfesche Flasche, Stehkolben (250 bis 500 ml), Becherglas (1 l), Trockenrohr, Glasrohr, 7 durchbohrte Gummistopfen, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, 2 Brenner, 2 Quetschhähne, Pyrit, Vanadin(V)-oxidkatalysator[1] *bzw. Eisen(III)-oxid, Schwefelsäure (konz.), Aktivkohle, Bariumchloridlösung, Glaswolle*

Durchführung: Man stellt die Apparatur nach Abbildung 80 zusammen. Die WOULFEsche Flasche dient als Blasenzähler. Durch die Quetschhähne Hahn 1 und Hahn 2 kann der Gasstrom beliebig auf die Zweigleitungen verteilt werden. Bei geschlossenem Quetschhahn (Hahn 2) leitet man Sauerstoff durch die Apparatur und erhitzt

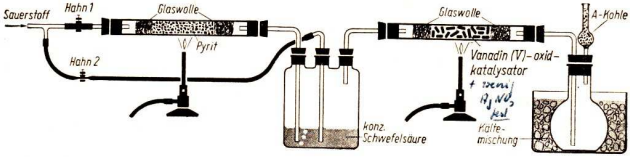


Abb. 80 Demonstration des Kontaktverfahrens

[1] Vgl. Versuch 207.

den Pyrit kräftig. Sobald der Röstprozeß unter Aufglühen beginnt, entfernt man den Brenner. Nun öffnet man Hahn 2, verstärkt die Sauerstoffentwicklung und schließt Hahn 1 so weit, daß etwa ebensoviel Sauerstoff wie Schwefeldioxid in die WOULFEsche Flasche eintritt (Blasengeschwindigkeit kontrollieren). Hierauf wird der Katalysator im zweiten Verbrennungsrohr an der Seite, an der das Gasgemisch zuströmt, auf dunkle Rotglut erhitzt. Dadurch hält man noch über dem Katalysator denjenigen Temperaturbereich ein, bei dem die größte Ausbeute an Schwefeltrioxid erreicht wird. Das entstehende Schwefeltrioxid wird in eine eisgekühlte Vorlage geleitet. Ein Trockenrohr mit Aktivkohle verhindert das Austreten größerer Mengen Schwefeltrioxid aus der Apparatur.
Ergebnis: An den Wänden der gekühlten Vorlage scheidet sich festes Schwefeltrioxid ab, das sich beim Auftropfen von Wasser unter Zischen löst. In der Lösung werden mit Bariumchloridlösung Sulfationen nachgewiesen.

Oxydation von Schwefeldioxid durch Salpetersäure 209

Schwefeldioxidentwickler, Sauerstoffentwickler, Stehkolben (500 ml), Trockenrohr, 2 rechtwinklig gebogene Glasrohre, dreifach durchbohrter Stopfen
Salpetersäure (konz.), Aktivkohle, Bariumchloridlösung

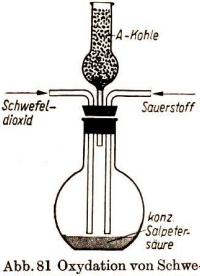


Abb. 81 Oxydation von Schwefeldioxid durch Salpetersäure

Durchführung: Ein mit einigen Millilitern konzentrierter Salpetersäure beschickter Stehkolben wird mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrungen zwei Gaseinleitungsrohre führen. In der dritten Bohrung steckt ein Trockenrohr mit Aktivkohle (Abb. 81). Man leitet nun einige Zeit Schwefeldioxid und Sauerstoff ein.
Ergebnis: Im Kolben entstehen braune, nitrose Gase. Daraus folgt, daß die Salpetersäure reduziert worden ist. Nach dem Einleiten läßt man durch das Trockenrohr Wasser zulaufen und schüttelt den Kolben. Dann versetzt man die Flüssigkeit mit Bariumchloridlösung. Es bildet sich ein Bariumsulfatniederschlag.
Bemerkung: Man kann auch statt Sauerstoff mit einem Gebläse Luft durch die Apparatur drücken.

Veranschaulichung des Bleikammerverfahrens 210

Wasserdampfentwickler, Verbrennungsrohr, Stehkolben, Woulfesche Flasche, 2 Trockentürme, Porzellanschiffchen, Glasrohr, doppelt durchbohrter Stopfen, 6 durchbohrte Stopfen, Schlauchverbindungen, Gummigebläse oder Gasometer, Stativmaterial, Brenner
Pyrit, Salpetersäure (konz.), Schwefelsäure (konz.), Bariumchloridlösung, Koks, Asbestwolle

Vorbereitende Arbeiten: Ein langes Verbrennungsrohr wird waagerecht an einem Stativ befestigt. Man beschickt es an einem Ende mit 10 g grob gepulvertem Pyrit in einem Porzellanschiffchen. Am anderen Ende schiebt man einen lockeren Asbestpfropfen als Rauchgasfilter ein. Am das Verbrennungsrohr schließt man einen mit einigen Millilitern konzentrierter Salpetersäure gefüllten Stehkolben an und verbindet ihn mit einer trockenen WOULFEschen Flasche, in die durch einen zweiten

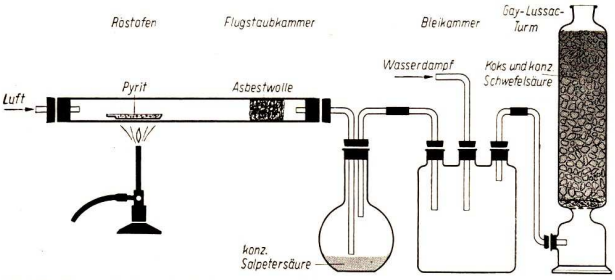


Abb. 82 Demonstration des Bleikammerverfahrens

Tubus Wasserdampf eingeleitet werden kann. Der dritte Tubus der WOULFEschen Flasche wird mit einer Ableitung versehen, die unten in einen Trockenturm einmündet. Dieser ist mit groben Koksstücken beschickt, die vorher mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt wurden (Abb. 82).

Durchführung: Man erhitzt den Pyrit mit einem Brenner. Gleichzeitig wird mit Hilfe eines Gasbehälters oder eines Gebläses ein kräftiger Luftstrom durch das Verbrennungsrohr geführt.

Ergebnis und Erläuterung: Der Pyrit verbrennt zu Eisen(III)-oxid und Schwefeldioxid (Röstofen):

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2\uparrow.$$

Im hinteren kalten Teil des Rohres und besonders an dem Asbestpfropfen setzen sich feste weiße Massen von Arsentrioxid und Zinkoxid ab (Flugstaubkammer). Nunmehr treten die Röstgase in die Vorlage mit Salpetersäure ein, in der sich rote Dämpfe (nitrose Gase) bilden, die gemeinsam mit den Röstgasen in die WOULFEsche Flasche (Bleikammer) gelangen. Dort spielen sich folgende Umsetzungen ab:

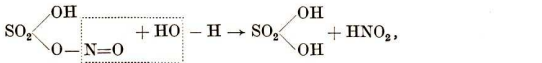
$$3\,SO_2 + 2\,H_2O + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,NO\uparrow + \underset{\text{Kammersäure}}{3\,H_2SO_4},$$

$$2\,NO + O_2 \rightarrow \underset{\text{braunrot}}{2\,NO_2\uparrow}.$$

Nach wenigen Minuten setzen sich an den Wänden der WOULFEschen Flasche eisblumenartige Kristalle von Nitrosylschwefelsäure HSO_4NO, sogenannte Bleikammerkristalle, ab:

$$2\,NO_2 + H_2O + SO_2 \rightarrow HNO_2 + \underset{\text{Nitrosylschwefelsäure}}{SO_2\begin{matrix}\diagup O{-}H\\ \diagdown O{-}N{=}O\end{matrix}}$$

Beim Einleiten von Wasserdampf lösen sich die Kristalle unter Aufbrausen; es entwickeln sich rote Dämpfe, auf dem Boden der Flasche sammelt sich Schwefelsäure (Kammersäure) an.

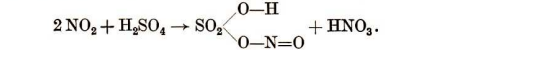


$$2\,HNO_2 \rightarrow H_2O + NO\uparrow + NO_2\uparrow,$$

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2\uparrow.$$

Solange man Wasserdampf einleitet, ist die WOULFEsche Flasche immer mit Stickoxiden gefüllt; es bilden sich keine Kristalle von Nitrosylschwefelsäure. Die Stickoxide werden mit dem Gasstrom in den Koksturm (GAY-LUSSAC-Turm) abgeleitet und dort von der konzentrierten Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure zurückgehalten. Die aus dem Koksturm austretenden Gase sind farblos und fast geruchlos.

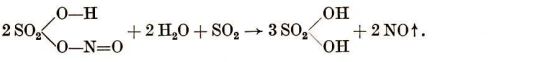
Reaktion im GAY-LUSSAC-Turm:



Die gebildete Nitrosylschwefelsäure wird von der überschüssigen konzentrierten Schwefelsäure zu nitroser Säure (Nitrose) gelöst.

Nach einiger Zeit kann man den Koksturm am Ende der Apparatur durch einen zweiten ersetzen, der nunmehr die Funktion des GAY-LUSSAC-Turmes übernimmt, während der mit Nitrosylschwefelsäure gefüllte Turm an die Stelle des Standkolbens gesetzt wird und als GLOVERturm arbeitet.

Reaktion im GLOVERturm:



Die sich bildende schweflige Säure wandelt die gelöste Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure um, wobei wieder Stickstoffmonoxid frei wird, das danach erneut als Sauerstoffüberträger wirkt.

Weiterführung:

a) Die in der WOULFEschen Flasche auftretende Kammersäure wird mit Bariumchlorid als Schwefelsäure nachgewiesen.

b) Die im Koksturm enthaltene Nitrosylschwefelsäure wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Unter Aufschäumen entweicht rotbraunes Stickstoffdioxid, da die Nitrosylschwefelsäure durch Wasser zerlegt wird.

Rückgewinnung des Schwefeltrioxids aus konzentrierter Schwefelsäure 211

Reagenzglas, Brenner
Schwefelsäure (konz.), Phosphorpentoxid

Durchführung: In einem Reagenzglas wird ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxid erhitzt.

Ergebnis: Es entweicht Schwefeltrioxid, das mit der Luftfeuchtigkeit dichte, weiße Nebel bildet. Vorsicht! Schwefeltrioxid wirkt ätzend!

Erläuterung: Schwefelsäure wird durch Phosphorpentoxid zersetzt, weil dieses das Anhydrid einer schwerer flüchtigen Säure, der Phosphorsäure, ist:

$$3\,H_2SO_4 + P_2O_5 \rightarrow 2\,H_3PO_4 + 3\,SO_3\uparrow.$$

212 Gewinnung von Schwefeltrioxid aus rauchender Schwefelsäure

Reagenzglas, Brenner
Rauchende Schwefelsäure

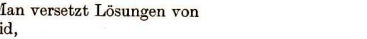
Durchführung: Man erwärmt unter dem Abzug rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) in einem Reagenzglas.
Ergebnis: Es entweichen Nebel von Schwefeltrioxid. Vorsicht!

Nachweis und Eigenschaften der Schwefelsäure

213 Nachweis der Schwefelsäure

Reagenzgläser
2 n Schwefelsäure, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Kupfer(II)-chlorid, Blei(II)-chlorid, Bariumchlorid

Durchführung: Man versetzt Lösungen von
a) Natriumchlorid,
b) Ammoniumchlorid,
c) Kupfer(II)-chlorid,
d) Blei(II)-chlorid und
e) Bariumchlorid
in Reagenzgläsern mit verdünnter Schwefelsäure.
Ergebnis: In den Lösungen a) und b) sind keine Veränderungen zu bemerken, in c(verändert sich der Farbton der Lösung; in d) und e) treten weiße Niederschläge auf
Erläuterung:

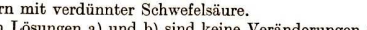
a) 

$$H_2SO_4 + 2\,NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl,$$

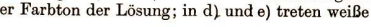
b)

$$H_2SO_4 + 2\,NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2\,HCl.$$

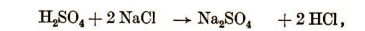
Da sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Endprodukte mit Wasser farblose Lösungen bilden, ist keine Veränderung zu erkennen.

c) 

$$\underset{\text{grüne bis hellblaue Lösung}}{CuCl_2} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{dunkelblaue Lösung}}{CuSO_4} + 2\,HCl,$$

d) 

$$H_2SO_4 + PbCl_2 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2\,HCl,$$

e) 

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2\,HCl.$$

Da Blei(II)-sulfat und vor allem Bariumsulfat praktisch unlöslich sind, können durch die Reaktionen d) und besonders e) auch kleinste Mengen von Sulfationen in einer Lösung nachgewiesen werden.

Die Empfindlichkeit der Bariumsulfatreaktion 214
(quantitativer Versuch)

Meßkolben (100 ml), 6 Kolben (100 ml), Pipette (10 ml), Trichter, Filtriergestell, Filter
Schwefelsäure (verd.), Bariumchlorid

Durchführung: Man stellt eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von Bariumchlorid her, in der sich noch ein Bodenkörper von festem Salz befindet. Die Lösung wird filtriert. Man entnimmt mit einer Pipette 10 ml und verdünnt diese Menge in einem Meßkolben auf 100 ml. Dieser Lösung 2 entnimmt man nach kräftigem Schütteln abermals mit einer Pipette 10 ml und verdünnt diese wiederum in einem Meßkolben auf 100 ml. So stellt man insgesamt sieben Lösungen her, die immer stärker verdünnt sind. Man versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure.
Ergebnis: In den ersten sechs Lösungen ist eine deutliche Niederschlagsbildung beziehungsweise Trübung bei regelmäßiger Abnahme der Trübungsintensität mit fortschreitender Verdünnung zu erkennen.
Erläuterung:
1 l einer bei 15 °C gesättigten Bariumchloridlösung enthält etwa 384 g Bariumchlorid-2-Wasser $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$.
Lösung 2 enthält nach der Verdünnung in 100 ml etwa 3,84 g Salz und somit 2,155 g Barium.
Lösung 3 enthält 0,38 g Bariumchlorid mit 0,22 g Barium.
Lösung 4 enthält 0,038 g Bariumchlorid mit 0,022 g Barium.
Lösung 5 enthält 0,0038 g Bariumchlorid mit 0,0022 g Barium.
Lösung 6, bei der die Reaktion noch deutlich wahrnehmbar ist, enthält 0,00038 g Salz, wovon 0,00022 g Barium sind. Die Verdünnung beträgt etwa 1 Teil Salz auf 250000 Teile Wasser.
Bemerkung: In der gleichen Weise kann man von einer Schwefelsäure bekannter Konzentration ausgehen und je 10 ml Säure mit Wasser auf 100 ml verdünnen, um die Empfindlichkeit der Reaktion in bezug auf die Sulfationen zu ermitteln.

Die Wärmeentwicklung beim Verdünnen der Schwefelsäure 215

Becherglas, Thermometer, Glasstab
Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man gießt vorsichtig unter Umrühren drei Teile konzentrierte Schwefelsäure in ein Teil Wasser, der sich in einem Becherglas befindet. Man stellt die Temperaturerhöhung fest.
Ergebnis und Erläuterung: Es werden 19,0 kcal · mol^{-1} frei. Die Lösungswärme selbst ist nicht genau bekannt, da in diesem Betrag auch die Ionisierungswärme enthalten ist.

Einwirkung von Wasser auf Schwefelsäure 216

Große Weithalsflasche, durchbohrter und eingekerbter Stopfen, Tropftrichter, kleine Abdampfschale, Stativmaterial
Schwefelsäure (konz.), Wasser

Vorbereitende Arbeiten: In eine große Weithalsflasche stellt man eine kleine Abdampfschale mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Glas wird mit einem durchbohrten und

seitlich eingekerbten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein mit Wasser gefüllter Tropftrichter steckt (Abb. 83).
Durchführung: Man läßt das Wasser langsam auf die Schwefelsäure tropfen.
Ergebnis: Das Wasser wird heftig aus der kleinen Abdampfschale herausgeschleudert.
Bemerkung: Der Versuch zeigt die Folgen, die unsachgemäßes Verdünnen der Schwefelsäure hat. An Stelle der Weithalsflasche kann auch ein Filtrierstutzen oder ähnliches verwendet werden. Geräte mit großen Öffnungen werden dann mit einer durchbohrten PVC-Platte abgedeckt.

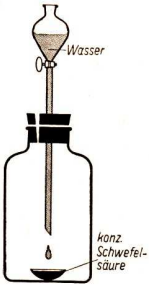


Abb. 83 Einwirkung von Wasser auf konzentrierte Schwefelsäure

217 Schwefelsäure ist hygroskopisch

Exsikkator, Uhrglasschale, Hygrometer
Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Eine Uhrglasschale mit Wasser wird in einen mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkator gestellt.
Ergebnis: Nach einiger Zeit ist kein Wasser mehr auf der Uhrglasschale zu sehen.
Erläuterung: Die Lösung ist beständiger als die reine Verbindung; daher zieht die Verbindung begierig Wasser an.
Weiterführung: Man bringt ein Hygrometer oder eine Barometerblume in den mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkator.
Ergebnis: Das Hygrometer zeigt nach kurzer Zeit Trockenheit an.

218 Massen- und Volumenzunahme von Schwefelsäure an der Luft

a) *Waage, Abdampfschale*
Schwefelsäure (konz.)
b) *Meßzylinder (50 ml), Klebstreifen*
Schwefelsäure (konz.)

Durchführung a (Massenzunahme): Eine Abdampfschale wird zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und auf einer Waage genau tariert. Dann stellt man die Schale beiseite. Die Masse der Schale mit Inhalt wird am Ende der Unterrichtsstunde und dann wieder nach einigen Tagen festgestellt.
Durchführung b (Volumenzunahme): Man füllt einen Meßzylinder etwa zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure und notiert den Flüssigkeitsstand. Nach einigen Tagen prüft man erneut den Flüssigkeitsstand.
Ergebnis a und b: Es ist eine Massen- und eine Volumenzunahme festzustellen. Die Schwefelsäure hat Luftfeuchtigkeit aufgenommen.

219 Konzentrierte Schwefelsäure zerstört Gewebe

Stoffreste
Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man bringt einen größeren Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf einen Stoffrest und spannt diesen in senkrechter Lage mit den Händen leicht aus.

Ergebnis: Die Säure frißt ein Loch in den Stoff. Die Randpartien des Loches schwärzen sich und werden flüssig; das Loch wird größer.
Erläuterung: Leinen, Baumwolle und Zellwolle sind Kohlenhydrate, denen die Schwefelsäure die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 entzieht, so daß Kohlenstoff übrigbleibt.

Konzentrierte Schwefelsäure als Holzbeize 220

Reagenzglas
Holzspan, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man taucht einen Holzspan in konzentrierte Schwefelsäure.
Ergebnis: Das Holz färbt sich zunächst hellbraun, später schwarzbraun.
Erläuterung: Vergleiche Versuch 219.
Bemerkung: Auf der gleichen Erscheinung beruht auch oft die hell- bis dunkelbraune Färbung roher Schwefelsäure. Sie wird durch Strohteilchen verursacht, die aus der Verpackung hineingefallen sind.

Schwefelsäure zerstört Papier 221

Brenner
Schwefelsäure (verd.), weißes Papier

Durchführung: Man schreibt mit verdünnter Schwefelsäure auf weißes Schreibpapier. Dann trocknet man dieses im Trockenschrank oder läßt es bis zur nächsten Unterrichtsstunde liegen.
Ergebnis: Die Schriftzüge erscheinen nach einiger Zeit auf dem Papier gebräunt oder geschwärzt. Die Schwefelsäure entzieht dem Papier die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1. Das Kohlenstoffgerüst bleibt zurück.
Bemerkung: Eine kräftige Bräunung der Schriftzüge kann sofort erzeugt werden. wenn man das beschriebene Papier fächelnd über einer Flamme erwärmt.

Schwefelsäure verkohlt Zucker 222

Becherglas (100 ml), Untersatz
Schwefelsäure (konz.), Zucker

Durchführung: Man löst 10 g Zucker in 10 ml Wasser, gießt die Lösung in ein Becherglas, unterschichtet sie mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure und stellt das Becherglas auf einen Untersatz.
Ergebnis: Nach einiger Zeit färbt sich der Zucker braun und danach schwarz, wobei er sich stark aufbläht. Das Becherglas füllt sich mit lockerer Zuckerkohle, die über den Rand des Glases quillt. Wasserdampf und Schwefeldioxid entweichen.

Zuckerkohle in Stangenform 223

Reagenzglas, Brenner
Zucker, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man füllt ein Reagenzglas zu zwei Fünfteln mit Zucker, gießt ein Fünftel konzentrierte Schwefelsäure darauf und erwärmt.

Ergebnis: Der Zucker färbt sich anfangs braun und später schwarz. Beim Erwärmen des Glases schiebt sich eine lange, fest zusammenhaftende Stange Zuckerkohle hervor.

224 Entzug des Kristallwassers durch konzentrierte Schwefelsäure

Reagenzglas
Schwefelsäure (konz.), Kupfer(II)-sulfat

Durchführung: Man gibt einen größeren Kristall Kupfer(II)-sulfat in konzentrierte Schwefelsäure.
Ergebnis: Konzentrierte Schwefelsäure entzieht dem blauen Kupfer(II)-sulfat-5-Wasser $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ das Kristallwasser. Die völlig wasserfreie Verbindung Kupfer(II)-sulfat $CuSO_4$ ist weiß.

225 Schwefelsäure entzieht Methansäure Wasser

Reagenzglas, durchbohrter Gummistopfen, Gasableitungsrohr
Schwefelsäure (konz.), Methansäure (Ameisensäure)

Durchführung: Ein Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein zur Spitze ausgezogenes Gasableitungsrohr führt. Man versetzt in dem Reagenzglas konzentrierte Schwefelsäure mit wenig Methansäure und erwärmt. Das entstehende Gas entzündet man an der Spitze des Rohres.
Ergebnis: Es entweicht Kohlenmonoxid, das nach dem Entzünden mit blauer Flamme abbrennt.

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO\uparrow.$$

226 Einwirkung von Schwefelsäure auf Salzsäure

Reagenzglas
Schwefelsäure (konz.), Salzsäure (techn.), Lackmuspapier, Ammoniaklösung

Durchführung: Eine geringe Menge konzentrierter technischer Salzsäure versetzt man in einem Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure. Man prüft das ententweichende Gas auf seinen Geruch, mit feuchtem Lackmuspapier und mit Ammoniaklösung.
Ergebnis: Schwefelsäure treibt Chlorwasserstoff aus der Salzsäure aus.
Erläuterung: Schwefelsäure ist schwerer flüchtig als Chlorwasserstoff.

227 Siedepunktsbestimmung der Schwefelsäure

Destillierkolben (100 ml), Thermometer, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner, Sandbad
Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Auf dem Sandbad werden in einem Destillierkolben etwa 20 ml konzentrierte Schwefelsäure erhitzt. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Thermometer führt (Abb. 84). Man beobachtet den Stand des Thermometers und prüft die entweichenden Gase.

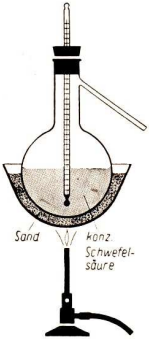


Abb. 84 Siedetemperaturbestimmung der Schwefelsäure

Ergebnis: 98,3%ige Schwefelsäure siedet bei 338 °C. Geht man von einer Säure geringerer oder höherer Konzentration aus, so geht zunächst fast nur Wasser beziehungsweise Schwefeltrioxid über, bis eine Säure der oben angegebenen Konzentration entstanden ist, die bei 338 °C siedet.
Bemerkung: Erhitzt man den Dampf der Schwefelsäure über die Siedetemperatur hinaus, so dissoziiert er in Wasserdampf und Schwefeltrioxid:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3\uparrow + H_2O\uparrow; \quad Q = +21{,}2\,\text{kcal}.$$

Die Dissoziation ist bei 450 °C praktisch vollständig. Schwefelsäure ist von den im Laboratorium gebräuchlichen anorganischen Säuren die am schwersten flüchtige. Daher kann man die Schwefelsäure kaum durch andere Säuren aus ihren Salzen verdrängen (vgl. Versuch 226). Andererseits dient die Schwefelsäure dazu, die meisten anorganischen Säuren aus ihren Salzen zu gewinnen (vgl. Versuch 228).

Schwefelsäure dient zur Darstellung anderer Säuren **228**

Weite Reagenzgläser
Chloride, Sulfide, Äthanate, Nitrate, Karbonate, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man versetzt in Reagenzgläsern die Lösungen von einem
a) Chlorid, b) Nitrat, c) Sulfid, d) Karbonat, e) Äthanat
mit konzentrierter Schwefelsäure.
Ergebnis: Die Schwefelsäure treibt leichter flüchtige Säuren aus ihren Verbindungen.
Gefahrenhinweis: Der Versuch darf nicht mit Chloraten durchgeführt werden! Es entsteht Chlordioxid ClO_2, das äußerst heftig explodiert! **!**

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Alkalimetalle **229**

Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Messer, Filtrierpapier
Schwefelsäure (2 n), Natrium

Durchführung: In eine Abdampfschale mit 2 n Schwefelsäure wirft man unter dem Abzug kleine Stückchen gut entrindeten Natriums (Schutzbrille!).
Ergebnis: Alkalimetalle lösen sich in der Säure unter stürmischer, explosionsartig erfolgender Wasserstoffentwicklung. **!**
Weiterführung: Durch Eindampfen der entstehenden Lösung gewinnt man das gebildete Salz (Natriumsulfat).

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Erdalkali- und Erdmetalle **230**

Reagenzgläser, Abdampfschale, pneumatische Wanne, Gasableitungsrohr, durchbohrter Stopfen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Schwefelsäure (2 n), Salzsäure (2 n), Kalziumspäne, Magnesiumspäne, Aluminiumblech

Durchführung: In Serienversuchen wird die Einwirkung von verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure auf die Erdalkali- und Erdmetalle untersucht. Hierzu bringt man die Metalle in kleinen Mengen in Reagenzgläser und übergießt sie a) mit 2 n Salzsäure, b) mit 2 n Schwefelsäure.

Der entstandene Wasserstoff wird pneumatisch aufgefangen (Abb. 85). Die entstandenen Salze werden durch Eindampfen der Lösung gewonnen.

Man verwendet:
a) Kalziumspäne, b) Magnesiumspäne, c) Aluminiumblech.

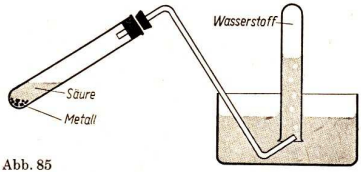


Abb. 85
Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Metalle

Ergebnis:
a) In verdünnter Salzsäure lösen sich Kalzium, Magnesium und Aluminium leicht unter Wasserstoffentwicklung.
b) In verdünnter Schwefelsäure lösen sich Magnesium und Aluminium leicht unter Wasserstoffentwicklung. Kalzium löst sich anfangs leicht, später aber schwer.

Erläuterung: Auf dem Kalzium bildet sich eine schützende Deckschicht von schwer löslichem Kalziumsulfat, wodurch eine weitere Einwirkung der Säure auf das Metall verhindert wird:

$$Ca + H_2SO_4 \rightarrow H_2\uparrow + CaSO_4.$$

231 Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwermetalle

Reagenzgläser, Brenner
Zink (granuliert), Eisendraht, Nickeldraht, Mangan (in Stücken), Kupferspäne, Bleifolie, Quecksilber, Zinnfolie (Stanniol), Silberdraht, Golddraht, Platindraht, Wismut, Schwefelsäure (verd.), Schwefelsäure (konz.), blaues Lackmuspapier

Durchführung: In Reagenzgläsern versetzt man

a) granuliertes Zink,	e) Kupferspäne,	i) Silberdraht,
b) Eisendraht,	f) Bleifolie,	k) Golddraht,
c) Nickeldraht,	g) Quecksilber,	l) Platindraht
d) Mangan (in Stücken),	h) Zinnfolie (Stanniol),	

mit verdünnter Schwefelsäure.

Tritt Gasentwicklung ein, so untersucht man das Gas durch die Geruchsprobe, mit angefeuchtetem Lackmuspapier und durch Annäherung einer Flamme.

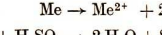
Ergebnis: In verdünnter Schwefelsäure lösen sich leicht unter Wasserstoffentwicklung die Schwermetalle Zink, Eisen, Nickel und Mangan. Sehr wenig löslich sind Zinn und Blei. Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und Platin lösen sich nicht.

Erläuterung: Die stark reduzierend wirkenden (unedlen) Metalle entwickeln mit Schwefelsäure Wasserstoff:

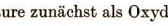
$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2\,e^-$$
$$2\,e^- + 2\,H^+ \rightarrow H_2\uparrow.$$

Weiterführung: In Reagenzgläsern läßt man auf geringe Mengen Wismut, Kupfer, Quecksilber und Silber siedende konzentrierte Schwefelsäure einwirken und untersucht das sich entwickelnde Gas.

Ergebnis: Die Metalle lösen sich unter Schwefeldioxidbildung.
Erläuterung: Die in der Spannungsreihe auf den Wasserstoff folgenden edleren Metalle lösen sich in heißer, konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxidentwicklung:

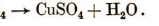


$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2\,e^-$$

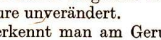


$$2\,e^- + 2\,H^+ + H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + SO_2\uparrow.$$

Hierbei wirkt die konzentrierte Säure zunächst als Oxydationsmittel:



$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + H_2O + SO_2\uparrow$$



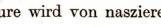
$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O.$$

In entsprechender Weise wird auch Silber aufgelöst. Nur Gold und Platin bleiben selbst in konzentrierter Schwefelsäure unverändert.
Das entstehende Schwefeldioxid erkennt man am Geruch, an seiner Wirkung auf angefeuchtetes Lackmuspapier und an seiner Bleichwirkung.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Zink 232

Reagenzglas, Brenner
Zink (granuliert), Schwefelsäure (konz.), Bleiäthanat-(Bleiazetat-)papier

Durchführung: In einem Reagenzglas tropft man sehr wenig Wasser auf granuliertes Zink und gibt konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Das entstehende Gemisch prüft man
a) auf den Geruch, b) durch Abbrennen und c) mit angefeuchtetem Bleiäthanatpapier.
Ergebnis: Es entsteht Wasserstoff, der mit Schwefelwasserstoff verunreinigt ist.
Erläuterung: Die konzentrierte Säure wird von naszierendem Wasserstoff teilweise zu Schwefelwasserstoff reduziert:

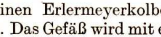


$$H_2SO_4 + 8\,H \rightarrow 4\,H_2O + H_2S\uparrow.$$

Der Einfluß von Sauerstoff aus der Luft auf die Löslichkeit — Einwirkung der Schwefelsäure auf Metalloxide 233

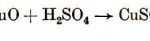
Erlenmeyerkolben (100 ml), Erlenmeyerkolben (25 ml), Reagenzgläser, Trichter, 2 Abdampfschalen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Filter
Schwefelsäure (2 n), Kupferblech, Kupfer(II)-oxid

Durchführung: Man erhitzt 50 ml 2 n Schwefelsäure zum Sieden. Die Hälfte der erhitzten Säure gießt man in einen Erlermeyerkolben und gibt danach einige Streifen blankes Kupferblech hinzu. Das Gefäß wird mit einem Stopfen sorgfältig verschlossen. Die andere Hälfte der Säure gießt man in eine Abdampfschale und bringt ebenfalls blankes Kupferblech hinein. Beide Gefäße läßt man mehrere Tage stehen.
Ergebnis: In dem geschlossenen Kolben zeigen sich keine Veränderungen. Die Säure ist farblos geblieben. Das Kupferblech hat sich nicht verändert. Die Säure in der Abdampfschale wird durch aufgelöstes Kupfer blau gefärbt.
Erläuterung: Unter Mitwirkung von Sauerstoff geht Kupfer in Kupfer(II)-oxid über, das von Schwefelsäure gelöst wird:

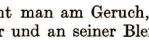


$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O.$$

Kontrollversuch: Man erhitzt
a) Kupfer, b) Kupfer(II)-oxid
mit verdünnter Schwefelsäure im Reagenzglas.
Ergebnis: Im ersten Fall bildet sich langsam, im zweiten schnell eine blaue Lösung von Kupfer(II)-sulfat. Durch Filtrieren und Eindampfen der Lösung kann man das Salz gewinnen.



$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + H_2O + SO_2\uparrow,$$



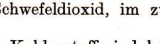
$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O.$$

Das Schwefeldioxid erkennt man am Geruch, an seiner Wirkung auf angefeuchtetes blaues Lackmuspapier und an seiner Bleichwirkung.

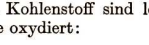
234 Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Schwefel und Kohlenstoff

Reagenzglas, Brenner
Schwefelblume, Holzkohle, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man erhitzt
a) Schwefelblume, b) grob zerstoßene Holzkohle
im Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure.
Ergebnis: Es bildet sich Schwefeldioxid, im zweiten Versuch außerdem Kohlendioxid.
Erläuterung: Schwefel und Kohlenstoff sind leicht oxydierbare Nichtmetalle. Sie werden durch Schwefelsäure oxydiert:



$$S + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + 3\,SO_2\uparrow,$$



$$C + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2\uparrow + CO_2.$$

Sulfate

235 Kupfer(II)-sulfat enthält Kristallwasser

Reagenzglas, Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Metallspatel
Kupfer(II)-sulfat

Durchführung: Man erhitzt einen Kupfer(II)-sulfat-Kristall auf dem Metallspatel.
Ergebnis: Unter Wasserdampfbildung zerfällt der Kristall zu weißem Pulver.
Weiterführung: Das weiße Pulver wird in einem Reagenzglas mit Wasser übergossen.
Ergebnis: Die Lösung färbt sich blau und erwärmt sich.
Weiterführung: Man verdampft das Wasser in einer Abdampfschale.
Ergebnis: Es bilden sich wieder blaue Kristalle von Kupfer(II)-sulfat.
Erläuterung: Kupfer(II)-sulfat enthält Kristallwasser, das die blaue Farbe des Salzes bedingt. Beim Erhitzen auf 100 bis 250 °C wird Kupfer(II)-sulfat entwässert und geht in weißes Kupfer(II)-sulfat über. Bei Berührung mit Wasser oder Wasserdampf entsteht unter Wärmeentwicklung das kristallwasserhaltige Salz (Verwendung von $CuSO_4$ als Trockenmittel). Hierbei verbindet sich das Sulfat mit Wasser in festen Massenverhältnissen (vgl. Versuch 236).

Bestimmung des Kristallwassergehaltes von Kupfer(II)-sulfat 236

Abdampfschale, Waage, Reibschale, Pistill, Dreifuß, Tondreieck, Brenner
Kupfer(II)-sulfat

Durchführung: Man wägt 5 g pulverisiertes Kupfer(II)-sulfat und entwässert es in einer Abdampfschale bis zur Weißfärbung. Hierbei darf nicht zu stark oder zu lange erhitzt, werden, da sonst ein Zerfall der Verbindung unter Schwarzfärbung eintritt. Nach dem Erkalten wird das weiße Pulver wieder gewogen.
Ergebnis: 5 g Kupfer(II)-sulfat ergeben nach dem Erhitzen 3,2 g wasserfreies Salz.
Berechnung: 3,2 g $CuSO_4$ vereinigen sich mit 1,8 g Kristallwasser.
Molekulargewicht $CuSO_4$: 160; H_2O: 18

$$\frac{3{,}2}{160} = \frac{1{,}8}{x}$$

$$x = 90.$$

160 g wasserfreies Kupfer(II)-sulfat binden demnach 90 g Kristallwasser. Das blaue Kupfer(II)-sulfat enthält also 5 Moleküle Wasser.
In der gleichen Weise läßt sich der Kristallwassergehalt des Eisen(II)-sulfats, des Zinksulfats und des Glaubersalzes feststellen:

$$FeSO_4 \cdot x\,H_2O\,; \quad ZnSO_4 \cdot y\,H_2O\,; \quad Na_2SO_4 \cdot z\,H_2O$$

$x(=7)$, $y(=7)$, $z(=10)$, sind in Schülerversuchen zu ermitteln.

Zersetzung von Kupfer(II)-sulfat bei starkem Erhitzen 237

Porzellantiegel, Reibschale, Pistill, Dreifuß, Tondreieck, Brenner
Kupfer(II)-sulfat, Lackmuspapier

Durchführung: Man erhitzt gepulvertes Kupfer(II)-sulfat in einem Porzellantiegel so stark, daß es völlig schwarz wird. Die entweichenden Dämpfe prüft man mit feuchtem Lackmuspapier.
Ergebnis: Das Lackmuspapier färbt sich rot. Die entweichenden Dämpfe bilden an der Luft weiße Nebel.
Erläuterung:

$$CuSO_4 \xrightarrow{\text{Wärme}} CuO + SO_3\uparrow.$$

In entsprechender Weise zersetzen sich alle Schwermetallsalze (mehr oder weniger) flüchtiger Säuren beim Erhitzen.

Erhitzen von Gipskristallen 238

Reagenzglas, Brenner
Marienglas

Durchführung: Man erhitzt einen durchsichtigen Gipskristall (Marienglas) im Reagenzglas.
Ergebnis: Der Kristall wird undurchsichtig und zerfällt zu feinem weißem Pulver. An der Glaswandung schlägt sich Wasser nieder.
Erläuterung: Kristalliner Gips enthält Kristallwasser.

239 Quantitative Bestimmung des Kristallwassergehaltes von Gips

2 Porzellantiegel, 2 Abdampfschalen, Waage, Glasstab, Dreifuß, Tondreieck, Brenner
Kristalliner Gips, gebrannter Gips

Durchführung: Man glüht eine abgewogene Masse von
a) zerstoßenem Naturgips und
b) käuflichem Gipspulver
in Porzellantiegeln und wiegt die Masse nach dem Erkalten abermals. Die Berechnung des Kristallwassergehaltes erfolgt wie bei Versuch 236.
Ergebnis der Berechnungen:
a) der Naturgips enthält 2 Mol Kristallwasser; er hat die Formel $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
b) Der käufliche (gebrannte) Gips enthält $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser; er hat die Formel $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$.
Weiterführung: Anschließend rührt man
a) den käuflichen Gips, b) das Brenngut
mit Wasser an, läßt beides stehen und bestimmt die Abbindezeit.
Erläuterung: Brennen des Gipses:

$$\underset{\text{Kristalliner Gips}}{CaSO_4 \cdot 2\,H_2O} \xrightarrow[\text{auf 120 bis 130 °C}]{\text{erhitzen}} \underset{\text{Gebrannter Gips}}{CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O} \xrightarrow[\text{auf über 200 °C}]{\text{erhitzen}} \underset{\text{Estrichgips}}{CaSO_4}$$

Erhärtung unter Wasseraufnahme:

$$CaSO_4 \xrightarrow[\text{langsam}]{\text{sehr}} CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O \xrightarrow{\text{rasch}} CaSO_4 \cdot 2\,H_2O\,.$$

Thioschwefelsäure und Thiosulfat

240 Darstellung und Eigenschaften von Natriumthiosulfat

Becherglas, Reagenzgläser, Kristallisierschale, Trichter, Filter, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Filtriergestell
Schwefelblume, Natriumsulfitlösung, Salzsäure (verd.), Silberbromidaufschlämmung, Jodlösung (durch Stärkelösung angefärbt)

Durchführung: Man erhitzt eine Lösung von Natriumsulfit längere Zeit mit Schwefel. Dann filtriert man und läßt das gebildete Salz aus einem Teil des Filtrats auskristallisieren.
Ergebnis: Es bildet sich Natriumthiosulfat.
Erläuterung:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3\,.$$

Weiterführung: Je ein weiterer Teil des Filtrats wird
a) mit verdünnnter Salzsäure angesäuert. Dabei hält man ein feuchtes Lackmuspapier an die Öffnung des Glases.
b) zu einer Aufschlämmung von Silberbromid,
c) zu einer Jodlösung gegeben, die durch Stärkelösung blau gefärbt ist.

Ergebnis:
a) Es entsteht kolloid verteilter Schwefel. Am Geruch und durch Rötung des Lackmuspapiers läßt sich auch Schwefeldioxid nachweisen.
b) Das Silberbromid wird gelöst.
c) Die Jodstärkelösung wird entfärbt.
Erläuterung:
a) Beim Ansäuern von Thiosulfat entsteht die freie Thioschwefelsäure. Sie zerfällt in Schwefel, Schwefeldioxid und Wasser.
b) Silberbromid löst sich in überschüssiger Thiosulfatlösung, wobei Komplexionen der Zusammensetzung $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ entstehen.
c) Jod reduziert Thiosulfationen zu Tetrathionationen:

$$2\,S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow 2\,J^- + S_4O_6^{2-}.$$

Verwendung von Natriumthiosulfat als Antichlor nach der Chlorbleiche **241**

Becherglas
Chlorwasser, Natriumthiosulfat

Durchführung: Man löst einige Kristalle Natriumthiosulfat in Chlorwasser. Die erhaltene Lösung wird auf ihr Bleichvermögen geprüft.
Ergebnis: Der Chlorgeruch läßt deutlich nach. Die entstandene Lösung besitzt keine bleichenden Eigenschaften mehr.
Erläuterung:

$$Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O + 4\,Cl_2 \rightarrow 2\,NaHSO_4 + 8\,HCl.$$

9. KAPITEL

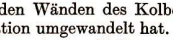
Selen

242 Verbrennen von Selen

Sauerstoffentwickler, Stehkolben, Reagenzgläser, Trichter, Gummistopfen, Filter, Filtriergestell, Verbrennungslöffel, Brenner
Selen, Lackmuspapier

Durchführung: Man erhitzt graues Selen in einem Verbrennungslöffel und senkt das erhitzte Selen in einen mit Sauerstoff gefüllten Kolben.

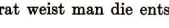
Ergebnis: Das Selen verbrennt mit blauer Flamme zu weißem, kristallinem Selendioxid.



$$Se + O_2 \rightarrow SeO_2.$$

Außerdem schlägt sich an den Wänden des Kolbens unverbranntes Selen nieder, das sich in die rote Modifikation umgewandelt hat.

Weiterführung: Man gießt Wasser in den Kolben und schüttelt. Es entsteht selenige Säure:



$$SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3.$$

Dann wird filtriert. Im Filtrat weist man die entstandene selenige Säure mit Lackmuspapier nach.

10. KAPITEL

Stickstoff und seine Verbindungen

Elementarer Stickstoff

Stickstoffgewinnung aus der Luft 243

Verbrennungsrohr (Länge 150 mm, Durchmesser 10 mm), Standzylinder, pneumatische Wanne, Glasrohr, 2 durchbohrte Stopfen, Schlauchverbindungen, Lötrohrgebläse, Stativmaterial, Brenner Kupferstäbchen, Glaswolle

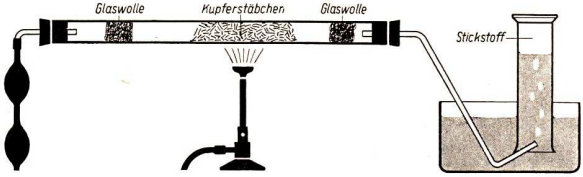


Abb. 86 Stickstoffdarstellung aus der Luft

Durchführung: Ein Verbrennungsrohr wird waagerecht an einem Stativ befestigt, mit Kupferstäbchen gefüllt und mit durchbohrten Stopfen verschlossen. In der Bohrung des einen Stopfens steckt ein Glasrohr, das mit einem Gummigebläse verbunden wird. Durch den zweiten Stopfen führt ein Gasableitungsrohr in eine pneumatische Wanne (Abb. 86). Man erhitzt nun das Kupfer zur Rotglut, leitet langsam Luft darüber und fängt das Restgas pneumatisch in Standzylindern auf.
Ergebnis: Es entsteht Stickstoff, der durch geringe Mengen Kohlendioxid verunreinigt ist (vgl. Versuch 35).
Bemerkung: Man kann die Luft auch über Eisenfeilspäne leiten, die man vorher in einem Reagenzglas kräftig erhitzt, um Spuren von Öl und Wasser zu entfernen.
Kupferstäbchen kann man durch Reduktion von Kupfer(II)-oxid in Drahtform herstellen.
Eine weitere Methode zur Gewinnung von Stickstoff aus der Luft ist in Versuch 34 beschrieben.

Stickstoffdarstellung aus Ammoniumnitrit 244

Rundkolben, Tropftrichter, Standzylinder, 2 Waschflaschen, pneumatische Wanne, Glasrohr, dreifach durchbohrter Stopfen, Schlauchverbindungen, Wasserbad, Stativmaterial, Dreifuß, Brenner
Natriumnitritlösung (konz.), Ammoniumchloridlösung (konz.), Schwefelsäure (konz.), Kalilauge (konz.)

Durchführung: Ein Rundkolben wird zu etwa einem Drittel mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumchlorid beschickt und mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrungen ein Tropftrichter und zwei Gasableitungsrohre führen (Abb. 87). Den Tropftrichter füllt man mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit und führt das eine Gasableitungsrohr als Sicherheitsventil in einen mit Wasser gefüllten Standzylinder. Nun erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbad und läßt die Natriumnitritlösung langsam in die auf 70 °C erwärmte Ammoniumchloridlösung tropfen. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung läßt sich durch Öffnen und Schließen des Hahnes am Tropftrichter regulieren.
Ergebnis: Es entsteht Stickstoff.
Erläuterung: Der aus der Luft gewonnene Stickstoff ist stets mit Argon vermischt. Reiner Stickstoff wird aus Stickstoffverbindungen gewonnen. Am besten ist hierzu Ammoniumnitrit geeignet, das schon durch leichtes Erwärmen zersetzt wird. Da dieses Salz schwer zu erhalten ist, ersetzt man es durch das Gemenge eines Ammoniumsalzes mit einem Salz der salpetrigen Säure. In den konzentrierten Lösungen bildet sich dann ein Gleichgewichtszustand:

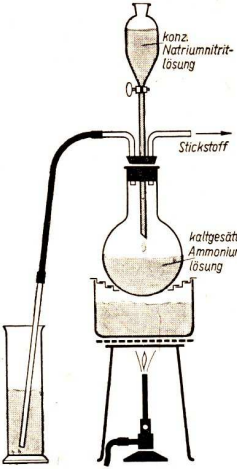


Abb. 87 Stickstoffdarstellung aus Ammoniumnitrit

$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftarrows NH_4NO_2 + NaCl,$$
$$NH_4NO_2 \rightarrow 2\,H_2O + N_2\uparrow.$$

Der entweichende Stickstoff enthält geringe Mengen von Stickoxiden und Ammoniak, die sich durch folgende Nebenreaktion bilden:

$$3\,NH_4NO_2 \rightarrow NH_4NO_3 + 2\,NO\uparrow + 2\,NH_3\uparrow + H_2O.$$

Man leitet den Stickstoff durch Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Kalilauge und fängt ihn pneumatisch auf (1 Volumen Wasser löst 0,015 Volumina Stickstoff).

! *Gefahrenhinweis:* Zu starkes Erwärmen führt zu Verpuffungen. Wenn kein Sicherheitsventil angebracht wird, kann der Kolben platzen!

245 Nachweis des Stickstoffs in organischen Verbindungen

Glühröhrchen, Reagenzgläser, Trichter, Filter, Schutzbrille, Tiegelzange
Organische Substanz (z. B. Harnstoff, Fleisch, Eiweiß), Natrium, Eisen(II)-sulfat, destilliertes Wasser, Salzsäure (verd.)

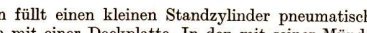
Durchführung: In einem Glühröhrchen werden eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung und etwas gut entrindetes Natrium mehrere Minuten auf Rotglut erhitzt. Dabei verbinden sich der Stickstoff und der Kohlenstoff der organischen Verbindung mit dem Natrium zu Natriumzyanid. Dann läßt man

das heiße Röhrchen in ein Reagenzglas mit wenig destilliertem Wasser fallen. Es zerspringt, und der Inhalt vermischt sich mit dem Wasser. Nun filtriert man die Lösung von Kohlenstoffresten und Glassplittern ab, setzt einige Körnchen Eisen(II)-sulfat hinzu und läßt die Lösung ein bis zwei Minuten sieden. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an.
Ergebnis: Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht eine Fällung von Berliner Blau. Liegt nur wenig Stickstoff vor, so erscheint die Lösung zunächst blaugrün; erst nach einiger Zeit bilden sich blaue Flöckchen von Berliner Blau.
Bemerkung: Die Reaktion gelingt nicht immer. Manche stickstoffhaltigen Verbindungen zersetzen sich unter Stickstoffentwicklung, ehe die Temperatur erreicht ist, bei der die Zyanidbildung stattfindet. Bei manchen Verbindungen mißlingt die Reaktion wegen der großen Flüchtigkeit des betreffenden Stoffes. In diesen Fällen läßt man die zu untersuchende Verbindung auf das im Glühröhrchen erhitzte Natrium fallen.
Gefahrenhinweis: Man setze eine Schutzbrille auf! Oft reagiert nicht völlig umgesetztes Natrium beim Einfallenlassen des erhitzten Glühröhrchens in Wasser unter Feuererscheinung! !

Identifizierung des elementaren Stickstoffs **246**

Stickstoffentwickler, Standzylinder, pneumatische Wanne, Deckplatte
Bariumhydroxidlösung (Barytwasser), Kerze

Durchführung: Man füllt einen kleinen Standzylinder pneumatisch mit Stickstoff und verschließt ihn mit einer Deckplatte. In den mit seiner Mündung nach unten gehaltenen Zylinder wird unter kurzem Öffnen eine brennende Kerze eingeführt.
Ergebnis: Die Kerze erlischt.
Weiterführung: Man verschließt den Zylinder sofort wieder, dreht ihn um, füllt wenig Barytwasser ein, verschließt ihn abermals und schüttelt kräftig.
Ergebnis: Das Barytwasser verändert sich nicht.
Erläuterung: Stickstoff und Kohlendioxid können mittels Barytwasser unterschieden werden. Als Unterschied zu Stickstoff trübt Kohlendioxid Barytwasser:



$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O\,.$$

Demonstration der Dichte des Stickstoffs **247**

Stickstoffentwickler, Standzylinder, Deckplatte, pneumatische Wanne, Verbrennungslöffel Kerze

Durchführung: Ein Standzylinder wird pneumatisch mit Stickstoff gefüllt und sofort mit einer Glasplatte bedeckt. Dann senkt man eine brennende Kerze auf einem Verbrennungslöffel in den nur wenig geöffneten Zylinder.
Ergebnis: Die Kerze erlischt.
Weiterführung: Nunmehr läßt man den Zylinder kurze Zeit offen stehen und führt wieder eine brennende Kerze ein.
Ergebnis: Die Kerze brennt weiter.
Erläuterung: Stickstoff hat eine geringere Dichte als Luft und entweicht aus dem geöffneten Zylinder.

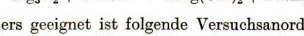
Dichte in $g \cdot l^{-1}$ bei 0 °C und 760 Torr

Luftstickstoff (edelgashaltig)	1,2567	Luft	1,2928
Stickstoff	1,2505	Sauerstoff	1,4289

248 Darstellung von Magnesiumnitrid

a) Feuerfeste Unterlage, Brenner, Becherglas
Magnesiumdraht oder -pulver
b) Pneumatische Wanne (oder Schüssel), Korkscheibe, Brenner, Glasglocke oder größeres Becherglas
Magnesiumdraht oder -band

Durchführung a: Man entzündet ein dichtes Büschel Magnesiumdraht oder getrocknetes Magnesiumpulver auf einer feuerfesten Unterlage (Ziegelstein oder Asbestplatte) und stülpt sofort nach dem Entzünden ein Becherglas über das brennende Metall.
Ergebnis: Nachdem der Sauerstoff unter dem Becherglas verbraucht ist, glüht das Magnesium einige Zeit in der Stickstoffatmosphäre weiter. Das Reaktionsprodukt ist außen weiß und innen grünlichgrau.
Erläuterung: Das Magnesium reagiert zunächst mit dem Sauerstoff der Luft. Es entsteht weißes Magnesiumoxid (äußere Schicht). Nach Verbrauch des Sauerstoffes reagiert das Magnesium im Inneren noch weiter mit Stickstoff. Es entsteht grünlichgraues Magnesiumnitrid, von dem man eine Probe in einem Reagenzglas mit wenig Wasser versetzt. Magnesiumnitrid zerfällt bei Wasserzugabe in Magnesiumhydroxid und Ammoniak, das man nach Versuch 254 nachweist:



$$Mg_3N_2 + 6\,HOH \rightarrow 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3.$$

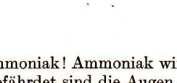
Bemerkung: Besonders geeignet ist folgende Versuchsanordnung: Man setzt einen Eisentiegel in das Loch einer größeren Asbestscheibe, füllt ihn mit Magnesium und erhitzt ihn. Hierbei wird der Tiegel mit einer Asbestscheibe bedeckt, in deren Mitte man vorher ein kleines Loch gebohrt hat.
Durchführung b (Nachweis des Stickstoffverbrauches bei der Nitridbildung): Auf einer Korkscheibe befestigt man mit einer Nadel oder Reißzwecke ein dichtes Büschel Magnesiumdraht und läßt die Korkscheibe in einer Glaswanne oder in einer Schüssel schwimmen. Nun wird das Magnesium entzündet und schnell eine Glasglocke über die auf dem Wasser schwimmende Korkscheibe gestülpt. Das verbrauchte Luftvolumen wird möglichst genau bestimmt.
Ergebnis: Es wird mehr als ein Fünftel der Gesamtluft in der Glasglocke verbraucht, da außer der Oxidbildung auch Nitridbildung stattfindet.

249 Absorption des Stickstoffs aus der Luft — Gewinnung der Edelgase

2 Kolbenprober oder Injektionsspritzen (100 ml), 2 T-Stücke, Verbrennungsrohr (Supremaxglas, Länge 120 bis 150 mm, lichte Weite 8 mm), Glasrohr, 2 durchbohrte Stopfen, Gummigebläse, Schlauchverbindungen, 3 Quetschhähne, Brenner
Kalziumspäne, Natronkalk, Glaswolle

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt die Apparatur nach Abbildung 91 (S. 150) zusammen, verbindet aber an Stelle eines Ammonikentwicklers ein Gummigebläse über einen Trockenturm mit Natronkalk mit dem T-Stück 1. Außetdem bringt man zwischen dem linken Kolbenprober und T-Stück 1 noch einen weiteren Quetschhahn an. Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas wird mit Kalziumspänen beschickt, wobei man alle Hohlräume ausfüllt.
Durchführung: Zunächst wird das Verbrennungsrohr mit dem Kalzium schwach —

keinesfalls auf Rotglut – erhitzt, um anhaftende Feuchtigkeit und eingeschlossenen Wasserstoff auszutreiben. Nach dem Erkalten des Metalls drückt man mit dem Gebläse 100 ml Luft in den linken Kolbenprober, schließt die Quetschhähne 1 und 2, erhitzt die Kalziumspäne zum Glühen und leitet die Luft einige Male über das Metall. Die Luft soll sich zuletzt wieder im linken Kolbenprober befinden.
Ergebnis: Das Gas wird bis auf etwa ein Milliliter absorbiert. Sind im Verbrennungsrohr Hohlräume vorhanden, so geht der Kolben sogar auf Nullstellung, und in der Apparatur entsteht ein Unterdruck.
Weiterführung: Man schließt den linken Kolbenprober, in dem sich das Gas befindet, mit dem Quetschhahn ab, leitet in den anderen erneut 100 ml trockene Luft und wiederholt den Versuch. So kann man schließlich eine geringe Menge Edelgas gewinnen.
Erläuterung: Durch glühendes Kalzium oder Magnesium werden alle Bestandteile der Luft außer den Edelgasen gebunden:



$$3\,Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2,$$
$$2\,Ca + O_2 \rightarrow 2\,CaO,$$
$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3.$$

Ammoniak

Vorsicht beim Arbeiten mit Ammoniak! Ammoniak wirkt stark ätzend auf Schleimhäute und Lunge. Besonders gefährdet sind die Augen. Gelangen Ammoniakspritzer ins Auge, so muß sofort mit viel Wasser gründlich gespült und außerdem ärztliche Hilfe in Anspruch genommen werden, da das Auge gefährdet ist (Schutzbrille)! Ammoniak bildet mit Sauerstoff explosive Gemische.

Darstellung

Darstellung von Ammoniak aus konzentrierter Ammoniaklösung **250**

Rundkolben, Becherglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Stopfen, Stativmaterial, Brenner, Asbestdrahtnetz
Ammoniaklösung (konz.), rotes Lackmuspapier

Durchführung: Konzentrierte Ammoniaklösung wird in einem Rundkolben, der mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen wird, in dem ein Gasableitungsrohr steckt, schwach erwärmt. Man hält über das Gasableitungsrohr ein umgestülptes Becherglas, an dessen Innenwand feuchtes rotes Lackmuspapier klebt.
Ergebnis: Es entsteht Ammoniak, das das feuchte rote Lackmuspapier bläut.

Bildung von Ammoniak durch Einwirkung von festem Natriumhydroxid auf Ammoniaklösung **251**

Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr, Tropftrichter, durchbohrter Korkstopfen
Ammoniaklösung (konz.), Natriumhydroxid (fest)

Durchführung: Ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr wird mit festem Natriumhydroxid beschickt. Dann verschließt man es mit einem durchbohrten Stopfen, in dem ein Tropftrichter steckt und läßt konzentrierte Ammoniaklösung in das Reagenzglas tropfen.
Ergebnis: Es entsteht ein gleichmäßiger, gut regulierbarer Strom von Ammoniak.

252 Ammoniakgewinnung durch Zersetzung von Ammoniumsalzen mit Basen

2 Bechergläser, Reibschale, Pistill
Salzsäure, gebrannter Kalk, Ammoniumchlorid, Lackmuspapier

Durchführung: Man löscht gebrannten Kalk durch Auftropfen von Wasser zu einem staubigen Pulver und verrührt dieses in einer Reibschale mit Ammoniumchlorid.
Ergebnis: Stechender Geruch zeigt die Zersetzung des Ammoniumchlorids und die Bildung von Ammoniak an.
Erläuterung:

$$\begin{array}{r} 2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,NH_4OH \\ 2\,NH_4OH \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NH_3\uparrow \\ \hline 2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3\uparrow . \end{array}$$

Weiterführung: Man schwenkt ein Becherglas mit Salzsäure aus, klebt einige Streifen angefeuchtetes Lackmuspapier an die Innenwand und hält es umgekehrt über die Reibschale.
Ergebnis: Das Lackmuspapier färbt sich allmählich blau, während dicke weiße Nebel im Glas entstehen.
Erläuterung:

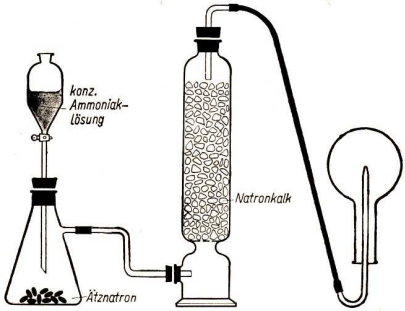
$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl\downarrow .$$

Versuche mit Ammoniak

253 Ammoniakspringbrunnen

Ammoniakentwickler, Trockenturm, Rundkolben (500 ml), Becherglas, Glasrohre, 2 durchbohrte Stopfen, Stativmaterial, Schlauchverbindungen
Ammoniaklösung (konz.), Natriumhydroxid, Natronkalk, Phenolphthaleinlösung

Durchführung: In einem Gasentwickler erzeugt man aus konzentrierter Ammoniaklösung und Natriumhydroxid Ammoniak (vgl. Versuch 251), leitet das Gas durch einen mit Natronkalk gefüllten Trockenturm und füllt durch Luftverdrängung einen trockenen Rundkolben (Abb. 88). Man verschließt den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen mit Glasrohr und taucht ihn umgekehrt in Wasser, das mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt wurde (vgl. Abb. 56 auf S. 80).
Ergebnis: Beim Eindringen des Wassers in den Zylinder löst sich das Ammoniak. Es entsteht ein luftverdünnter Raum, in den das Wasser hineinströmt. Springbrunnenartig tritt es in den Zylinder ein und färbt sich hierbei rot (Reaktion der gebildeten Hydroxidionen).
Erläuterung: Ammoniak wird von Wasser unter starker Temperaturerhöhung absorbiert ($Q = -8{,}4\ \mathrm{kcal \cdot mol^{-1}}$).



Löslichkeit von Ammoniak bei 760 Torr in einem Volumen Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur in °C	Volumina
0	1176
12	857
20	702
24	639
28	586

Abb. 88
Füllen eines Rundkolbens mit trockenem Ammoniak

Nachweis des Ammoniaks **254**

Reagenzgläser, Glasstab, Brenner, Filtrierpapier
Ammoniaklösung (verd.), Salzsäure (konz.), Lackmuspapier (rot), Nesslers Reagens

Durchführung: Man prüft eine verdünnte Ammoniaklösung, die man schwach erwärmt,

a) auf ihren Geruch,
b) durch einen über die Lösung gehaltenen und mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstab,
c) durch einen über die Lösung gehaltenen angefeuchteten Streifen rotes Lackmuspapier,
d) durch einen über die Lösung gehaltenen Streifen Filtrierpapier, der mit NESSLERS Reagens befeuchtet ist.

Ergebnis:
a) Geruch nach Ammoniak,
b) Bildung weißer Nebel,
c) Blaufärbung des Lackmuspapiers,
d) Gelbfärbung.

Erläuterung:

b) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ (Salmiaknebel).

c) $NH_3 + HOH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ (basische Reaktion).

d) NESSLERS Reagens ist eine alkalische Lösung von Kalium-tetrajodomerkurat(II) $K_2[HgJ_4]$. Die Gelbfärbung beruht auf der Bildung einer komplizierten Komplexverbindung.

Bemerkung (Herstellung von NESSLERS *Reagens):* Man versetzt etwa 2 ml einer Quecksilber(II)-chloridlösung tropfenweise mit Kaliumjodidlösung und schüttelt jeweils nach etwa 5 Tropfen kräftig um, bis der anfangs entstandene rote Niederschlag von

Quecksilber(II)-jodid schließlich bei schwachem Erwärmen gerade wieder in Lösung gegangen ist. Dann versetzt man die Lösung mit etwa 2 ml verdünnter Kalilauge. NESSLERS Reagens muß verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt werden.

255 Ammoniak ist leichter als Luft

Ammoniakentwickler, Standzylinder, Deckplatte, Verbrennungslöffel
Kerze

Durchführung: Man füllt einen Standzylinder durch Luftverdrängung mit Ammoniak, stellt ihn aufrecht auf den Tisch, entfernt die Deckplatte und läßt den Zylinder 30 Sekunden offen stehen. Dann taucht man eine auf dem Verbrennungslöffel befestigte brennende Kerze in den Zylinder.
Ergebnis: Die Kerze brennt weiter.
Erläuterung: Die Dichte von Ammoniak beträgt, bezogen auf Luft, 0,5895.

256 Ammoniak unterhält die Verbrennung nicht

Ammoniakentwickler, Standzylinder, Deckplatte, Verbrennungslöffel
Kerze

Durchführung: Ein Standzylinder wird durch Luftverdrängung mit Ammoniak gefüllt und mit einer Deckplatte verschlossen. In den aufrecht stehenden Zylinder führt man auf einem Verbrennungslöffel eine brennende Kerze ein.
Ergebnis: Die Flamme erlischt; Ammoniak unterhält die Verbrennung nicht.

257 Analyse des Ammoniaks

a) *Ammoniakentwickler, Verbrennungsrohr, Standzylinder, pneumatische Wanne, Trockenrohr, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner*
Ammoniaklösung (konz.), Natriumhydroxid, Natronkalk, Kupfer(II)-oxid (gekörnt oder als Draht), Glaswolle
b) *Ammoniakentwickler, 2 Verbrennungsrohre (Länge 12 cm, lichte Weite 8 bis 10 mm), 2 Gasmeßglocken, 2 Standzylinder, Kristallisierschale, Trockenrohr, Glasrohr, 2 doppelt durchbohrte Stopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Quetschhahn, Brenner*
Chemikalien wie a, zusätzlich: Zereisen-Zündsteine

Durchführung a (Qualitative Analyse von Ammoniak): Man verbindet das eine Ende eines Verbrennungsrohres, in dem sich zwischen Glaswollebäuschen Kupfer-(II)-oxid (gekörnt oder in Drahtform) befindet, über ein Trockenrohr mit Natronkalk mit einem Ammoniakentwickler. Das andere Ende wird durch einen

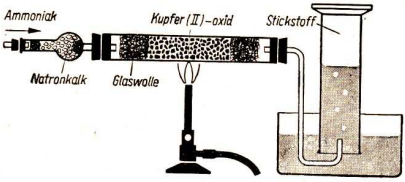


Abb. 89 Qualitative Analyse von Ammoniak

durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein Gasableitungsrohr steckt, das in eine pneumatische Wanne führt (Abb. 89). Man leitet Ammoniak, das durch Einwirkung von konzentrierter Ammoniaklösung auf Kaliumhydroxid gewonnen wird, durch die Apparatur und erhitzt das Kupfer(II)-oxid zum Glühen. Den entstehenden Stickstoff fängt man pneumatisch auf.
Ergebnis: Glühendes Kupfer(II)-oxid oxydiert Ammoniak zu Stickstoff und wird selbst zu Kupfer reduziert. Dabei entsteht Wasser. Ammoniak enthält folglich Stickstoff und Wasserstoff.

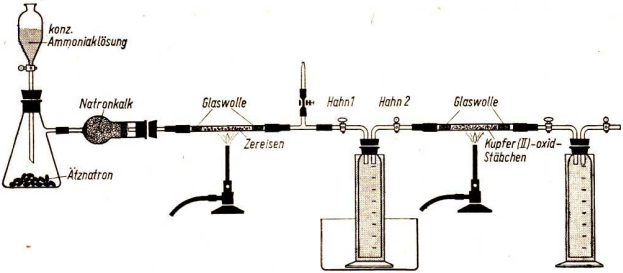


Abb. 90 Quantitative Analyse von Ammoniak

Durchführung b (*Quantitative Zerlegung von Ammoniak*): Man stellt die Apparatur nach Abbildung 90 zusammen. In dem linken Verbrennungsrohr befindet sich zwischen Glaswollebäuschen eine etwa 12 cm lange Schicht von Zereisen-Zündsteinen[1]. Das zweite Verbrennungsrohr erhält eine Füllung von Kupfer(II)-oxid. Die Gasmeßglocken in den Standzylindern sind entsprechend Abbildung 90 mit Wasser gefüllt. Man schließt nun die Hähne 1 und 2, öffnet den Quetschhahn und leitet einen mäßigen Ammoniakstrom ein. Der Zereisen-Katalysator wird nun kräftig erhitzt, bis sich das Ammoniak zersetzt und sich der entstehende Wasserstoff entzünden läßt. Dann schließt man den Quetschhahn, öffnet den Hahn 1 und drückt etwa 50 bis 60 ml des Gasgemisches in die Gasmeßglocke. Hierauf wird der Hahn 1 geschlossen und der Quetschhahn geöffnet, damit das überschüssige Gas entweichen kann. Nun wird das Kupfer(II)-oxid im anderen Verbrennungsrohr kräftig erhitzt, der Hahn 2 geöffnet und das Gasgemisch langsam in die zweite Gasmeßglocke gedrückt.
Ergebnis: Das Gasvolumen verringert sich.
Erläuterung: Im ersten Verbrennungsrohr wird Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt, im zweiten Verbrennungsrohr wird der Wasserstoff zu Wasser oxydiert.
Auswertung: Das Volumen des Stickstoffs verhält sich zum Volumen des Wasserstoffs wie 1:3. Nach dem AVOGADROschen Gesetz und dem Molekulargewicht des Ammoniaks berechnet man die Formel des Ammoniaks zu NH_3.

[1] Hersteller: VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld.

Ammoniakentwickler, 2 Verbrennungsrohre (Länge 12 bis 15 cm, lichte Weite 8 mm), 2 Kolbenprober, Trockenturm, 2 T-Stücke, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner, 2 Quetschhähne
Natronkalk, Zereisen-Zündsteine, Kupfer(II)-oxid in Drahtform, Glaswolle

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt folgende Apparatur zusammen: Ein Kolbenprober oder eine Injektionsspritze (100 ml) wird über ein T-Stück 1 mit einem Quarz- oder Verbrennungsrohr (Länge 12 cm, lichte Weite 6 mm) verbunden, in dem sich zwischen Glaswollebäuschen eine Schicht von Zereisen-Zündsteinen befindet. An das Rohr wird über ein weiteres T-Stück 2 ein zweiter Kolbenprober angeschlossen. Das T-Stück 1 verbindet man über einen Trockenturm mit Natronkalk mit einem Ammoniakentwickler, wobei man den Verbindungsschlauch mit einem Quetschhahn 1 versieht. Auf dem nach oben gerichteten Schenkel des T-Stückes 2 steckt ein Schlauchstück, das durch einen weiteren Quetschhahn 2 verschlossen werden kann, und in dem sich ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohrstück befindet (Abb. 91). Weiterhin hält man ein zweites, gleichdimensioniertes Verbrennungsrohr mit einer Kupfer(II)-oxidfüllung bereit. Man achte darauf, daß die gesamte Apparatur gut trocken ist; die Kolbenprober dürfen nicht geschmiert werden.

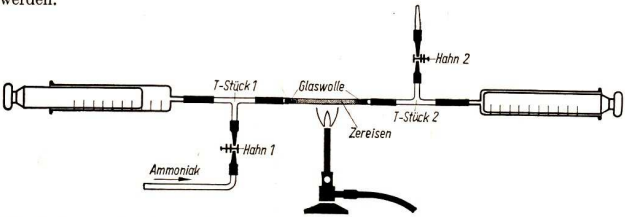


Abb. 91 Quantitative Zerlegung von Ammoniak

Durchführung: Man leitet einen möglichst gleichmäßigen Ammoniakstrom durch die Apparatur, wobei beide Kolbenprober in Nullstellung gehalten werden. Erst wenn am rechten T-Stück der Geruch von Ammoniak wahrgenommen wird, erhitzt man den Katalysator kräftig, da er sonst vorher lebhaft zu glühen beginnt und oxydiert wird.
Am erhitzten Katalysator wird das Ammoniak zersetzt; der dabei entstehende Wasserstoff kann entzündet werden. Sobald er ruhig abbrennt, schließt man den Quetschhahn 2 und füllt den linken Kolbenprober mit etwa 40 bis 50 ml Ammoniak. Hierauf wird auch der Quetschhahn 1 dicht verschlossen. Nun drückt man langsam die abgemessene Menge Ammoniak über den glühenden Katalysator in den rechten Kolbenprober. Dabei verdoppelt sich das Volumen. Man quetscht nun den Verbindungsschlauch zwischen dem rechten T-Stück und dem Verbrennungsrohr einstweilen ab und ersetzt das Verbrennungsrohr durch das mit Kupfer(II)-oxid gefüllte. Das Kupfer(II)-oxid wird erhitzt und das Gasgemisch langsam mehrere Male darübergeleitet. Das Volumen nimmt dabei um 75% ab.

Ergebnis und Erläuterung: Das Anfangsvolumen wird beim Überleiten über den Zereisenkatalysator verdoppelt. Beim Überleiten über das Kupfer(II)-oxid tritt eine Kontraktion auf die Hälfte des Ausgangsvolumens ein:

V_{NH_3} in ml	Vorgang	$V_{N_2+H_2}$ in ml	Vorgang	V_{N_2} in ml	Verhältnis $N_2:H_2$
45	über Zereisen leiten	90	über Kupfer(II)-oxid leiten	22,5	1 : 3

Der Versuch liefert mithin folgende Ergebnisse:
a) Er liefert ein Beispiel für das Gesetz von GAY-LUSSAC-HUMBOLDT, wonach bei Gasreaktionen die gasförmigen Ausgangsstoffe zu den gasförmigen Endprodukten im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen.
b) Bei Berücksichtigung der AVOGADROschen Hypothese und des Gesetzes von GAY-LUSSAC-HUMBOLDT kann die Formel des Ammoniaks berechnet werden.
c) Der Versuch zeigt, daß bei der Zerlegung von Ammoniak eine Volumenvergrößerung und folglich bei der Ammoniaksynthese eine Volumenkontraktion eintritt und fördert somit ein tieferes Verständnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der technischen Ammoniaksynthese.
Bemerkung: Die Kolbenprober dürfen nur locker eingespannt werden.

Ammoniaksynthese als Kreislaufprozeß 259

Wasserstoffentwickler, Gasmeßglocke (750 ml), Standzylinder, 2 Verbrennungsrohre (Länge 150 mm, lichte Weite 8 mm), Waschflasche, Trockenrohr, Gummigebläse, weicher Gummischlauch, 2 durchbohrte Gummistopfen, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner
Eisenpulver und Aluminiumoxid oder grob zerstoßene Zereisen-Zündsteine, Kupferstäbchen, Natronkalk, Glaswolle, Phenolphthaleinlösung

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung des Synthesegasgemisches): Man bringt eine Gasmeßglocke, die sich in einem weiten Standzylinder mit Wasser befindet, in Saugstellung, wobei man darauf achtet, daß sie keine Luft mehr enthält (die Gaseinleitungsrohre müssen mit dem unteren Rand des Gummistopfens abschließen). Nun verbindet man ein Gaseinleitungsrohr der Gasmeßglocke mit einem kleinen Verbrennungsrohr (Länge etwa 150 mm, lichte Weite 8 mm), das völlig mit Kupferstäbchen zwischen Glaswollebäuschen gefüllt ist (Abb. 92). Das Kupfer wird nun kräftig erhitzt. Sobald das Metall glüht, saugt man langsam Luft über das glühende Metall in die Gasmeßglocke. Wenn etwa 300 ml Gas in die Gasmeßglocke eingetreten sind, schließt man den Hahn, unterbricht das Erhitzen, entfernt das Verbrennungsrohr und gleicht die Flüssigkeitsniveaus aus. Nun wird ein mit Natronkalk gefülltes Trockenrohr mit einem Verbrennungsrohr (Länge 150 mm) verbunden, das zwischen Glaswollebäuschen entweder ein Gemisch von Eisenpulver und Aluminiumoxid oder grob zerstoßene Zereisen-Zündsteine enthält (Abb. 93).

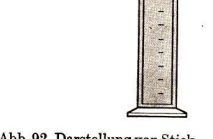


Abb. 92 Darstellung von Stickstoff für die Ammoniaksynthese

An das Verbrennungsrohr schließt man eine Waschflasche mit destilliertem Wasser an, das mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt wurde. Die Waschflasche wird mit einem langen weichen Gummischlauch versehen, der weit über das mit Propantriol befeuchtete Ventil eines Gummigebläses geschoben wird. Man verbindet nun einen Wasserstoffentwickler mit dem Trockenrohr und leitet Wasserstoff durch die Apparatur (falls der Gasdruck zu gering ist, betätigt man das Gummigebläse). Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe schließt man den Schlauch des Gummigebläses an ein Gaseinleitungsrohr der Gasmeßglocke an und füllt diese noch mit etwa 300 ml Wasserstoff. Dann stellt man wieder Niveaugleichheit der Flüssigkeiten her, entfernt den Wasserstoffentwickler und verbindet das Trockenrohr mit dem zweiten Gaseinleitungsrohr der Gasmeßglocke, so daß die Apparatur in sich geschlossen ist (Abb. 93).

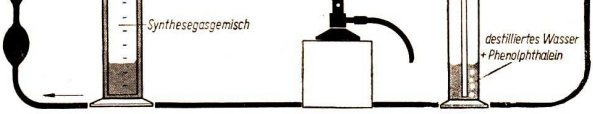


Abb. 93 Ammoniaksynthese als Kreislaufprozeß

Durchführung: Man öffnet beide Hähne der Gasmeßglocke und erhitzt den Katalysator auf der dem Trockenrohr zugewandten Seite. Er darf aber keinesfalls zur Rotglut gelangen. Nun erst betätigt man das Gummigebläse und läßt das Gasgemisch in der Apparatur zirkulieren.
Ergebnis: Schon nach einer Minute ist das entstehende Ammoniak an der Rotfärbung des Waschflaschenwassers zu erkennen.
Erläuterung: Unter den Versuchsbedingungen bilden sich theoretisch

bei 400 °C 0,74 Mol-%,
bei 500 °C 0,129 Mol-% und
bei 600 °C 0,049 Mol-% Ammoniak.

Der Katalysator darf deshalb nicht zur Rotglut erhitzt werden. Man beachte weiterhin die Ausführungen in Versuch 258 über das Erhitzen des Katalysators.

260 Ammoniaksynthese

Wasserstoffentwickler, Gummigebläse, 2 Verbrennungsrohre, 2 Waschflaschen, T-Stück, Glasrohr, kurzes Verbrennungsrohr, Erlenmeyerkolben, 2 Schlauchverbindungen, Stativmaterial, 2 Brenner
Chemikalien wie bei Versuch 258, zusätzlich: Schwefelsäure (konz.)

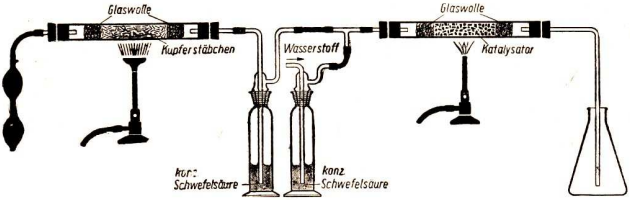


Abb. 94 Ammoniaksynthese

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt die Apparatur nach Abbildung 94 zusammen. Das Verbrennungsrohr I wird mit Kupferstäbchen oder Eisenfeilspänen gefüllt, die vorher in einem Reagenzglas geglüht wurden. Das Verbrennungsrohr II erhält eine Füllung aus Zereisen-Zündsteinen oder einem Gemisch von Eisenpulver und Aluminiumoxid. Beide Rohrfüllungen werden beiderseitig mit Glaswollebäuschen versehen. Die beiden Waschflaschen werden mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt. Den Erlenmeyerkolben spült man mit konzentrierter Salzsäure aus.
Durchführung: Man erhitzt das Metall im Rohr I zum Glühen und leitet dann einige Sekunden Luft hindurch, um aus diesem Teil der Apparatur den Sauerstoff der Luft zu entfernen. Anschließend erzeugt man einen kräftigen Wasserstoffstrom. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird der Katalysator im Verbrennungsrohr II an der dem Gaseintritt zugewandten Seite schwach erwärmt und das zuvor nach oben gebogene Gasableitungsrohr nach unten gedreht. Es ragt jetzt in den Erlenmeyerkolben hinein. Nun betätigt man das Gummigebläse und reguliert den Stickstoffstrom so, daß die Strömungsgeschwindigkeit etwa ein Drittel von der des Wasserstoffs beträgt.
Ergebnis: Im Kolben entstehen Ammoniumchloridnebel.
Bemerkung zu den Versuchen 259 und 260: Stehen keine Verbrennungsrohre zur Verfügung, so können diese Versuche auch mit weiten Reagenzgläsern aus Jenaer Glas oder Reagenzgläsern mit seitlichem Ansatz durchgeführt werden (Abb. 95). Zum Entfernen des Sauerstoffs verwendet man kleine, durch

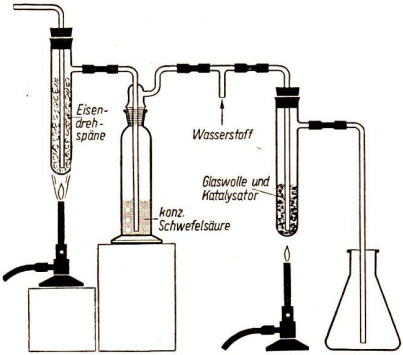


Abb. 95 Ammoniaksynthese in Reagenzgläsern

vorheriges Erhitzen im Reagenzglas entwässerte und entfettete Eisendrehspäne, als Katalysatorträger einen Bausch Glaswolle, die man in einer Reibschale mit dem Katalysatorpulver verreibt.

261 Verbrennung von Ammoniak in einer Sauerstoffatmosphäre

a) Sauerstoffentwickler, Standzylinder, Trockenrohr, Gasableitungsrohr, Schlauchverbindungen, Brenner
Ammoniaklösung (konz.), Natronkalk, Holzspan
b) Sauerstoffentwickler, Ammoniakentwickler, weites Glasrohr, 2 Gaseinleitungsrohre, 2 Trockenrohre, doppelt durchbohrter Gummistopfen, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial
Natronkalk

Durchführung a: Man verbindet einen Sauerstoffentwickler über ein Trockenrohr mit Natronkalk mit einem Gaseinleitungsrohr, dessen unteres Ende umgebogen ist. Nun entwickelt man Sauerstoff, hält einen glimmenden Holzspan an die Öffnung des Gaseinleitungsrohres und senkt beides in einen Standzylinder mit konzentrierter Ammoniaklösung (Abb. 96).
Ergebnis: Der Sauerstoff „verbrennt" in der Ammoniakatmosphäre:

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O\,.$$

Abb. 96 Verbrennung von Ammoniak in einer Sauerstoffatmosphäre (Durchführung a)

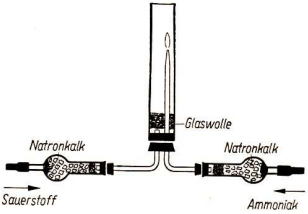


Abb. 97 Verbrennung von Ammoniak in einer Sauerstoffatmosphäre (Durchführung b)

Gefahrenhinweis: Bei dieser Durchführung können manchmal explosive Verpuffungen auftreten.
Durchführung b: Ein kurzes, weites Glasrohr wird senkrecht an ein Stativ gespannt und unten mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. In dessen eine Bohrung wird ein Einleitungsrohr für Sauerstoff geschoben, das dicht über dem Stopfen endet und über dem man einen Glaswattebausch zur gleichmäßigen Verteilung des Sauerstoffs anbringt. Die zweite Bohrung nimmt ein Einleitungsrohr für Ammoniak auf, das dicht unter der oberen Öffnung des zweiten Glasrohres endet (Abb. 97). Man leitet nun beide Gase durch vorgeschaltete Trockenrohre mit Natronkalk in die Apparatur ein und entzündet das Ammoniak.
Ergebnis: Ammoniak verbrennt in der Sauerstoffatmosphäre.

262 Ammoniaklösung als Fällungsmittel für Schwermetallsalze

Reagenzgläser
Schwermetallsalzlösungen, Ammoniaklösung (verd.)

Durchführung: Man läßt verdünnte Ammoniaklösung tropfenweise auf Lösungen von Schwermetallsalzen einwirken.
Ergebnis: Es entstehen Niederschläge, von denen sich einige im Überschuß des Fällungsmittels wieder auflösen.

Ammoniaknachweis in Stallmist, Jauche o. ä. 263

Waschflasche, Bechergläser, Gummigebläse, Stativmaterial
Stallmist (Jauche o. ä.), Lackmuslösung, Salzsäure (konz.), Nesslers Reagens (Herst. s. Versuch 254)

Durchführung: Man bringt Stallmist, Jauche oder ähnliches in eine Waschflasche, schließt ein Gummigebläse an und drückt einen Luftstrom durch die Waschflasche. Über das Austrittsrohr der Waschflasche hält man Bechergläser, die
a) mit Lackmuslösung, b) mit konzentrierter Salzsäure und c) mit NESSLERS Reagens ausgespült worden sind.
Ergebnis: Durch die Blaufärbung der Lackmuslösung, die Bildung von Ammoniumchloridnebeln und die Gelbbraunfärbung von NESSLERS Reagens wird Ammoniak nachgewiesen.

Nachweis von Ammoniak in organischen Stoffen 264

Weites Reagenzglas, 3 Bechergläser, Stativmaterial, Brenner
Natronkalk, Horn, Haare, Trockeneiweiß, Lackmuslösung, Salzsäure (konz.), Nesslers Reagens (Herst. s. Versuch 254)

Durchführung: In einem schräg an einem Stativ befestigten weiten Reagenzglas mischt man Trockeneiweiß, Horn, Haare oder ähnliches mit Natronkalk und erhitzt das Gemisch kräftig. Man hält Bechergläser, die mit Lackmuslösung, konzentrierter Salzsäure und NESSLERS Reagens ausgespült worden sind, über die Mündung des Reagenzglases.
Ergebnis: Es läßt sich Ammoniak nachweisen (vgl. Versuch 263).

Ammoniumsalze

Bildung von Ammoniumchlorid 265

2 Standzylinder mit Deckplatten, Chlorwasserstoffentwickler, Ammoniakentwickler

Durchführung: Man füllt von zwei Standzylindern, deren Ränder leicht eingefettet wurden, den einen mit Chlorwasserstoff und den zweiten mit Ammoniak. Dann setzt man, mit den Öffnungen zueinander, den Zylinder mit Ammoniak auf den Zylinder mit Chlorwasserstoff und zieht die Deckplatten heraus.
Ergebnis: Es bildet sich weißes Ammoniumchlorid.
Erläuterung:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl.$$

Weiterführung: Anschließend versucht man, die beiden Zylinder auseinanderzuziehen.
Ergebnis: Der Übergang der beiden gasförmigen Verbindungen in festes Ammoniumchlorid hat einen Unterdruck hervorgerufen; beide Zylinder sitzen fest aufeinander.

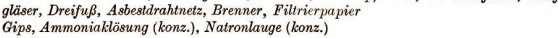
a) Kugelrohr, Brenner, Stativmaterial
Ammoniumchlorid, Lackmuspapier (blau und rot)
b) Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Ammoniumchlorid, Lackmuspapier (rot und blau), Glaswolle
c) Becherglas, Reagenzglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Brenner, Stativmaterial
Ammoniumsulfat- oder Ammoniumnitratlösung, Ammoniaklösung, Lackmuslösung

Durchführung a: Man bringt etwas Ammoniumchlorid in ein Kugelrohr, hält dieses waagerecht und befestigt an der einen Öffnung einen angefeuchteten Streifen rotes und an der anderen Öffnung einen angefeuchteten Streifen blaues Lackmuspapier. Dann spannt man das Kugelrohr schwach geneigt an ein Stativ, so daß die Öffnung mit dem blauen Papier etwas nach unten geneigt ist. Nun wird das Salz vorsichtig erhitzt.
Ergebnis: Das obere (rote) Lackmuspapier färbt sich blau, das untere (blaue) dagegen rot.
Erläuterung:

$$NH_4Cl \xrightarrow{\text{Wärme}} NH_3\uparrow + HCl\uparrow.$$

Aus der oberen Öffnung entweicht Ammoniak, aus der unteren Chlorwasserstoff.
Bemerkung: Für das Gelingen des Versuches ist es wichtig, die richtige Neigung des Rohres auszuprobieren. Es kommt sonst vor, daß beide Gase aus einer Öffnung entweichen, und zwar zuerst das Ammoniak und später Chlorwasserstoff. Man erkennt dies an der Lackmusfärbung.
Durchführung b (Reagenzglasversuch): In ein Reagenzglas füllt man einige Spatelspitzen Ammoniumchlorid und klebt dicht darüber an die Glaswandung je einen Streifen angefeuchtetes blaues und rotes Lackmuspapier. Dann schiebt man einen etwa 2 cm langen Glaswollebausch in das Glas und befestigt darüber nochmals angefeuchtete blaue und rote Lackmuspapierstreifen. Danach erwärmt man das Salz vorsichtig mit kleiner Flamme und beobachtet die auftretenden Veränderungen.
Ergebnis: Das Lackmuspapier im unteren Teil des Reagenzglases färbt sich rot, das im oberen Teil blau. Erhitzt man am Ende des Versuches stärker, so färben sich auch die oberen Lackmuspapierstreifen rot.
Erläuterung: Bei vorsichtigem Erwärmen bleibt der Chlorwasserstoff zunächst im unteren Teil des Glases zurück, während das leichter flüchtige Ammoniak nach oben entweicht und mit dem Wasser in den oberen Streifen Ammoniumhydroxid bildet. Dann kriecht auch der Chlorwasserstoff allmählich in die Höhe und färbt das obere Lackmuspapier rot, sobald alles Ammoniak restlos ausgetrieben ist.
Durchführung c (Hydrolytische Spaltung der Ammoniumsalze beim Erwärmen): Man färbt eine Ammoniumsulfat- oder Ammoniumnitratlösung mit einigen Tropfen Lackmuslösung an und füllt sie in ein Reagenzglas. Infolge der Hydrolyse ist der Indikator rot gefärbt, man gibt deshalb einige Tropfen Ammoniaklösung bis zur deutlichen Blaufärbung hinzu. Das Reagenzglas verbindet man durch ein Gasableitungsrohr mit einem wassergefüllten Becherglas, dessen Wasser mit roter Lackmuslösung schwach angefärbt ist. Nun erhitzt man die Ammoniumsalzlösung.
Ergebnis: Die blaue Salzlösung wird rot und das rote Wasser in der Vorlage blau gefärbt.

Erläuterung: Infolge hydrolytischer Spaltung des Salzes in wäßriger Lösung entweicht Ammoniak:

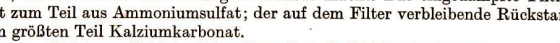


$$NH_4^+ + NO_3^- + H^+ + OH^- \rightarrow H^+ + NO_3^- + H_2O + NH_3\uparrow.$$

Veranschaulichung der technischen Herstellung von Ammoniumsulfat **267**

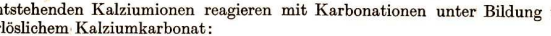
Kohlendioxidentwickler, Standzylinder, Trichter, Abdampfschale, 2 Bechergläser, Reagenzgläser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Filtrierpapier
Gips, Ammoniaklösung (konz.), Natronlauge (konz.)

Durchführung: Man schlämmt 5 g Gipspulver in 75 ml Wasser auf und setzt 25 ml konzentrierte Ammoniaklösung hinzu. Dann wird 15 Minuten lang ein kräftiger Strom Kohlendioxid in die Suspension geleitet. Danach filtriert man und dampft das Filtrat in einer Abdampfschale bis zur Trockne ein. Die Substanz wird nach dem Erkalten in ein Becherglas gebracht und mit konzentrierter Natronlauge übergossen Man versucht, nach Versuch 254 Ammoniak nachzuweisen. Der Filterrückstand wird auf Kohlendioxid geprüft.
Ergebnis: Beim Einleiten von Kohlendioxid in die Aufschlämmung setzt eine Reaktion ein, die sich durch Erwärmung bemerkbar macht. Das eingedampfte Filtrat besteht zum Teil aus Ammoniumsulfat; der auf dem Filter verbleibende Rückstand ist zum größten Teil Kalziumkarbonat.
Erläuterung: Kalziumsulfat ist stärker dissoziiert als Kalziumkarbonat:



$$CaSO_4 \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Die entstehenden Kalziumionen reagieren mit Karbonationen unter Bildung von schwerlöslichem Kalziumkarbonat:



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3.$$

In der Lösung verbleiben Ammoniumionen und Sulfationen, die beim Eindampfen Ammoniumsulfat ergeben.

Das Löten **268**

Lötkolben, Feile, Brenner
Weißblechstreifen, Salmiakstein, Lötwasser, Schnellot

Durchführung: Weißblechstreifen (aus gebrauchten Konservendosen) werden mit einem Messer oder einer Feile mechanisch gut gereinigt und an der zu verbindenden Stelle mit Lötwasser bestrichen.
Lötwasser besteht aus 27 Teilen Zinkchlorid, 11 Teilen Ammoniumchlorid und 62 Teilen Wasser. Für den Versuch kann an Stelle von Lötwasser eine Zinkchloridlösung verwendet werden, die man durch Eintragen von reichlich Zink in Salzsäure erhält.
Nun werden die Weißblechstreifen übereinandergelegt und zusammengelötet, indem man mit der gereinigten Schneide des erhitzten Lötkolbens auf Schnellot drückt und dieses an den Berührungsstellen der Blechstreifen gut verreibt.

Bemerkung: Die durch Kupfer(II)-oxid geschwärzte Schneide des Lötkolbens reinigt man, indem man sie erhitzt und auf dem Salmiakstein hin- und herreibt. Das Ammoniumchlorid wird durch die Hitze in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerlegt. Die Säure setzt dann das Kupfer(II)-oxid zu Kupfer(II)-chlorid um, welches verdampft.

269 Verwendung von Ammoniumnitrat für Kältemischungen

Becherglas, Reagenzgläser, Thermometer
Ammoniumnitrat

Durchführung: Man löst 100 g Ammoniumnitrat in 100 ml Wasser und mißt die Temperatur.
Ergebnis: Es tritt eine Temperaturerniedrigung um 25 bis 27 °C auf.
Weiterführung: Taucht man kleinere, mit Wasser gefüllte Reagenzgläser in die Lösung, so gefriert das Wasser nach 10 bis 15 Minuten.
Erläuterung: Wenn Salze, die kein Kristallwasser besitzen, in Wasser gelöst werden, so entsteht infolge Wärmebindung (latente Lösungswärme) Temperaturerniedrigung. Bedingung hierfür ist, daß Verbindungen, die Kristallwasser aufnehmen, in kristallisiertem Zustand eingesetzt werden. Will man besonders tiefe Temperaturen erzielen, so muß der Lösungsvorgang durch Umrühren möglichst beschleunigt werden. Ammoniumnitrat löst sich unter Wärmeverbrauch von 6,2 kcal · mol^{-1}.

Distickstoffmonoxid

270 Herstellung von Distickstoffmonoxid durch Zersetzen von Ammoniumnitrat

Reagenzglas oder Glühröhrchen, Reagenzglashalter oder Tiegelzange, Brenner
Ammoniumnitrat

Durchführung: In einem Reagenzglas oder einem Glühröhrchen werden kleine Mengen Ammoniumnitrat vorsichtig erwärmt.
Ergebnis: Es bilden sich Distickstoffmonoxid und Wasser.
Erläuterung:

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2\,H_2O + N_2O\uparrow; \quad Q = -30\,\text{kcal}.$$

Gefahrenhinweis: Der Zerfall des Salzes ist ein stark exothermer Prozeß. Durch Überhitzen zerfällt es explosionsartig. Man verwende daher stets geringe Substanzmengen, erwärme mit kleiner Flamme bis zum Beginn der Zersetzung und entferne dann die Flamme sofort wieder!

271 Herstellung von Distickstoffmonoxid durch Reaktion von Natriumnitrat mit Ammoniumsulfat

Retorte oder Reagenzglas, Kugelvorlage, Standzylinder, pneumatische Wanne, Gasableitungsrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Stativmaterial, Asbestdrahtnetz, Brenner
Natriumnitrat, Ammoniumsulfat

Durchführung: Man füllt 16 g Natriumnitrat und 13 g Ammoniumsulfat in eine Retorte, die man derart an einem Stativ befestigt, daß ihr Halsteil stark abwärts geneigt ist. An den Retortenhals wird eine Kugelvorlage angeschlossen, die mit einem Gasableitungsrohr verbunden ist, das in eine pneumatische Wanne führt (Abb. 98). Die Retorte wird nun auf etwa 240 °C erwärmt; bei dieser Temperatur setzt die Gasentwicklung ein.

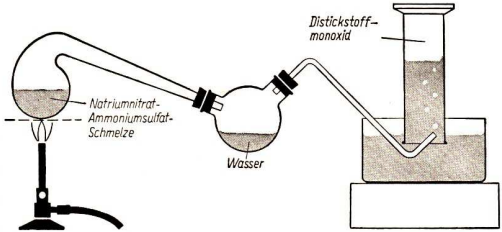


Abb. 98
Darstellung von Distickstoffmonoxid durch Reaktion von Natriumnitrat mit Ammoniumsulfat

Ergebnis: Es entwickelt sich ein gleichmäßiger Strom von Distickstoffmonoxid.
Erläuterung: $2\,NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4\,H_2O + 2\,N_2O\uparrow.$

Das Ammoniumnitrat entsteht erst durch doppelte Umsetzung der beiden Salze.
Bemerkung: Vor dem Unterbrechen der Erwärmung muß das Gasableitungsrohr aus dem Wasser entfernt werden.
Der gleiche Versuch läßt sich als Reagenzglasversuch durchführen.

Verbrennungen in Distickstoffmonoxid **272**

Distickstoffmonoxidentwickler, Standzylinder, Brenner, Verbrennungslöffel
Kerze, Schwefelpulver, roter Phosphor, Holzspan

Durchführung: Man führt in mit Distickstoffmonoxid gefüllte Standzylinder
a) einen glimmenden Holzspan,
b) eine brennende Kerze,
c) brennenden Schwefel,
d) brennenden Phosphor
ein.
Ergebnis:
a) Der glimmende Span entzündet sich und verbrennt fast ebenso lebhaft wie in Sauerstoff.
b) Die Kerze brennt lebhaft.
c) Schwefel verbrennt so heftig wie in Sauerstoff
d) Phosphor verbrennt unter starker Lichtentwicklung wie in reinem Sauerstoff.
Erläuterung: Distickstoffmonoxid unterhält die Verbrennung leicht entzündlicher Stoffe, doch ist die Einleitung der Verbrennung etwas schwieriger als in einer Sauerstoffatmosphäre, weil Distickstoffmonoxid bei niedrigen Temperaturen ziemlich beständig ist und erst bei relativ hohen Temperaturen zerfällt:

$$2\,N_2O \rightleftarrows 2\,N_2 + O_2; \quad Q = +19{,}5\,\text{kcal}.$$

Bemerkung: Die Entzündung des glimmenden Spanes ist von der Reinheit des dargestellten Distickstoffmonoxids abhängig. Häufig ist in der Praxis Distickstoffmonoxid mit Stickstoff vermischt, der die Entzündung verhindert. Der Versuch gelingt auch dann, wenn man einen brennenden Span einführt; dieser verbrennt ebenso wie in Sauerstoff.

Stickstoffmonoxid

! Die Versuche mit Stickoxiden müssen unter dem Abzug oder mit geeigneten Absaugvorrichtungen durchgeführt werden, da das Einatmen der Stickoxide gesundheitsschädlich ist.

273 Stickstoffmonoxidentwicklung

Stehkolben, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Tropftrichter, ⊓-förmiges Glasrohr, pneumatische Wanne, mehrere Standzylinder
Kupferdrehspäne, Salpetersäure (Dichte 1,2)

Durchführung: Ein Stehkolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr führen (Abb. 99). Das Rohr ist ⊓-förmig gewinkelt und taucht mit dem aufwärtsgebogenen Ende in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne ein. Die Verwendung von Schlauchverbindungen ist zu vermeiden. Der Stehkolben wird mit Kupferblechschnitzeln oder Kupferdrehspänen beschickt, auf die man durch den Tropftrichter Salpetersäure (Dichte 1,2) tropfen läßt. Nach kurzer Zeit beginnt die Gasentwicklung, und der Kolben füllt sich mit roten Dämpfen. Wenn durch Zusatz neuer Salpetersäure die anfangs auftretenden rotbraunen Gase im Kolben nicht mehr zu sehen sind, aus dem Gasableitungsrohr aber rotbraune Dämpfe austreten, leitet man das nahezu farblose Stickstoffmonoxid pneumatisch nacheinander in mehrere Standzylinder. Die Gasentwicklung wird mit Hilfe des Tropftrichters so reguliert, daß sie weder zu stürmisch noch zu träge verläuft.

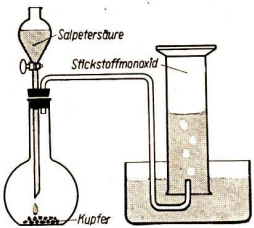


Abb. 99 Darstellung von Stickstoffmonoxid

Nachdem die Zylinder mit Stickstoffmonoxid gefüllt sind, stellt man sofort den Gasentwicklungskolben in den Abzug, damit die entstehenden giftigen Gase nicht in das Zimmer gelangen.

Erläuterung:

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 \rightarrow 3\,CuO + H_2O + 2\,NO\uparrow$$
$$3\,CuO + 6\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$
$$\overline{3\,Cu + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow}$$

oder als Ionengleichung:

$$3\,Cu \rightarrow 3\,Cu^{2+} + 6\,e^-$$
$$2\,NO_3^- + 8\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O$$
$$3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow 2\,NO\uparrow + 3\,Cu^{2+} + 4\,H_2O\,.$$

Stickstoffmonoxid ist ein farbloses Gas, das sich mit Sauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid verbindet:

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2\uparrow;\quad Q = -27{,}1\ \text{kcal}.$$

Da die Bildung von Stickstoffdioxid exotherm verläuft, verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion bei Erhöhung der Temperatur nach links. Oberhalb 650 °C findet keine Oxydation des Stickstoffmonoxids mehr statt.
Bemerkung: Im Anschluß an diesen Versuch sind sofort die Versuche 274 bis 277 durchzuführen.

Verbrennungen in Stickstoffmonoxid **274**

Stickstoffmonoxidentwickler, Standzylinder, Verbrennungslöffel
Kerze, Schwefelblume, Holzkohle, Phosphor

Durchführung: Auf einem Verbrennungslöffel senkt man
a) eine brennende Kerze, c) glühende Holzkohle,
b) brennenden Schwefel, d) brennenden Phosphor
in Standzylinder ein, die vorher mit Stickstoffmonoxid gefüllt wurden.
Ergebnis:
a) und b) Die Flamme erlischt sofort (Unterschied gegenüber Distickstoffmonoxid),
c) lebhafte Verbrennung,
d) Verbrennung unter strahlender Lichterscheinung.
Erläuterung: Schwächere Reduktionsmittel (z. B. Schwefel) verbrennen in Stickstoffmonoxid nicht. Von starken Reduktionsmitteln wird Stickstoffmonoxid zu Stickstoff reduziert:

$$2\,NO + C \rightarrow CO_2 + N_2\,,$$
$$10\,NO + 4\,P \rightarrow 2\,P_2O_5 + 5\,N_2\,.$$

Wechselwirkung zwischen Stickstoffmonoxid, Luftsauerstoff und Wasser **275**

Stickstoffmonoxidentwickler, Standzylinder, Filtrierpapierstreifen
Lackmuslösung, Kalilauge

Durchführung: Man tränkt einen langen, mehrfach zusammengefalteten Filtrierpapierstreifen mit Lackmuslösung, der man einige Tropfen Kalilauge zugesetzt hat. Den noch feuchten Streifen taucht man rasch in einen mit Stickstoffmonoxid gefüllten Standzylinder ein.
Ergebnis: An der Zylinderöffnung treten dicke, rote Dämpfe auf, während das Gas im unteren Teile des Zylinders noch farblos bleibt. Der Lackmusstreifen wird durch die rotbraunen Dämpfe intensiv rot gefärbt, durch das farblose Stickstoffmonoxid hingegen nicht. Allmählich dringen die rotbraunen Dämpfe immer mehr nach unten, wobei sich gleichzeitig die Rötung des Lackmusstreifens in der gleichen Richtung fortsetzt.

Erläuterung: $2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2\uparrow$.

Während sich Stickstoffmonoxid in Wasser kaum löst und gegen Lackmus indifferent ist, bildet Stickstoffdioxid mit Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure, die Lackmus rot färben.

276 Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff

Standzylinder, pneumatische Wanne, Sauerstoffentwickler, Stickstoffmonoxidentwickler, Stativmaterial

Durchführung: In einer pneumatischen Wanne wird ein Standzylinder mit Stickstoffmonoxid gefüllt, worauf man geringe Mengen Sauerstoff einleitet. Dann wird der Zylinder vorsichtig hin- und herbewegt, bis das entstehende braune Stickstoffdioxid absorbiert ist. Das Einleiten von Sauerstoff wird so lange wiederholt, bis ein großer Teil des Zylinders mit Wasser gefüllt ist. Man verschließt den Zylinder unter Wasser mit einer Glasplatte, nimmt ihn aus der Wanne und prüft das im Zylinder befindliche Wasser mit blauem Lackmuspapier.
Ergebnis: Das Lackmuspapier wird gerötet.
Erläuterung: Stickstoffmonoxid verbindet sich mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, das sich in Wasser unter Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure löst.

277 Absorption von Stickstoffmonoxid durch Eisen(II)-sulfatlösung

Stickstoffmonoxidentwickler, Becherglas, Standzylinder, Stehkolben, pneumatische Wanne, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Eisen(II)-sulfatlösung

Durchführung: In einem mäßigen Strom leitet man Stickstoffmonoxid in Eisen(II)-sulfatlösung bis zur Sättigung ein.
Ergebnis: Die grüne Lösung färbt sich braunschwarz durch Bildung von Nitrosyleisen(II)-sulfat $[Fe(NO)]SO_4$.
Weiterführung: Man gießt die Lösung in einen Stehkolben, der mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird, in dem ein Gasableitungsrohr steckt. Der Kolben wird mit kleiner Flamme erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wird pneumatisch in einem Zylinder aufgefangen.
Ergebnis: Es entsteht ein farbloses Gas.
Weiterführung: Man öffnet den Zylinder mit dem aufgefangenen Gas.
Ergebnis: An der sofortigen Braunfärbung erkennt man das Gas als Stickstoffmonoxid.
Erläuterung: Das aus Salpetersäure und Kupfer dargestellte Stickstoffmonoxid (Versuch 273) enthält meist Distickstoffmonoxid. Um diese Verunreinigung zu verringern, darf die Salpetersäure nicht zu konzentriert sein (Dichte 1,2) und soll möglichst nicht erwärmt werden. Die Entwicklung von Distickstoffmonoxid setzt dann langsamer ein. Um reines Stickstoffmonoxid zu erhalten, leitet man das entstehende Gas in eine konzentrierte, kalte Eisen(II)-sulfatlösung. Durch Erwärmen der braunen Lösung treibt man das Stickstoffmonoxid bei Bedarf wieder aus. Durch Eisen(II)-sulfat wird gleichzeitig auch überschüssiges Stickstoffmonoxid bei Versuch 273 absorbiert.

Zweifach tubulierter Rundkolben (1000 oder 1500 ml), 2 Waschflaschen, Reagenzgläser, Glasrohr, 2 Korkstopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner, 2 Stricknadeln mit Klemmen, großer Funkeninduktor, doppelt durchbohrter Gummistopfen
Blaues Lackmuspapier, Indigolösung, Kaliumjodidstärkelösung, Natriumkarbonat, Natriumäthanat, Schwefelsäure (verd.), Schwefelsäure (konz.), Harnstoff, Eisen(II)-sulfat

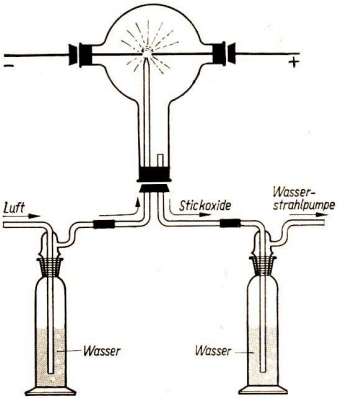


Abb. 100 Synthese des Stickstoffmonoxids im Lichtbogen

Vorbereitende Arbeiten: Ein zweifach tubulierter Rundkolben (1000 oder 1500 ml) wird mit dem Hals nach unten an einem Stativ befestigt. Die seitlichen Tubulierungen werden mit Korkstopfen verschlossen, durch die je eine Stricknadel (oder Kupferdraht) gebohrt ist. Die Stricknadeln müssen so weit in den Kolben reichen, daß sie sich beinahe berühren. Sie werden durch Klemmen mit gut isolierten Drähten verbunden, die zu einem großen Funkeninduktor führen. Der Hals des Kolbens wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den zwei Glasrohre führen. Das eine von ihnen ist zu einer Spitze von etwa 1 mm lichter Weite verengt, die unmittelbar an die Funkenstrecke heranreicht und genau in deren Mitte steht. Beide Rohre werden mit Waschflaschen verbunden, die mit Wasser beschickt sind (Abb. 100).

Durchführung: Man schaltet den Strom ein und saugt mit der Wasserstrahlpumpe Luft durch die Apparatur.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit bilden sich in dem Kolben braune Gase.
Erläuterung:

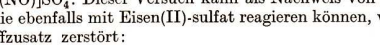
$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO\uparrow; \qquad Q = +42{,}1\ \text{kcal},$$

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2\uparrow; \qquad Q = -27{,}1\ \text{kcal},$$

$$2\,NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2.$$

Weiterführung: Mit dem in der rechten Waschflasche befindlichen Wasser führt man in Reagenzgläsern folgende Reaktionen durch:
a) Man taucht einen Streifen blaues Lackmuspapier in das Wasser.
b) Man versetzt es mit etwas Indigolösung und erwärmt.
c) Man löst etwas Natriumäthanat und versetzt mit Kaliumjodidstärkelösung.
d) Man neutralisiert mit festem Natriumkarbonat (mit Lackmuspapierstreifen!), erwärmt schwach, um Kohlendioxid auszutreiben, und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Dann gibt man festen Harnstoff

hinzu und erhitzt, bis kein Nitrit mehr mit Kaliumjodidstärkelösung nachzuweisen ist. Nach dem Abkühlen versetzt man mit frisch bereiteter Eisen(II)-sulfatlösung und unterschichtet vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure.
Ergebnis:
a) Das Lackmuspapier wird durch entstandene salpetrige Säure und Salpetersäure gerötet.
b) Die blaue Lösung nimmt gelblichrote Färbung an, da Indigo in der Wärme durch Salpetersäure zu Isatin oxydiert wird.
c) Die Lösung färbt sich blau. Nitritionen scheiden aus angesäuerter Kaliumjodidstärkelösung Jod aus (Unterschied gegenüber Nitrationen!):

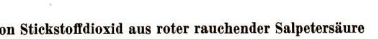


$$2\,J^- + 2\,H^+ + 2\,HNO_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NO\uparrow + J_2\downarrow.$$

Das Jod bewirkt die Blaufärbung der Stärkelösung. Die Reaktion kann als Nitritnachweis dienen.
d) Es entsteht ein dunkler Ring an der Berührungszone beider Schichten:

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 \rightarrow 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow.$$

Das Stickstoffmonoxid bildet mit noch unzersetztem Eisen(II)-sulfat einen dunklen Ring von $[Fe(NO)]SO_4$. Dieser Versuch kann als Nachweis von Nitrationen dienen. Nitritionen, die ebenfalls mit Eisen(II)-sulfat reagieren können, wurden zuvor durch den Harnstoffzusatz zerstört:



$$CO(NH_2)_2 + 2\,NO_2^- + 2\,H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + 3\,H_2O + 2\,N_2\uparrow.$$

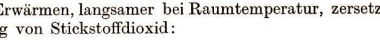
! *Gefahrenhinweis:* Vorsicht beim Arbeiten mit Hochspannung!

279 Stickstoffdioxid

Entwicklung von Stickstoffdioxid aus roter rauchender Salpetersäure

Stehkolben, Gasableitungsrohr, durchbohrter Stopfen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, Brenner
Rote rauchende Salpetersäure

Durchführung: Rote rauchende Salpetersäure wird in einem Standkolben, der durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen ist, schwach erwärmt.
Ergebnis: Es entwickelt sich Stickstoffdioxid.
Erläuterung: Rote rauchende Salpetersäure entsteht aus der wasserfreien Salpetersäure. Beim Erwärmen, langsamer bei Raumtemperatur, zersetzt sich Salpetersäure unter Bildung von Stickstoffdioxid:



$$2\,HNO_3 \rightarrow H_2O + 2\,NO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2\uparrow.$$

Das Stickstoffdioxid bleibt in der Kälte in der Salpetersäure gelöst und färbt sie allmählich rot. Beim Öffnen der Flasche bilden sich dann rotbraune Dämpfe.

Gefahrenhinweis: Vorsicht bei der Arbeit mit roter rauchender Salpetersäure! Die durch die Zersetzung entstehenden nitrosen Gase sind stark giftig. Gelangt rote rauchende Salpetersäure auf die Haut, so entstehen schmerzhafte, schwer heilende Wunden.

Darstellung von Stickstoffdioxid durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Kupferspäne **280**

Destillierkolben (150 ml), Tropftrichter, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner, Asbestdrahtnetz
Kupferspäne, Salpetersäure (konz.)

Durchführung: Man füllt in einen kleinen Destillierkolben Kupferspäne, läßt aus einem Tropftrichter konzentrierte Salpetersäure zutropfen und erwärmt.
Ergebnis: Es entsteht Stickstoffdioxid.

Reaktion des Stickstoffdioxids mit Wasser **281**

Standzylinder, pneumatische Wanne, weites Reagenzglas, Gasableitungsrohr, Deckplatte, durchbohrter Gummistopfen (mit Zinnfolie umwickelt), Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner
Rote rauchende Salpetersäure

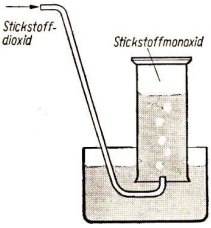


Abb. 101 Reaktion von Stickstoffdioxid mit Wasser

Durchführung: Ein weites Reagenzglas wird mit etwas roter rauchender Salpetersäure gefüllt. Man verschließt es durch einen mit Zinnfolie umwickelten durchbohrten Stopfen mit Gasableitungsrohr. Dann entwickelt man durch vorsichtiges Erhitzen Stickstoffdioxid. Nachdem die Luft aus dem Reagenzglas verdrängt ist, wird das Gas pneumatisch in einem Standzylinder aufgefangen (Abb. 101).
Ergebnis: Das Stickstoffdioxid wird teils absorbiert, teils geht es in farbloses, wasserunlösliches Stickstoffmonoxid über, das sich im Standzylinder sammelt.
Man identifiziert das Stickstoffmonoxid, indem man den Standzylinder mit einer Glasplatte verschließt, aus der pneumatischen Wanne herausnimmt und durch kurzes Abheben der Glasplatte etwas Luft eindringen läßt. Dabei entsteht braunes Stickstoffdioxid.

Erläuterung: Beim Einleiten von Stickstoffdioxid in Wasser disproportioniert das Stickstoffdioxid:

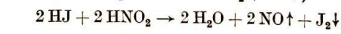
$$4\,NO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,HNO_3 + 2\,HNO_2,$$
$$2\,HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$
$$N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2.$$

Durch Oxydation des Stickstoffmonoxids ist es schließlich möglich, sämtliches Stickstoffdioxid in Salpetersäure zu überführen.

282 Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure

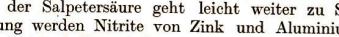
Reagenzgläser
Salpetersäure (verd.), Kaliumjodidlösung, Zink (granuliert), Stärke

Durchführung: Man füllt 2 Reagenzgläser je zur Hälfte mit verdünnter Salpetersäure und gibt etwas verdünnte Kaliumjodidlösung hinzu. In das eine Reagenzglas wirft man außerdem einige Zinkkörnchen.
Ergebnis: In dem Reagenzglas mit Zinkzusatz zeigt sich Braunfärbung, die auf Stärkezusatz nach Blau umschlägt.
Erläuterung: Die salpetrige Säure entsteht durch Reduktion der Salpetersäure in wäßriger Lösung, beispielsweise durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Salpetersäure:

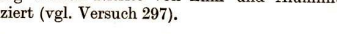


$$3\,HNO_3 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O + HNO_2.$$

Die salpetrige Säure reagiert mit Kaliumjodid:



$$HNO_2 + KJ \rightarrow KNO_2 + HJ\uparrow,$$



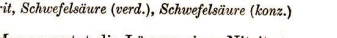
$$2\,HJ + 2\,HNO_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NO\uparrow + J_2\downarrow.$$

Das ausgeschiedene braune Jod bildet mit der zugesetzten Stärke blaue Jodstärke.
Die Reduktion der Salpetersäure geht leicht weiter zu Stickstoffmonoxid. In alkalischer Lösung werden Nitrite von Zink und Aluminium beim Erhitzen zu Ammoniak reduziert (vgl. Versuch 297).

283 Reaktion von Nitritlösungen mit Säure

2 weite Reagenzgläser
Natriumnitrit, Schwefelsäure (verd.), Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man versetzt die Lösung eines Nitrits
a) mit konzentrierter,
b) mit verdünnter Schwefelsäure.
Ergebnis: Nitrite zerfallen bei Säurezusatz:



$$2\,HNO_2 \rightarrow H_2O + N_2O_3; \quad N_2O_3 \rightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow.$$

a) Auf Zusatz konzentrierter Schwefelsäure wird ein Gemisch von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid freigesetzt.
b) Beim Versetzen mit verdünnter Säure wird das entstehende Stickstoffdioxid sofort durch den Wasserüberschuß zu Salpetersäure gelöst, und nur das Stickstoffmonoxid wird frei; dieses geht an der Luft ebenfalls in Stickstoffdioxid über.

284 Salpetrige Säure als Reduktionsmittel

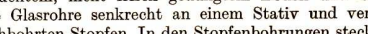
Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Kaliumnitritlösung, Kaliumpermanganatlösung, Schwefelsäure (verd.)

Durchführung: Kaliumpermanganatlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und zu Kaliumnitritlösung getropft.
Ergebnis: Nitritionen wirken auf starke Oxydationsmittel reduzierend.

Salpetrige Säure als Oxydationsmittel 285

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell
Kaliumnitritlösung, Kaliumjodidlösung

Durchführung: Man versetzt Kaliumjodidlösung mit Kaliumnitritlösung und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an.
Ergebnis: Jodionen werden durch Nitritionen oxydiert.



$$2\,HNO_2 + 2\,HJ \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NO\uparrow + J_2\downarrow.$$

Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien 286

2 Glasrohre, 2 Tropftrichter, 2 Bechergläser oder Erlenmeyerkolben, 2 eingekerbte durchbohrte Gummistopfen, Stativmaterial
Regenwasser, Ammoniaklösung, Eisen(II)-sulfat, Schwefelsäure (verd.)

Vorbereitende Arbeiten: Zwei Glasrohre von je 30 cm Länge werden abwechselnd mit Schichten von feuchtem, nicht frisch gedüngtem Boden und Glaswolle gefüllt. Man befestigt die Glasrohre senkrecht an einem Stativ und verschließt sie mit eingekerbten durchbohrten Stopfen. In den Stopfenbohrungen stecken je ein Tropftrichter. Unter die Glasrohre werden Erlenmeyerkolben gestellt (Abb. 102).
Durchführung: Man füllt beide Tropftrichter mit je 50 ml abgestandenem Regenwasser und setzt dem rechten Tropftrichter 1 ml 2%ige Ammoniaklösung zu. Nun läßt man die Flüssigkeiten sehr langsam zutropfen, so daß die Tropftrichter erst nach etwa 3 Stunden entleert sind und ein großer Teil der Lösungen von den Bodenproben aufgesogen wird.
Man spült nach einem Tag mit etwa 100 ml destilliertem Wasser durch, säuert die Lösungen in den Bechergläsern mit verdünnter Schwefelsäure an und setzt eine frisch bereitete Eisen(II)-sulfatlösung zu.
Ergebnis: Nur in der Lösung, der zuvor Ammoniaklösung zugesetzt wurde, ist eine deutliche Braunfärbung zu erkennen.
Erläuterung: Die nitrifizierenden Bakterien im Boden führen Ammoniak in Nitrit über.

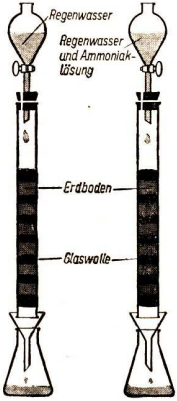


Abb. 102
Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien

Darstellung der Salpetersäure

287 Darstellung der Salpetersäure aus Kaliumnitrat und Schwefelsäure

Tubulierte Retorte, Rundkolben, Glasrohr, Reibschale, Pistill, Stativmaterial, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Brenner, Wasserbehälter, Wasserkühlung
Schwefelsäure (konz.), Kaliumnitrat

Durchführung: In eine tubulierte Retorte füllt man zunächst 20 ml konzentrierte Schwefelsäure, gibt dann durch den Tubus 36 g fein zerriebenes, reines, gut vorgetrocknetes Kaliumnitrat hinzu und verschließt mit dem eingeschliffenen Glasstopfen. Dann schiebt man über den Hals der Retorte einen Rundkolben und kühlt diesen durch fließendes Wasser (Abb. 103). Nun erhitzt man das Gemisch in der Retorte vorsichtig über einem Asbestdrahtnetz.

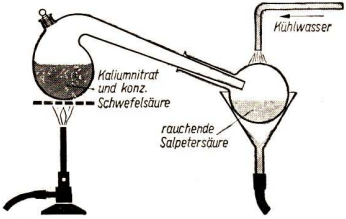


Abb. 103 Darstellung von Salpetersäure aus Kaliumnitrat und Schwefelsäure

Ergebnis: In der gekühlten Vorlage sammelt sich konzentrierte Salpetersäure.

Erläuterung: Salpetersäure siedet bei 86 °C. Sie sammelt sich in der Vorlage als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Sobald in der Retorte braune Dämpfe auftreten, muß die Destillation unterbrochen werden.

Die Bildung der Salpetersäure erfolgt in 2 Phasen:

a) $$KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HNO_3$$

b) $$KNO_3 + KHSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + HNO_3.$$

Der Vorgang b erfordert ziemlich hohe Temperaturen, bei denen sich die gebildete Salpetersäure teilweise in Stickstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff zersetzt:

$$4\,HNO_3 \rightarrow 2\,H_2O + 4\,NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Stickstoffdioxid löst sich in der Salpetersäure und verursacht die Gelbfärbung.

Bemerkung: Im Laboratorium läßt man nur die erste Phase der Reaktion ablaufen. Dabei wird nach der Gleichung a auf ein Mol Schwefelsäure nur ein Mol Salpeter verbraucht.

Nach beendeter Destillation gießt man unter dem Abzug den Inhalt der Retorte noch warm in einen großen mit Wasser gefüllten Behälter; das Reaktionsprodukt bildet an der Luft Nebel.

! *Gefahrenhinweis:* Vorsicht beim Experimentieren mit konzentrierter Salpetersäure! Diese ruft auf der Haut eine intensive, tagelang anhaltende Gelbfärbung hervor!

Sauerstoffentwickler, Verbrennungsrohr (Länge 300 mm, lichte Weite 10 mm), Reagenzglas mit Seitenrohr, Erlenmeyerkolben, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner
Ammoniaklösung, Platinasbest, Natronkalk, Glaswolle

Vorbereitende Arbeiten: Ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr wird mit etwas konzentrierter Ammoniaklösung gefüllt und mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen Bohrung ein Gaseinleitungsrohr aufnimmt. Das Gaseinleitungsrohr wird mit etwas Propantriol befeuchtet, damit es sich in der Stopfenbohrung leicht bewegen läßt. Es taucht zunächst 0,5 bis 1 cm in die Lösung ein. Nun verbindet man es mit einem Sauerstoffentwickler. Das seitliche Ansatzrohr des Reagenzglases wird mit einem Verbrennungsrohr verbunden, das eine 15 cm lange Schicht Natronkalk und eine 1,5 cm lange Schicht Platinasbest enthält. Sämtliche Hohlräume des Rohres werden mit Glaswolle ausgefüllt, da Ammoniak mit Sauerstoff explosive Gemische bilden kann. An das Verbrennungsrohr schließt sich ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr an, das in einen offenen Erlenmeyerkolben hineinragt (Abb. 104).

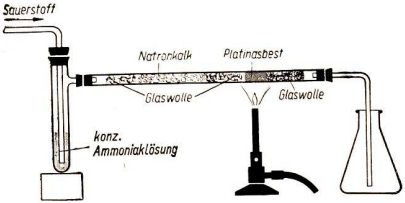


Abb. 104 Katalytische Oxydation von Ammoniak

Durchführung: Man leitet einen langsamen Sauerstoffstrom durch die Apparatur (etwa 15 Blasen in 10 s) und erhitzt den Katalysator auf Rotglut. Treten in der Vorlage weiße Nebel auf, so zieht man das Sauerstoffröhrchen fast ganz aus der Ammoniaklösung heraus und verstärkt den Sauerstoffstrom. Sobald der Katalysator aufglüht, kann man den Brenner entfernen.
Ergebnis: Unter Aufglühen des Katalysators setzt eine Reaktion ein. Im Kolben sammeln sich rotbraune Gase, im gebogenen Glasrohr kondensieren sich größere Mengen Wasser.
Erläuterung: Aus dem Versuch folgt
a) daß Ammoniak katalytisch durch Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid oxydiert wird, das mit weiterem Sauerstoff Stickstoffdioxid bildet,
b) daß bei dieser Reaktion Wasser entsteht und
c) daß es sich um eine exotherme Reaktion handelt:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \xrightarrow{\text{Katalysator}} 4\,NO\uparrow + 6\,H_2O\,; \quad Q = -\,279\,\text{kcal}.$$

Weiterführung: Man spült den Erlenmeyerkolben mit Wasser aus, prüft die Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier und prüft auf Nitrationen (Versuch 291).
Ergebnis: Es ist Salpetersäure entstanden.

Gefahrenhinweis: Man fülle die Hohlräume des Verbrennungsrohres nicht mit Metallwolle aus, die ebenfalls katalytisch wirkt und explosive Reaktionen begünstigt.
Bemerkung: Ist kein Platinasbest vorhanden, so kann man auf folgende Weise einen wirksamen Katalysator bereiten:
Man löst 23,5 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, 1 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ und 1,6 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in etwa 50 ml Wasser, das zur Vermeidung einer Hydrolyse des Wismut(III)-nitrats mit Salpetersäure angesäuert wird. Dazu gibt man etwa 10 g gekörnten Bimsstein und dampft dieses Gemisch unter öfterem Rühren bis zur Trockne ein. Die trockene Substanz füllt man in ein Glührohr, leitet Luft hindurch und glüht so lange, bis keine Stickoxide mehr entweichen. Damit ist der Katalysator gebrauchsfertig. Ist kein Eisen(III)-nitrat vorhanden, so verwendet man unverwittertes Eisen(III)-sulfat.

Eigenschaften und Nachweis der Salpetersäure

289 Entfärbung von Indigolösung durch Salpetersäure

Reagenzglas, Brenner
Indigolösung, Salpetersäure

Durchführung: In einem Reagenzglas wird Wasser mit einigen Tropfen Indigolösung versetzt. (Da Indigo sehr kräftig färbt, nehme man möglichst geringe Mengen!) Zu der gefärbten Lösung gibt man Salpetersäure.
Ergebnis: Die Blaufärbung verschwindet sofort oder (bei größerer Indigokonzentration) bei schwachem Erwärmen.

290 Reaktion der Salpetersäure mit Eiweißkörpern

Reagenzglas
Weiße Federn, weiße Wollfäden, weiße Baumwollfäden, Salpetersäure (konz.), Natronlauge (verd.)

Durchführung: In ein mit konzentrierter Salpetersäure gefülltes Reagenzglas taucht man
a) eine weiße Feder, b) weiße Wollfäden, c) weiße Baumwollfäden.
Ergebnis: Die Feder und die Wolle werden intensiv gelb gefärbt, die Baumwollfäden hingegen nicht.
Erläuterung: Salpetersäure färbt Eiweißkörper intensiv gelb (Xanthoproteinreaktion).
Bemerkung: Vorsicht! Bei unvorsichtigem Arbeiten mit konzentrierter Salpetersäure färben sich auch die Haut und die Fingernägel gelb.
Weiterführung: Man spült die gelbgefärbten Federn und Wollfäden kräftig unter der Wasserleitung ab.
Ergebnis: Die Gelbfärbung bleibt bestehen. Gelbe Säureflecke auf der Haut lassen sich ebenfalls nicht durch Waschen entfernen.
Weiterführung: Man taucht die gelbgefärbten Federn und Wollfäden in verdünnte Natronlauge.
Ergebnis: Sie werden rotbraun bis orangerot gefärbt.

Reagenzglas, Pipette
Nitratlösung, Schwefelsäure (verd.), Eisen(II)-sulfat, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Die mit verdünnter Schwefelsäure etwas angesäuerte Untersuchungsflüssigkeit wird in einem Reagenzglas mit frisch bereiteter kaltgesättigter Lösung von Eisen(II)-sulfat versetzt, geschüttelt und mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet; man läßt diese aus einer Pipette an der Wand des geneigten Reagenzglases herabfließen (Abb. 105). Beide Flüssigkeiten dürfen sich hierbei nicht mischen.

Abb. 105 Nachweis von Nitrationen mit Eisen(II)-sulfat

Abb. 106 Ringbildung beim Nachweis von Nitrationen mit Eisen(II)-sulfat

Ergebnis: An der Berührungsfläche entsteht ein violettbrauner bis rotbrauner Ring (Abb. 106).

Erläuterung: Eisen(II)-sulfat reduziert Salpetersäure in stark schwefelsaurer Lösung zu Stickstoffmonoxid, das nun im überschüssigen Eisen(II)-sulfat zu einer violettbraunen komplexen Verbindung von Nitrosyleisen(II)-sulfat $[Fe(NO)]SO_4$ zugelagert wird:

$$2\,HNO_3 + 6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,NO + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O$$
$$2\,NO + 2\,FeSO_4 \rightarrow \underset{\text{violettbraun}}{2\,[Fe(NO)]SO_4}.$$

Bei Vorhandensein von Nitrationen tritt der Ring an der Berührungsstelle beider Schichten auf; er ist auch noch sichtbar, wenn der Nitratgehalt der Lösung sehr klein ist. Durch die bei der Reaktion entstehende Wärme verblaßt die Farbe sehr schnell:

$$[Fe(NO)]SO_4 \xrightarrow[\text{in der Wärme}]{\text{Zerfall}} FeSO_4 + NO\uparrow.$$

Bemerkung: Der Nachweis wird durch Bromid-, Bromat-, Jodid- und Jodationen gestört.

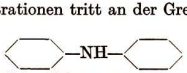
Reaktion von Nitrationen mit Diphenylaminschwefelsäure 292

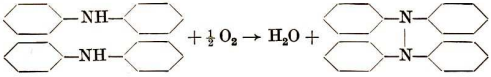
Reagenzglas
Diphenylamin, Nitratlösung, Schwefelsäure (konz.), Schwefelsäure (verd.)

Vorbereitende Arbeiten. Herstellung einer Lösung von Diphenylaminschwefelsäure: 0,5 g Diphenylamin werden in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure und 20 ml Wasser gelöst.

Durchführung: Diphenylaminschwefelsäure wird im Reagenzglas mit der schwach schwefelsauren Untersuchungsflüssigkeit überschichtet.

Ergebnis: Beim Vorhandensein von Nitrationen tritt an der Grenzfläche eine Blaufärbung auf.

Erläuterung: Aus dem Diphenylamin  bildet sich Tetraphenylhydrazin, das von konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst wird.



$$2\,(C_6H_5)_2NH + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O + (C_6H_5)_4N_2.$$

Tetraphenylhydrazin

Die Reaktion ist sehr empfindlich, aber nicht spezifisch für Salpetersäure, da sie auch durch andere Oxydationsmittel hervorgerufen wird, so vor allem durch salpetrige Säure, Chlorsäure, Selensäure, Eisen(III)-salze und Vanadate.

293 **Oxydation von Holzkohle und Schwefel durch rauchende Salpetersäure**

Reagenzgläser, Trichter, Tiegelzange, Brenner, Stativmaterial, Filter, Schutzbrille
Rauchende Salpetersäure, Holzkohle, Schwefelblume, Salzsäure (verd.), Bariumchloridlösung

Durchführung a: Man spannt ein Reagenzglas schräg an ein Stativ. Unter dem Abzug erhitzt man in dem Glas 2 bis 3 ml rauchende Salpetersäure unter ständigem Schütteln. Inzwischen faßt man ein Stückchen Holzkohle mit der Tiegelzange, bringt es in einer Flamme zum Glühen und wirft es in die heiße Säure.

Ergebnis: Die Holzkohle verbrennt unter lebhaftem Glühen; es entwickelt sich braunes Stickstoffdioxid.

Erläuterung:

$$4\,HNO_3 + 3\,C \rightarrow 2\,H_2O + 3\,CO_2\uparrow + 4\,NO\uparrow,$$
$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2\uparrow.$$

Durchführung b: In einem zweiten Reagenzglas wird Schwefelblume mit rauchender Salpetersäure übergossen.

Ergebnis: Der Schwefel wird unter Bildung rotbrauner Gase zu Schwefelsäure oxydiert.

Erläuterung:

$$2\,HNO_3 + S \rightarrow H_2SO_4 + 2\,NO\uparrow,$$
$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2\uparrow.$$

Weiterführung (Nachweis der gebildeten Schwefelsäure): Man filtriert ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und setzt Bariumchloridlösung zu. Es fällt ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat aus:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2\,HCl.$$

Bemerkung: Man kann für den Versuch die ersten Anteile der bei Versuch 287 gewonnenen Säure verwenden.

Beim Fehlen eines Abzuges benutze man die bei Versuch 143 beschriebene Absaugvorrichtung.

Gefahrenhinweis: Beim Einbringen der Substanzen darf die Öffnung des Reagenzglases nicht auf die Versuchsperson oder umstehende Personen gerichtet sein! Man setze eine Schutzbrille auf!

Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Salpetersäure 294

Schwefelwasserstoffentwickler, Standzylinder, Reagenzglas, Deckplatte, Brenner
Rauchende Salpetersäure

Durchführung: Ein kleiner, trockener (!) Standzylinder wird mit Schwefelwasserstoff gefüllt und mit einer geschliffenen Glasplatte bedeckt. Nun erwärmt man einige Milliliter rauchende Salpetersäure, stellt den Zylinder unter den Abzug, zieht die Glasplatte vom Zylinder ab und gießt die erwärmte Salpetersäure hinein.
Ergebnis: Der Schwefelwasserstoff entzündet sich. Es entweichen rote Dämpfe. Die Innenwand des Zylinders beschlägt mit ausgeschiedenem Schwefel.
Erläuterung:

$$H_2S + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NO_2\uparrow + S\downarrow.$$

Bemerkung: Die Schwefelabscheidungen müssen durch Ausbürsten und Ausspülen sofort entfernt werden, da sie nach dem Antrocknen sehr fest haften.
Gefahrenhinweis: Beim Eingießen der heißen Säure schließe man das Abzugsfenster, um sich vor Säurespritzern zu schützen! Man schütze Hände und Augen!

Oxydation von Phosphor durch konzentrierte Salpetersäure 295

Wasserbad, Brenner, Erlenmeyerkolben (500 ml)
Salpetersäure (Dichte 1,21 bis 1,24 g · cm⁻³), roter Phosphor

Durchführung: In einen Erlenmeyerkolben bringt man 20 ml Salpetersäure (Dichte 1,21 bis 1,24 $g \cdot cm^{-3}$). Die Dichte muß geprüft werden; die Säure darf nicht konzentrierter sein! Dann gibt man 1 g roten Phosphor hinzu und erwärmt die Mischung gelinde auf dem Wasserbad unter dem Abzug.
Ergebnis: Es entwickeln sich braune Dämpfe.
Erläuterung: Der Phosphor wird zu Phosphorsäure oxydiert:

$$3\,P + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 3\,H_3PO_4 + 5\,NO\uparrow.$$

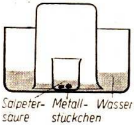
Durch Erhitzen bis auf 180 °C entsteht aus der Lösung sirupartige Phosphorsäure. Die entstandene Phosphorsäure kann mit Magnesiamixtur (vgl. Versuch 319) oder Ammoniummolybdatlösung (vgl. Versuch 320) nachgewiesen werden.

Salpetersäure und Metalle 296

Kleine Bechergläser, große Bechergläser, Kristallisierschalen, Schutzhandschuhe
Salpetersäure (konz.), Salpetersäure (verd.), verschiedene Metalle (vgl. Tabelle)

Durchführung: Man gibt einige Metalle (vgl. Tabelle) in kleine Bechergläser (flache Form) und stellt diese in größere Kristallisierschalen, die 1 cm hoch mit Wasser gefüllt sind. Jedes Metall wird a) mit verdünnter Salpetersäure (ein Raumteil konzentrierte Salpetersäure [68%ig] verdünnt mit zwei Raumteilen Wasser) und b) mit konzentrierter Salpetersäure (68%ig) versetzt. Dann stülpt man große

Abb. 107 Reaktion von Salpetersäure mit Metallen



Bechergläser darüber, die in das Wasser der Kristallisierschalen tauchen und den Reaktionsraum abschließen (Abb. 107).
Ergebnis: Man erhält je nach der Konzentration der Säure und dem verwendeten Metall folgende Ergebnisse:

Metall	Einwirkung verdünnter Salpetersäure	Einwirkung konzentrierter Salpetersäure
a) Zink (granuliert)	*Ergebnis:* Heftige Gasentwicklung *Erläuterung:* Aus Zink und stark verdünnter Salpetersäure bilden sich Zinknitrat und Wasserstoff: $Zn + 2HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2H\uparrow$.	*Ergebnis:* Äußerst heftige Reaktion. Unter Aufschäumen der Flüssigkeit entweichen blaßrot gefärbte Dämpfe. *Erläuterung:* $2HNO_3 + Zn \rightarrow ZnO + 2NO_2\uparrow + H_2O$, $ZnO + 2HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O$.
b) Eisen (zerschnittener Eisendraht)	*Ergebnis:* Unter lebhaftem Aufbrausen entwickeln sich dunkelrot gefärbte Dämpfe.	*Ergebnis:* Es erfolgt keine Gasentwicklung. *Erläuterung:* Entgegen den Erwartungen greift konzentrierte Salpetersäure das Eisen nicht an. Diese Passivität des Eisens ist durch die Bildung einer äußerst dünnen zusammenhängenden Oxidhaut auf dem Eisen zu erklären, die in der Säure unlöslich ist und das darunterliegende Metall vor weiteren oxydativen Angriffen der Säure schützt.
c) Zinn (Stanniol)	*Ergebnis:* Zinn wird unter Stickstoffmonoxidentwicklung zu Zinn(II)-nitrat und Zinn(IV)-nitrat gelöst. *Erläuterung:* Ein Teil der Salpetersäure wird zu Stickstoffmonoxid reduziert: $3Sn + 8HNO_3 \rightarrow 3Sn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.	*Ergebnis:* Zunächst bleibt das Zinn kurze Zeit unverändert. Dann aber sinkt es unter heftiger Reaktion zu einem weißen Pulver (Metazinnsäure) zusammen, wobei rotgefärbte Dämpfe entweichen. *Erläuterung:* Zinn ist löslich in konzentrierter Salpetersäure. Das Metall wird jedoch zu unlöslicher Metazinnsäure H_2SnO_3 ($SnO_2 \cdot H_2O$) oxydiert: $Sn + 4HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3 + H_2O + 4NO_2\uparrow$.

Metall	Einwirkung verdünnter Salpetersäure	Einwirkung konzentrierter Salpetersäure
d) Kupfer	*Ergebnis:* Kupfer reduziert die verdünnte Salpetersäure zu Stickstoffmonoxid und wird selbst zu Kupfer(II)-nitrat gelöst. *Erläuterung:* $3\,Cu + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow$, $NO + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow NO_2\uparrow$.	*Ergebnis:* Neben Stickstoffdioxid entsteht Kupfer(II)-nitrat. *Erläuterung:* $Cu + 4\,HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2\uparrow$.

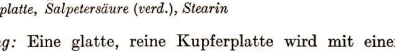
Metall	Einwirkung konzentrierter Salpetersäure
e) Blei	*Ergebnis:* Unter Gasentwicklung entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der man durch Eindampfen Blei(II)-nitrat als gut kristallisierendes Salz erhält. *Erläuterung:* $2\,HNO_3 + Pb \rightarrow PbO + 2\,NO_2\uparrow + H_2O$ $PbO + 2\,HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O$ $Pb + 4\,HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2\,NO_2\uparrow + 2\,H_2O$.
f) Silber	*Ergebnis:* Silber löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxiden. *Erläuterung:* $2\,Ag + 2\,HNO_3 \rightarrow Ag_2O + 2\,NO_2\uparrow + H_2O$ $Ag_2O + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,AgNO_3 + H_2O$ $2\,Ag + 4\,HNO_3 \rightarrow 2\,AgNO_3 + 2\,H_2O + 2\,NO_2\uparrow$.
g) Gold	*Ergebnis:* Gold wird weder in der Kälte noch in der Wärme von Salpetersäure gelöst. *Erläuterung:* Salpetersäure löst Silber, jedoch nicht Gold: Anwendung als Scheidewasser. Gold löst sich in Königswasser, einer Mischung von 3 Teilen konzentrierter Salzsäure und 1 Teil konzentrierter Salpetersäure. $HNO_3 + 3\,HCl \rightarrow NOCl + Cl_2\uparrow + 2\,H_2O$. Nitrosylchlorid Bei schwachem Erwärmen der Mischung wird Gold zu Goldchlorid gelöst.
h) Aluminium	*Ergebnis:* Aluminium ist in konzentrierter Salpetersäure unlöslich.

Gefahrenhinweis: Vorsicht vor Säurespritzern! Verwendet man die beschriebene Apparatur, so treten jedoch kaum Gefahren auf. Die großen Bechergläser entfernt man erst unter dem Abzug oder im Freien.

297 Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak

Reagenzglas, Trichter, Stativmaterial, Brenner
Salpetersäure (verd.), Natronlauge (verd.), Zinkstaub, rotes Lackmuspapier, Glaswolle

Durchführung: Man füllt einige Milliliter verdünnte Salpetersäure in ein Reagenzglas, das man senkrecht an einem Stativ befestigt. Dann gießt man durch einen Trichter Natronlauge (1 Raumteil 33%ige Natronlauge verdünnt mit 3 Raumteilen Wasser) im Überschuß in das Glas. Man setzt Zinkstaub zu und schiebt einen lockeren Glaswollepfropfen bis in das obere Drittel des Reagenzglases. Zuletzt legt man über die Mündung des Glases einen Streifen angefeuchtetes rotes Lackmuspapier und erhitzt sehr vorsichtig bis zum Sieden.
Ergebnis: Das Lackmuspapier wird blau gefärbt.
Erläuterung: Die Blaufärbung wird durch Ammoniakbildung hervorgerufen. Ammoniak ist das Reaktionsprodukt der alkalischen Reduktion von Salpetersäure:



$$HNO_3 + 4\,Zn + 4\,NaOH + 5\,H_2O \rightarrow 4\,Na[Zn(OH)_3] + NH_3\uparrow.$$

298 Ätzen einer Kupferplatte (Kupferstecherei)

Becherglas, Griffel, Brenner
Kupferplatte, Salpetersäure (verd.), Stearin

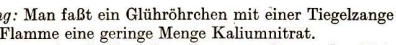
Durchführung: Eine glatte, reine Kupferplatte wird mit einer Schicht von geschmolzenem Stearin überzogen. In diesen Ätzgrund wird eine Zeichnung oder Inschrift mit einem Griffel eingraviert, wobei darauf zu achten ist, daß der Ätzgrund an den betreffenden Stellen vollständig entfernt wird. Dann ätzt man die Platte mit verdünnter Salpetersäure.
Ergebnis: Nach dem Abschmelzen des Ätzgrundes erscheint die Zeichnung vertieft in der Kupferplatte (Druckstock).

Nitrate

299 Nitrate enthalten Sauerstoff

Glühröhrchen, Reagenzgläser, Brenner, Tiegelzange
Kaliumnitrat, Holzspan, Schwefelsäure (verd.), Kaliumjodidlösung, Kaliumpermanganatlösung

Durchführung: Man faßt ein Glühröhrchen mit einer Tiegelzange und erhitzt in ihm mit starker Flamme eine geringe Menge Kaliumnitrat.
Ergebnis: Es entsteht ein Gas, das mit einem glimmenden Holzspan als Sauerstoff nachgewiesen werden kann.
Erläuterung: Das Kaliumnitrat wird unter Sauerstoffabspaltung zersetzt; hierbei wird nur ein Drittel des im Molekül enthaltenen Sauerstoffs abgegeben:



$$2\,KNO_3 \rightarrow 2\,KNO_2 + O_2\uparrow.$$

Weiterführung: Mit dem Rückstand werden die Nachweisreaktionen auf Nitrite

durchgeführt (vgl. Versuche 282 bis 286). Man führt zur Kontrolle einen Blindversuch mit Kaliumnitrat durch.

Salpeter als Oxydationsmittel 300

Schwerschmelzbare Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Brenner, Schutzbrille
Kaliumnitrat, Schwefel in Stücken, Holzkohle in Stücken, Antimonsulfid, Arsensulfid

Durchführung: Kaliumnitrat wird in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas erhitzt, wobei man das Glas etwas neigt. Dann wirft man

a) kleine Schwefelstückchen,
b) kleine Holzkohlestückchen,
c) Antimonsulfid,
d) Arsensulfid

auf die Schmelze.

Ergebnis:

a) Der Schwefel brennt unter intensiver Lichtentwicklung.

b) Die Kohle entzündet sich bei Berührung mit der Schmelze; sie wird oft emporgeschleudert und bleibt an der Reagenzglaswandung kleben. Nicht in das Reagenzglas hineinschauen! Die Kohle läßt man durch Beklopfen des Glases wieder auf die Schmelze herabfallen, auf der sie schließlich vollständig verbrennt.

c) und d) Die Sulfide verbrennen unter starker Lichterscheinung zu Oxiden.

Gefahrenhinweis: Man richte die Reagenzglasmündung nicht gegen Personen und schaue nicht in das Reagenzglas hinein. Meist bilden sich lange Stichflammen, und glühende Teilchen werden aus dem Glas geschleudert! Man setze eine Schutzbrille auf!

11. KAPITEL

Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut

Phosphor

Weißer und roter Phosphor

Alle Versuche mit Phosphor dürfen nur vom Lehrer durchgeführt werden!

1. Beim Umgang mit weißem Phosphor ist größte Vorsicht geboten! Im Gegensatz zum roten Phosphor, der weder löslich noch flüchtig ist, gehört der weiße Phosphor zu den starken Giften (letale Dosis 0,01 bis 0,1 g). Auch das Sperrwasser, in dem der Phosphor aufbewahrt wird, ist giftig!

2. Phosphordämpfe führen durch dauernde Einwirkung, auch schon kleiner Phosphormengen, zu umfangreichem Gewebezerfall, der vor allem am Unterkiefer auftritt. Daher müssen alle Versuche mit Phosphor unter dem Abzug oder unter Verwendung geeigneter Absaugvorrichtungen durchgeführt werden!

3. Weißer Phosphor ist feuergefährlich. Auch in kompakter Form ist er selbstentzündlich und lichtempfindlich. Er muß deshalb unter Wasser in braunen Glasflaschen mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt werden. Im Winter erfolgt die Aufbewahrung in frostfreien Räumen, wobei die Glasflaschen sicherheitshalber in Blechbüchsen gestellt werden. (Siehe auch Seite 10)
Brennender Phosphor verursacht auf der Haut schmerzhafte, bösartige Wunden. Auch bei Raumtemperatur darf weißer Phosphor nicht mit den Fingern berührt werden, da er sich durch Reibungswärme entzünden kann und schwer heilende Brandwunden erzeugt.

4. Phosphorbrandwunden werden im Gegensatz zu allen anderen Brandwunden sofort gründlich ausgewaschen, und zwar zunächst mit fließendem Wasser, später mit verdünnter Chlorkalklösung. Weiterhin wird empfohlen, die Wunden mit 1%iger Kupfersulfat(II)-lösung auszuwaschen und sie bis zur ärztlichen Hilfe mit häufig erneuerten Umschlägen der gleichen Lösung zu behandeln, da diese den Phosphor als Kupfer(II)-phosphid bindet (vgl. Versuch 309). Das Bluten der Wunden wird gefördert, damit der Blutstrom die Wunde von Phosphorresten reinigt und das Gift nicht tiefer in den Körper eindringen kann.

5. Phosphorstangen werden mit der Tiegelzange der Vorratsflasche entnommen und sofort in eine flache, mit Wasser gefüllte Schale gelegt. Man zerkleinert die Stangen, indem man sie mit der Tiegelzange festhält und mit dem Messer unter Wasser schneidet, da sonst Entzündungsgefahr besteht! Mit der Tiegelzange oder Pinzette trägt man die einzelnen Stücke in die Reaktionsgefäße ein. Der restliche Phosphor wird sofort in die Vorratsflasche zurückgegeben; die Flasche läßt man nie offen stehen. Wird trockener, weißer Phosphor gebraucht, so preßt man die

Stücke sehr schnell zwischen Filtrierpapier und verbrennt anschließend das verwendete Papier. Phosphorreste, die bei den Versuchen übrigbleiben, werden ebenfalls durch Verbrennen vernichtet.
6. Geräte, die mit Phosphor in Berührung standen, werden unter dem Abzug in einer Schale mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt, die den weißen Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert.
7. Brennender Phosphor wird durch Übergießen mit Wasser gelöscht. Bei Versuchen mit Phosphor soll stets ein mit Wasser gefüllter Löscheimer bereitstehen und ebenso eine mit Wasser gefüllte Schale oder Schüssel, in die man kleinere Geräte hineinwerfen kann.
8. Roter Phosphor ist hygroskopisch und zieht stets etwas Luftfeuchtigkeit an; er klumpt dabei zusammen. Hierdurch verzögern sich die Verbrennungserscheinungen; die verspritzenden, brennenden Phosphorklümpchen erzeugen Brandwunden an den Händen und Brandstellen in der Kleidung.
9. Dringend gewarnt wird vor dem
a) Schreiben mit Phosphorstangen an der Wandtafel (Unglücksfälle durch Abrutschen der Phosphorstange beim Schreiben!);
b) Zusammenreiben von rotem Phosphor mit Kaliumchlorat im Mörser (Brandwunden; schwer berechenbare Explosionen; Zertrümmerung des Mörsers; Splittergefahr!);
c) Verspritzen der Lösung von Phosphor in Kohlendisulfid. (Einrichtungsgegenstände oder Kleidungsstücke geraten durch Spritzer dieser Lösung sehr leicht in Brand!)

Darstellung von Phosphor[1] 301

Kugelrohr, Gummischlauchstück, 2 durchbohrte Gummistopfen (davon einer eingekerbt), 2 Kohlenelektroden, Zuleitungsdrähte, Stellwiderstand (10 Ω, 8 A)
Koks (gepulvert, getrocknet), Kieselgur (getrocknet), Apatit oder Knochenasche (getrocknet)

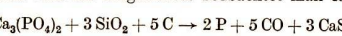
Vorbereitende Arbeiten: Die untere Öffnung eines senkrecht an einem Stativ befestigten Kugelrohres wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den eine 5 mm starke Kohlenelektrode bis in die Mitte der Kugel führt. Man füllt nun das Rohr entsprechend Abbildung 108 mit einem feinpulvrigen Gemisch aus 5 Masseteilen Knochenasche oder Apatit, 3 Teilen Koks und 3 Teilen Kieselgur. Dann verschließt man das Kugelrohr mit einem zweiten durchbohrten Stopfen, durch den ebenfalls eine 5 mm starke Kohlenelektrode bis in die Kugel führt, und der seitlich eingekerbt ist. Die Elektroden werden über einen Stellwiderstand mit dem Wechselstromnetz verbunden. Auf die obere Elektrode schiebt man vorher noch ein kurzes Gummischlauchstück.

Durchführung: Man schließt nun den Stromkreis bei zunächst voll eingeschaltetem Widerstand. Mit der oberen Kohle, die nur am darübergeschobenen Gummischlauch angefaßt werden darf, berührt man

Abb. 108 Darstellung von Phosphor

[1] Frank: Blätter für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht. 1923, Seite 84 und 1936, Seite 315.

die untere Elektrode, verringert allmählich den Widerstand und zieht die Kohlen etwa 1 mm auseinander, so daß ein Lichtbogen entsteht. Nun verdunkelt man den Raum.
Ergebnis: Im oberen Teil des Kugelrohres beobachtet man leuchtende Phosphordämpfe.

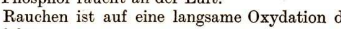


$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \rightarrow 2\,P + 5\,CO + 3\,CaSiO_3.$$

302 Phosphor raucht an der Luft

Tiegelzange, Filtrierpapier
Weißer Phosphor in Stangen

Durchführung: Man faßt eine Phosphorstange mit der Tiegelzange und hebt sie aus dem Sperrwasser. Ohne sie mit den Fingern zu berühren, trocknet man sie vorsichtig zwischen Filtrierpapier.
Ergebnis: Weißer Phosphor raucht an der Luft.
Erläuterung: Das Rauchen ist auf eine langsame Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zurückzuführen.



$$4\,P + 5\,O_2 \rightarrow 2\,P_2O_5.$$

Bemerkung: Nach Beendigung des Versuches wird das verwendete Filtrierpapier verbrannt.

303 Die Entzündungstemperatur des Phosphors

Blechstreifen (Länge 20 cm), Brenner, Dreifuß
Weißer Phosphor, roter Phosphor

Durchführung: Man gibt auf die beiden Enden eines etwa 20 cm langen Blechstreifens gleiche Mengen von rotem und weißem Phosphor und legt das Blech unter dem Abzug auf einen Dreifuß (Abb. 109). Die Mitte des Bleches wird mit kleiner Flamme erwärmt.
Ergebnis: Der weiße Phosphor entzündet sich sehr bald, der rote erst nach längerer Zeit.
Erläuterung: Weißer Phosphor ist reaktionsfähiger als roter. Die Entzündungstemperatur für weißen Phosphor beträgt 60 °C, für roten 260 °C. Beide Phosphorarten verbrennen, wobei sich weiße Rauchwolken von Phosphorpentoxid bilden.

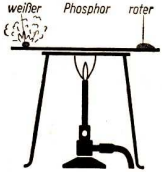


Abb. 109 Entzündungstemperatur des Phosphors

304 Löslichkeit des Phosphors

Reagenzgläser
Weißer Phosphor, roter Phosphor, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Benzol, Kohlendisulfid

Durchführung: Man prüft in Reagenzgläsern die Löslichkeit von weißem und rotem Phosphor in
a) Wasser,
b) Äthoxyäthan,
c) Benzol und
d) Kohlendisulfid

Ergebnis: Weißer Phosphor ist in Wasser unlöslich (Verwendung als Sperrflüssigkeit zum Abschluß des oxydierend wirkenden Sauerstoffes der Luft); er ist löslich in Äthoxyäthan, Benzol und Kohlendisulfid. Roter Phosphor ist unlöslich.
Erläuterung: Löslichkeit des weißen Phosphors in Masseprozenten:

in Kohlendisulfid	89,8 (10 °C),
in Benzol	3,1 (18 °C),
in Äthoxyäthan	1,2 (16 °C).

Selbstentzündung des weißen Phosphors 305

Reagenzglas, Filtrierpapier, Asbestpappe
Weißer Phosphor, Kohlendisulfid

Durchführung: Man löst weißen Phosphor in Kohlendisulfid und gießt die Lösung auf ein lose zusammengeknülltes Stück Filtrierpapier, das auf einer Asbestpappe oder auf einem Stein sich selbst überlassen wird.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit tritt Selbstentzündung des Phosphors ein; das Papier verbrennt.
Erläuterung: Der Kohlendisulfid verdunstet, und der Phosphor bleibt in feinster Verteilung auf dem Papier zurück. Infolge der großen Oberfläche wird eine intensive Berührung mit Sauerstoff der Luft herbeigeführt, wodurch die Oxydation lebhaft abläuft und zur Selbstentzündung des Phosphors führt.

Weißer Phosphor leuchtet 306

Eisenblech, Reagenzglas
Weißer Phosphor, Kohlendisulfid

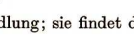
Durchführung: Eine Lösung von weißem Phosphor in Kohlendisulfid wird auf ein Eisenblech gegossen; dann wird das Zimmer verdunkelt.
Ergebnis: Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zeigt sich lebhaftes Leuchten (vgl. Versuch 301).
Erläuterung: Das Leuchten des weißen Phosphors im Dunkeln dient als Phosphornachweis (vgl. Versuch 310).

Umwandlung von weißem in roten Phosphor 307

a) *Reagenzglas (Jenaer Glas), Reagenzglashalter, Brenner*
Filtrierpapier, weißer Phosphor, Wattebausch
b) *Glasrohr, Brenner, Tiegelzange*
Weißer Phosphor, Stanniol

Durchführung a (Umwandlung durch Erhitzen): Ein kleines Stück weißer Phosphor wird mit Filtrierpapier sorgfältig getrocknet (nicht mit den Händen berühren!) und in einem trockenen Reagenzglas aus Jenaer Glas, das mit einem Wattebausch locker verschlossen ist, unter dem Abzug kräftig erhitzt.
Ergebnis: Zunächst wird eine geringe Menge Phosphor durch den im Glas vorhandenen Sauerstoff der Luft unter Feuererscheinung oxydiert. Dann beginnt der Phosphor ruhig zu sieden, da der Sauerstoff der im Reagenzglas befindlichen Luft verbraucht

ist. Der verdampfende Phosphor scheidet sich in geringer Menge als roter Phosphor an den kalten Glaswänden ab. Auch die Phosphorschmelze färbt sich rot.
Erläuterung: Phosphor kommt in allotropen Modifikationen vor. Roter Phosphor entsteht aus dem weißen durch Erhitzen unter Luftabschluß auf 250 °C:



$$P_{\text{weiß}} \rightarrow P_{\text{rot}}.$$

Geringe Mengen Jod beschleunigen die Umwandlung; sie findet dann schon in der Kälte statt.
Durchführung b (Umwandlung durch Lichteinwirkung): Man setzt trockene Phosphorstangen vor dem Fenster dem Licht aus.
Ergebnis: Im Licht färben sich die Phosphorstangen allmählich dunkel (Übergang in roten Phosphor). Noch überzeugender wirkt der Versuch, wenn man eine Phosphorstange in einem Glasrohr einschmilzt und dieses zur Hälfte mit Metallfolie umwickelt, so daß ein Teil der Phosphorstange gegen Lichteinwirkung geschützt ist.

308 Umwandlung von rotem in weißen Phosphor

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Roter Phosphor, Wattebausch

Durchführung: Man erhitzt roten Phosphor in einem Reagenzglas, das mit einem Wattebausch verschlossen ist.
Ergebnis: Der rote Phosphor schmilzt nicht, sondern verdampft unmittelbar. Der Dampf verdichtet sich zu Tropfen von weißem Phosphor.
Erläuterung: Obwohl der rote Phosphor bei allen Temperaturen die beständigere der beiden Modifikationen ist, entsteht bei raschem Abkühlen von Dämpfen des roten Phosphors der weiße als metastabile Modifikation, da bei Raumtemperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit des weißen in roten Phosphor sehr gering ist.
Dies ist ein praktisches Beispiel der OSTWALDschen Stufenregel: Bei freiwillig verlaufenden Reaktionen bilden sich oft zunächst unbeständige Zwischenstufen, die dann erst in die beständigere Form übergehen. Beim Energieentzug geht ein in mehreren Energiezuständen vorkommendes chemisches System nicht unmittelbar, sondern stufenweise in den energieärmsten Zustand über.

309 Die Reduktionswirkung des Phosphors

Reagenzglas
Kupfer(II)-sulfatlösung (verd.), weißer Phosphor

Durchführung: Kleine Mengen weißer Phosphor werden mit einer stark verdünnten, aber noch deutlich blauen Lösung von Kupfer(II)-sulfat versetzt. Von Zeit zu Zeit schüttelt man kräftig.
Ergebnis: Die Kupfer(II)-sulfatlösung wird entfärbt. Auf dem Phosphor bildet sich ein dunkler, kupferroter Überzug.
Erläuterung: Weißer Phosphor ist ein kräftig wirkendes Reduktionsmittel, das aus den Salzlösungen leicht reduzierbarer Metalle diese zum Teil als Metall, zum Teil als Phosphid, hier Kupferphosphid Cu_3P_2 ausscheidet.
Bemerkung: Die gleiche Reaktion erfolgt beim Auswaschen von Phosphorbrandwunden mit einer Lösung von Kupfer(II)-sulfat.

Nachweis von Phosphor nach Mitscherlich 310

Erlenmeyerkolben (100 ml), Glasrohr (Länge 500 mm), durchbohrter Gummistopfen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial, Brenner
Weißer Phosphor

Durchführung: Ein Erlenmeyerkolben (100 ml) wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein etwa 500 mm langes Steigrohr steckt, das als Rückflußkühler dient (Abb. 110). Ein sehr kleines Stück weißer Phosphor wird in dem Kolben mit Wasser übergossen. Dann verschließt man den Kolben mit dem Stopfen, erhitzt das Wasser zum Sieden und verdunkelt den Raum.
Ergebnis: Der Wasserdampf reißt Spuren von Phosphor mit, die im Steigrohr leuchten.
Erläuterung: Diese Reaktion dient als Phosphornachweis. Nach dem gleichen Prinzip können Phosphorvergiftungen eindeutig festgestellt werden.

Abb. 110 Phosphornachweis nach Mitscherlich

Nachweis von Phosphor in Knochenasche 311

Verbrennungsrohr, rechtwinkliges und zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Gummigebläse oder Wasserstrahlpumpe, Stativmaterial, Brenner
Knochenasche (gepulvert), Magnesiumpulver, Watte

Durchführung: Man vermischt pulverisierte Knochenasche mit der halben Menge Magnesiumpulver. Das Gemisch wird in die Mitte eines Verbrennungsrohres aus schwerschmelzbarem Glas gebracht; dann werden von beiden Seiten Wattepfropfen eingeschoben. Man befestigt das Verbrennungsrohr an einem Stativ, schließt das eine Ende an die Gasleitung an und verschließt das andere Ende mit einem durchbohrten Gummistopfen, in dem ein langes Glasrohr steckt, das zu einer aufwärtsgebogenen Spitze ausgezogen ist und in das eine Anzahl Wattekugeln eingeschoben werden (Abb. 111). Nun läßt man Stadtgas durch das Verbrennungsrohr strömen

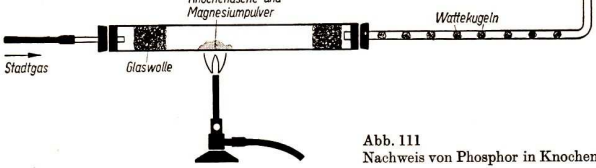


Abb. 111
Nachweis von Phosphor in Knochenasche

und entzündet es am Ende des Glasrohres. Gleichzeitig erhitzt man das Reaktionsgemisch bis zum Aufglühen. Dann löscht man die Flamme, entfernt die Verbindung mit dem Gasanschluß und verdunkelt das Zimmer. Nach dem Erkalten des Rohres leitet man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe oder eines Gummigebläses Luft durch die Apparatur.
Ergebnis: Die Glasröhre und die Wattekugeln leuchten im Dunkeln.
Erläuterung: Im Gasstrom leuchtet Phosphor nicht, da der zur Oxydation erforderliche Sauerstoff fehlt. Beim Eindringen von Sauerstoff beginnt der Phosphor zu leuchten; das Leuchten wird durch Einleiten von Luft verstärkt.
Bemerkung: Die phosphorhaltigen Wattepfropfen werden nach dem Versuch verbrannt. Das Verbrennungsrohr und die Glasröhre werden zur Reinigung in eine mit konzentrierter Salpetersäure gefüllte Schale gelegt, wodurch Phosphorreste unschädlich gemacht werden.

312 Verbrennung von Phosphor — Orthophosphorsäure

Stehkolben, Reagenzglas, Weithalsflasche, Trockenrohr, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Asbestscheibe, Brenner, Stricknadel, Glaswolle, Pinzette
Weißer Phosphor

Vorbereitende Arbeiten: Man bedeckt den Boden eines Stehkolbens mit einer Asbestscheibe und verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. Durch die eine Stopfenbohrung führt eine Gaseinleitung bis tief in den Kolben. Es wird über ein Trockenrohr mit Natronkalk mit einem Gummigebläse verbunden. Die zweite Bohrung nimmt ein weites Gasableitungsrohr auf, das bis fast auf den Boden einer Weithalsflasche führt, die mit einem Glaswollebausch lose verschlossen wird (Abb. 112).

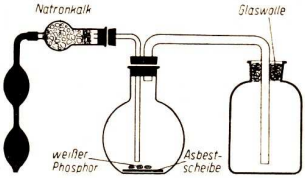
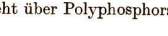


Abb. 112 Verbrennung von weißem Phosphor

Durchführung: Man bringt mit einer Pinzette ein Stückchen weißen Phosphor auf die Asbestplatte, entzündet ihn mit einer warmen (nicht glühenden) Stricknadel, verschließt den Kolben und drückt einen schwachen Luftstrom durch die Apparatur.
Ergebnis: Der Phosphor verbrennt, dabei entsteht Phosphorpentoxid, das sich an den Wänden der Flasche niederschlägt. Man spült die Flasche mit Wasser aus und prüft eine Probe der entstandenen Lösung auf Phosphationen (vgl. Versuch 319 und 320).
Erläuterung: Phosphorpentoxid verbindet sich zunächst mit Wasser zu Metaphosphorsäure:



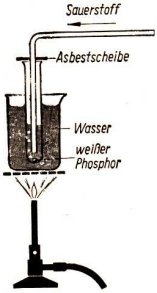
$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HPO_3.$$

Mit weiterem Wasser entsteht über Polyphosphorsäuren dann Orthophosphorsäure:

$$HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4.$$

Verbrennung von weißem Phosphor unter Wasser 313

Sauerstoffentwickler, Reagenzgläser, Becherglas, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindung Asbestscheibe, Stativmaterial, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Pinzette Weißer Phosphor



Durchführung: Ein Reagenzglas wird an einem Stativ befestigt und mit einer durchbohrten Asbestscheibe bedeckt, durch die ein Gaseinleitungsrohr führt, das mit einem Sauerstoffentwickler verbunden wird (Abb. 113). Ein erbsengroßes Stück weißer Phosphor wird in dem Reagenzglas 3 cm hoch mit Wasser übergossen. Man erwärmt das Reagenzglas in einem Wasserbad bis zum Schmelzen des Phosphors. Dann wird langsam Sauerstoff auf den Phosphor geleitet.
Ergebnis: Bei Berührung mit einer Sauerstoffblase flammt der Phosphor jeweils auf. Das entstehende Phosphorpentoxid wird durch das Sperrwasser fast völlig absorbiert.
Weiterführung: Nach Beendigung des Versuchs wird die Lösung in ein anderes Reagenzglas umgefüllt und auf Phosphationen (vgl. Versuch 319 und 320) geprüft.

Abb. 113 Verbrennung von weißem Phosphor unter Wasser

Herstellung von Zündhölzern 314

Becherglas, Abdampfschale, Reibschale, Pistill, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz Kaliumchlorat, Schwefelblume, Dextrin, Zucker, Mennige, Glas, Paraffin, Holzspäne, Soda

Vorbereitende Arbeiten: Man rührt 2 Teile Schwefelblume, 2 Teile gepulvertes Dextrin und 1 Teil feingepulverten Zucker mit etwas Wasser zu einem dicken Brei an. Dann gibt man zu dem Gemisch 10 Teile gepulvertes Kaliumchlorat, 3 Teile Mennige und 2 Teile feingepulvertes Glas hinzu und knetet das Ganze zu einem festen Brei.
Durchführung: Man taucht kleine Holzspäne mit dem einen Ende in geschmolzenes Paraffin und nach dem Erhärten mit dem gleichen Ende in den Brei, von dem ein Klümpchen an dem Holz haftenbleibt. Dann steckt man die Hölzchen in die Maschen eines Drahtnetzes auf dem Dreifuß und läßt die Kuppen gut trocknen. Dies dauert mehrere Tage, so daß die Zündhölzer erst etwa eine Woche nach ihrer Herstellung verwendet werden können.
Erläuterung: Als Holz wählt man am besten Weiden- oder Pappelholz, da dieses besonders gut brennt. Das Kaliumchlorat dient als Oxydationsmittel und liefert den notwendigen Sauerstoff. Die oxydierende Wirkung des Kaliumchlorats wird durch Reduktionsmittel gefördert; als solche dienen Schwefel und Zucker. Schwefel ist gleichzeitig ein guter Brennstoff und überträgt den Brand auf das Holz, das sich durch den Paraffinüberzug unter der Kuppe gut entzünden läßt. Mennige dient als Färbemittel und ist außerdem eine sauerstoffreiche Verbindung. Das Glaspulver macht die Kuppe rauh und gibt beim Reiben die zum Entzünden nötige Wärme. Dextrin dient als Klebstoff, der die Bestandteile zusammenhält. Um ein Nachglimmen der Hölzchen zu vermeiden, kann man sie unterhalb der Kuppe mit nichtbrennbaren Stoffen (z. B. mit Sodalösung oder Kochsalzlösung) imprägnieren.

315 Herstellung der Reibfläche für Zündhölzer

Abdampfschale, Pinsel, Pappe oder Holz
Roter Phosphor, Glaspulver, Dextrin

Durchführung: Man mischt roten Phosphor mit Glaspulver und rührt beide mit Dextrin und einer geringen Menge Wasser zu einem dicken Brei an, den man auf Holz oder Pappe aufstreicht. Den Aufstrich läßt man gut trocknen. Dies dauert mehrere Tage; die Reibfläche kann erst etwa eine Woche nach ihrer Herstellung verwendet werden. Nach dem Antrocknen können die in Versuch 314 hergestellten Zündhölzer an der Reibfläche entzündet werden.
Erläuterung: Das Glaspulver macht die Reibfläche rauh (Reibungswärme); Phosphor dient als Zündstoff und Dextrin als Klebstoff. Durch Reibung der Zündkuppe an der Reibfläche entsteht Wärme, wodurch eine geringe Menge Kaliumchlorat zersetzt wird, wobei wiederum Wärme frei wird. Der aus dem Kaliumchlorat entwickelte Sauerstoff oxydiert den roten Phosphor der Reibfläche, was zur Wärmesteigerung führt. Die Wärmesteigerung leitet die völlige Reduktion des Kaliumchlorats und gleichzeitig die Oxydation des Schwefels und des Dextrins ein. Durch die Wärmesteigerung wird das paraffingetränkte Holz entzündet. Den Gesamtvorgang bezeichnet man als „stufenweise Oxydation".

Phosphorsäure und Phosphate

Die Darstellung von Phosphorsäure aus Phosphorpentoxid ist in den Versuchen 312 und 313 beschrieben, die Darstellung von Phosphorsäure durch Oxydation mit rotem Phosphor erfolgt in Versuch 295.

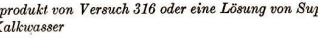
316 Herstellung von Superphosphat[1]

Große Abdampfschale, Reagenzglas, Trichter, Erlenmeyerkolben, Reibschale, Pistill, Dreifuß, Brenner, Wasserbad, Rührwerk, Stativmaterial, Glasstab
Trikalziumphosphat (Phosphorit), Schwefelsäure (konz.), Ammoniummolybdatlösung oder Magnesiamixtur, Salpetersäure (30%ig), Ammoniaklösung

Durchführung: In einer Abdampfschale, die sich auf einem Wasserbad befindet, erhitzt man ein Gemisch von 31 g Phosphoritpulver $Ca_3(PO_4)_2$, 10 ml Wasser und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure 30 Minuten lang auf 100 °C, wobei man zeitweilig mit einem Glasstab rührt.
Ergebnis: Es entsteht eine feste Masse.
Weiterführung: Ein Teil des Schaleninhaltes wird, feingepulvert, in einem Erlenmeyerkolben mit Wasser gerührt. Danach filtriert man und prüft einen Teil des Filtrats auf Phosphationen (vgl. Versuch 319/200). Ein anderer Teil des Filtrats wird für Versuch 317 zurückbehalten.
Ergebnis: Das Reaktionsprodukt reagiert auf den Phosphatnachweis positiv. Eine Blindprobe mit Phosphorit fällt auf Grund der Unlöslichkeit dieser Substanz negativ aus.

[1] Die Chemie in Versuchen. Phywe-Verlag, Göttingen, Versuch AC 926.

Erläuterung: Der wasserunlösliche Phosphorit wird durch konzentrierte Schwefelsäure zu wasserlöslichem Kalziumdihydrogenphosphat und Gips aufgeschlossen:



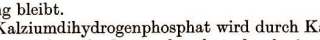
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4\,.$$

Das Reaktionsprodukt heißt Superphosphat und wird in technischem Maßstab in großen Mengen hergestellt.

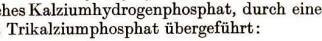
Untersuchung des Kalziumdihydrogenphosphats[1] **317**

3 Standzylinder
Reaktionsprodukt von Versuch 316 oder eine Lösung von Superphosphat, Zitronensäurelösung (2%ig), Kalkwasser

Durchführung: Ein Teil des Filtrats von Versuch 316 wird in einem Standzylinder so lange tropfenweise mit Kalkwasser versetzt, bis sich noch ein Niederschlag bildet. Je ein Teil der erhaltenen Flüssigkeit wird a) mit Zitronensäurelösung, b) mit einem Überschuß von Kalkwasser und erst dann mit Zitronensäure behandelt.
Ergebnis:
a) Die Trübung verschwindet auf Zusatz von Zitronensäure, es entsteht eine klare Lösung.
b) Die Trübung bleibt.
Erläuterung: Kalziumdihydrogenphosphat wird durch Kalkwasser zunächst in zitronensäurelösliches Kalziumhydrogenphosphat, durch einen Überschuß an Kalkwasser in unlösliches Trikalziumphosphat übergeführt:



a) $$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,CaHPO_4 + 2\,H_2O$$



b) $$2\,CaHPO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2O\,.$$

Voranalyse mit der Phosphorsalzperle **318**

Brenner, Asbestunterlage
Verschiedene Metalloxide, Phosphorsalz (Natriumammoniumhydrogenphosphat), Magnesiastäbchen

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung der Salzperle): Man erhitzt das Ende eines Magnesiastäbchens in der Flamme und taucht es dann in Phosphorsalz. Das am Stäbchen haftende Salz hält man in einiger Entfernung über die Spitze der verkleinerten Flamme, damit Wasser und Ammoniak nicht zu lebhaft verdampfen, da sonst die Perle leicht abspringt. Ein Herabtropfen des entstehenden Schmelzflusses vermeidet man durch dauerndes Drehen des Stäbchens. Damit bei unsachgemäßer Handhabung der Schmelzfluß nicht in das Brennerrohr tropft und dieses verkrustet, setzt man den Brenner etwas schräg. Abtropfende Perlen fallen dann auf die feuerfeste Asbestunterlage. Nach Beendigung der Dampfentwicklung wird die Salzperle direkt in der Flamme weiter erhitzt, bis die Zersetzung des Phosphorsalzes vollendet ist. Es bildet sich eine vollständige homogene und blasenfreie Schmelze, die beim Erkalten unter fortwährendem Drehen zu einer glasartigen Perle erstarrt.
Durchführung: Mit der etwas angefeuchteten Salzperle nimmt man etwas Analysensubstanz auf, die in der Flamme mit der Perle verschmilzt.

[1] Ebenda, Versuch AC 927.

Ergebnis: Die Perlen werden charakteristisch gefärbt (vgl. Tabelle).

Die Färbung der Phosphorsalzperle

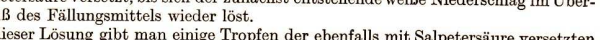
Oxydationsperle		Metall	Reduktionsperle	
heiß	kalt		heiß	kalt
gelbrot bis gelbgrün	gelbrot bis bräunlich[1]	Eisen	hell-gelbrot	hell-gelbrot
grün	blaugrün	Kupfer	farblos bis grünlich	braunrot, undurchsichtig (mit Zinn)
violett	violett	Mangan	farblos	farblos
blauviolett	blauviolett	Kobalt	blauviolett	blauviolett
rötlichbraun	gelb bis orange	Nickel	rötlichgelb bis trübgrau	rötlichgelb bis trübgrau
schmutziggrün	olivgrün	Chrom	schmutziggrün	schmutziggrün
Kieselsäureskelett		Silzium	Kieselsäureskelett	

Bemerkung: Bei der Phosphorsalzperlen-Probe ist besonders darauf zu achten, daß nur sehr wenig Untersuchungssubstanz aufgenommen wird, da die entstehenden Glasperlen sonst undurchsichtig werden und keine charakteristischen Farbtönungen mehr erkennen lassen.
Das gleiche Untersuchungsmaterial färbt die Phosphorsalzperle anders als die Boraxperle. Durch Erhitzen im Oxydationsraum der Flamme erhält man anders gefärbte Perlen als durch Erhitzen im Reduktionsraum. Die Perle zeigt zum Teil im heißen Zustand eine andere Farbe als nach dem Erkalten. Für das Schmelzen und Erhitzen der Perlen kommen hauptsächlich der untere Oxydationsraum und der untere Reduktionsraum der Flamme in Frage.

[1] Die Färbung ist stark von der Konzentration der Untersuchungssubstanz abhängig.

Reagenzglas, Brenner, Mikroskop, Objektträger, Deckgläser
Magnesiamixtur[1], *Phosphorsäure*

Durchführung: Verdünnte Phosphorsäurelösung versetzt man im Reagenzglas mit Magnesiamixtur, erwärmt auf höchstens 60 °C und läßt abkühlen.
Ergebnis: Es bildet sich ein weißer kristalliner Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat:



$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4^+ + OH^- + 5H_2O \rightleftarrows Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$$

Erläuterung: Der Niederschlag bildet sich auch nach langem Stehen aus sehr verdünnten Lösungen. Er ist unlöslich in Ammoniak, aber leicht löslich in verdünnten anorganischen Säuren. Man betrachte die Kristalle unter dem Mikroskop!

Nachweis von Phosphationen mit Ammoniummolybdat 320

Reagenzgläser, Brenner
Phosphatlösung, Salpetersäure (konz.), Ammoniummolybdatlösung

Durchführung: Eine Ammoniummolybdatlösung wird tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis sich der zunächst entstehende weiße Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst.
Zu dieser Lösung gibt man einige Tropfen der ebenfalls mit Salpetersäure versetzten Phosphatlösung und erwärmt (nicht kochen!).
Ergebnis: Es entsteht ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat.

Für die folgenden zwei Versuche verwende man eine Lösung von Natriummetaphosphat, die man wie folgt herstellt:
Natriumdihydrogenphosphat NaH_2PO_4 oder Natriumammoniumhydrogenphosphat $NaNH_4HPO_4$ werden in einem Reagenzglas geglüht. Das heiße Reagenzglas wird in ein Becherglas mit kaltem Wasser getaucht und dadurch zersprengt. Die entstehende Lösung wird filtriert und kann für die folgenden Versuche verwendet werden.

Reaktion von Metaphosphatlösung mit Silbernitrat 321

Reagenzgläser
Trinatriumphosphatlösung, Natriummetaphosphatlösung, Silbernitratlösung

Durchführung: Man versetzt
a) Trinatriumphosphatlösung,
b) Natriummetaphosphatlösung mit Silbernitrat.
Ergebnis:
a) Es fällt gelbes Trisilberphosphat Ag_3PO_4 aus,
b) es entsteht weißes Silbermetaphosphat $AgPO_3$.

[1] Magnesiamixtur ist eine ammoniakalische Lösung von Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid.

322 Reaktion von Metaphosphatlösung

Reagenzgläser
Trinatriumphosphatlösung, Natriummetaphosphatlösung, Magnesiamixtur

Durchführung: Man versetzt Lösungen von Trinatriumphosphat und Natriummetaphosphat mit Magnesiamixtur.
Ergebnis: Metaphosphate reagieren nicht mit Magnesiamixtur.

Phosphorwasserstoff

323 Darstellung von Kalziumphosphid

Schwerschmelzbares Reagenzglas, Exsikkator, Brenner, Stativmaterial
Roter Phosphor, Schwefelsäure (konz.), Kalziumdrehspäne

Durchführung: In einem schwerschmelzbaren Reagenzglas mischt man 2 Teile Kalziumspäne mit 1 Teil im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetem rotem Phosphor und erhitzt das Gemisch unter dem Abzug.
Ergebnis: Die Elemente vereinigen sich unter Lichterscheinung.
Erläuterung:

$$3\,Ca + 2\,P \rightarrow Ca_3P_2.$$

Bemerkung: Der rote Phosphor muß gut getrocknet sein. Das Reaktionsprodukt bewahrt man in einem gut schließenden Gefäß auf.

324 Darstellung von Phosphorwasserstoff aus Kalziumphosphid

Kristallisierschale
Kalziumphosphid

Durchführung: Man füllt eine Kristallisierschale zur Hälfte mit Wasser und wirft unter dem Abzug Kalziumphosphid hinein (vgl. Versuch 323).
Ergebnis: Es bildet sich Phosphorwasserstoff. Die im Wasser aufsteigenden Blasen entzünden sich an der Luft.
Erläuterung:

$$Ca_3P_2 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,PH_3\uparrow + 3\,Ca(OH)_2.$$

In einer Nebenreaktion entsteht bei der Umsetzung das selbstentzündliche Diphosphin P_2H_4.
Bemerkung: Außer Kalziumphosphid liefern auch andere Phosphide Phosphorwasserstoff, wenn man sie mit Wasser oder Säuren behandelt.

325 Nichtselbstentzündlicher Phosphorwasserstoff

Reagenzgläser, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Brenner, Pinzette, Filtrierpapierstreifen
Weißer Phosphor in Stangen, Äthanol (96%ig), Kaliumhydroxidplätzchen, Silbernitratlösung

Durchführung: In einem Reagenzglas mischt man 5 Kaliumhydroxidplätzchen, 2 ml Wasser und 6 ml 96%iges Äthanol. Dann wird ein linsengroßes Stück weißer Phosphor dazugegeben. Man verschließt das Glas mit einem durchbohrten Gummistopfen mit Gasableitungsrohr und erwärmt.
Ergebnis: Es entsteht stark giftiger Phosphorwasserstoff PH_3, der am Geruch nach technischem Kalziumkarbid zu erkennen ist. Ein an die Spitze des Glasrohres gehaltener mit Silbernitratlösung getränkter Filtrierpapierstreifen färbt sich braun.
Erläuterung: Phosphor disproportioniert in mit Äthanol versetzter Kalilauge zu Kaliumhypophosphit und Phosphorwasserstoff, der mit Silbernitrat braunes Silberphosphid bildet:

$$4\,P + 3\,KOH + 3\,H_2O \rightarrow 3\,KH_2PO_2 + PH_3\,,$$
$$3\,AgNO_3 + PH_3 \rightarrow Ag_3P + 3\,HNO_3\,.$$

Arsen

Vorsicht beim Arbeiten mit Arsen und Arsenverbindungen! Arsen gehört zu den starken Giften! !

Eigenschaften und Reaktionen des Arsens

Reinigung des Arsens 326

Erlenmeyerkolben, Glasröhrchen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Tiegelzange, Feile
Arsen, Kaliumdichromatlösung, Schwefelsäure, Äthanol, Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: Man erhitzt käufliches Arsen in einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat, der Schwefelsäure zugesetzt ist. Nach der Behandlung wird es mit Wasser, anschließend mit Äthanol und schließlich mit Äthoxyäthan gründlich gewaschen und zur Aufbewahrung in ein Glasröhrchen eingeschmolzen.
Ergebnis: Das Metall zeigt einen blanken Glanz.
Erläuterung: Käufliches Arsen ist mit einer matten Oxidschicht überzogen. Beim Anfeilen zeigt es metallischen Glanz und stahlgraue Farbe.

Sublimation des Arsens 327

Glühröhrchen, Tiegelzange, Brenner
Arsen

Durchführung: Man erhitzt eine kleine Menge Arsen in einem nahezu waagerecht gehaltenen Glühröhrchen.
Ergebnis: Arsen sublimiert und setzt sich an den kälteren Glaswänden des Röhrchens als dunkler Arsenspiegel ab. Der entstehende Arsendampf riecht knoblauchartig und färbt die Flamme fahlblau.

Erhitzen von Arsen auf Kohle vor dem Lötrohr 328

Holzkohlestück, Lötrohr, Brenner
Arsen

Durchführung: Man erhitzt Arsen vor dem Lötrohr auf der Holzkohle.
Ergebnis: Es entsteht ein weißer Rauch von Arsentrioxid. Auf der Kohle bildet sich ein weißer Beschlag, und im Raum verbreitet sich ein knoblauchartiger Geruch.
Gefahrenhinweis: Vorsicht! Es entsteht ein giftiges Gas! Man führe den Versuch am Ende der Unterrichtsstunde durch!
Erläuterung: Die Reaktion auf der Kohle dient zur Erkennung von Arsen in der Voranalyse.

329 Löslichkeit von Arsentrioxid in Wasser

2 Reagenzgläser, Trichter, Filter, Brenner
Arsentrioxid, destilliertes Wasser, Lackmustinktur

Durchführung a: Man schüttelt Arsentrioxid mit destilliertem Wasser und prüft die Flüssigkeit mit Lackmustinktur.
Ergebnis: Das Wasser zeigt schwach saure Reaktion.
Durchführung b: Man erhitzt Arsentrioxid mit destilliertem Wasser und prüft dann die Flüssigkeit mit Lackmustinktur.
Ergebnis: Die saure Reaktion ist stärker, die Rotfärbung ist zwar deutlich, aber immer noch schwach.
Durchführung c: Man erhitzt Arsentrioxid mit destilliertem Wasser längere Zeit zum Sieden, filtriert heiß in ein anderes Reagenzglas und läßt darin erkalten.
Ergebnis: Beim Erkalten scheiden sich wieder reichliche Mengen des festen Arsentrioxids ab.
Erläuterung a bis c: Arsentrioxid ist in Wasser nur schwer löslich.
Löslichkeit bei 25 °C: 100 g Wasser lösen 2,04 g Arsentrioxid,
bei 100 °C: 100 g Wasser lösen 11,46 g Arsentrioxid.
Die glasige Modifikation des Arsentrioxids löst sich wesentlich schneller als die kubische; sie wandelt sich aber in wäßriger Lösung in die kubische Form um. Es besteht also kein Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen.

330 Arsentrioxid ist amphoter

Reagenzglas
Arsentrioxid, Natronlauge, Salzsäure

Durchführung: Man prüft die Löslichkeit des Arsentrioxids in Natronlauge und Salzsäure und vergleicht sie mit der Löslichkeit in Wasser.
Ergebnis: Arsentrioxid löst sich in Natronlauge wesentlich leichter als in Wasser. Noch größer ist die Löslichkeit in Salzsäure.
Erläuterung: Arsentrioxid ist ein amphoteres Oxid; es löst sich sowohl in Säuren als auch in Laugen unter Salzbildung:

$$As_2O_3 + 6\,NaOH \rightarrow 2\,Na_3AsO_3 + 3\,H_2O,$$
$$As_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O.$$

331 Arsentrioxid als Reduktionsmittel

Reagenzglas, Brenner
Arsentrioxid, Salpetersäure (konz.)

Durchführung: Man erhitzt unter dem Abzug im Reagenzglas Arsentrioxid mit konzentrierter Salpetersäure.
Ergebnis: Es bilden sich rotbraune Gase.
Erläuterung: Salpetersäure oxydiert Arsentrioxid zu Arsenpentoxid As_2O_5; das Arsentrioxid wirkt als Reduktionsmittel; es reduziert die Salpetersäure zu Stickstoffdioxid.

Nachweis des Arsens

Vereinfachter Arsennachweis nach MARSH-LIEBIG 332

Reagenzglas (Länge 180 mm, lichte Weite 18 mm), 2 Abdampfschalen, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Brenner, Stativmaterial
Arsentrioxid, Natronlauge, Wasserstoffperoxid (5%ig), Zink (arsenfrei), Salzsäure (arsenfrei, 10%ig), Magnesiamixtur, Schwefelwasserstoffwasser, Ammoniumsulfidlösung

Durchführung: Man bringt einige Zinkgranalien (p. a., arsenfrei) in ein Reagenzglas, setzt einige Milliliter 10%ige Salzsäure zu und verschließt das Glas mit einem durchbohrten Stopfen mit Gasableitungsrohr. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe entzündet man den Wasserstoff und läßt die Flamme gegen den Boden einer großen, sauberen Abdampfschale brennen. Dabei darf der Boden der Abdampfschale nicht schwarz beschlagen. Nun gibt man etwa 0,2 g Arsentrioxid in das Reagenzglas, füllt gegebenenfalls etwas Säure nach, verschließt die Apparatur und läßt nach negativem Ausfall der Knallgasprobe die Flamme gegen den Boden einer kalten Abdampfschale brennen. Außerdem hält man eine zweite Abdampfschale mit dem Boden über die Spitze der Flamme.
Ergebnis: Die Flamme färbt sich fahlblau. Es entsteht an der kalten Abdampfschale ein schwarzer Beschlag von elementarem Arsen, an der zweiten Abdampfschale ein weißer Beschlag von Arsentrioxid.
Weiterführung:
1. Man untersucht den schwarzen Beschlag
a) durch Übergießen mit einem Gemisch von verdünnter Natronlauge und Wasserstoffperoxid. Der Beschlag löst sich sofort;
b) durch Ansäuern der erhaltenen Lösung mit verdünnter Salzsäure und Zugabe von Magnesiamixtur. Es entsteht ein kristalliner Niederschlag von Magnesiumammoniumarsenat $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, das isomorph mit Magnesiumammoniumphosphat $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ist. Man betrachte die Kristalle unter dem Mikroskop.
2. Man untersucht den weißen Beschlag
a) durch Befeuchten mit Schwefelwasserstoffwasser: Es tritt Gelbfärbung durch Bildung von Arsensulfid auf:

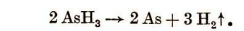
$$As_2O_3 + 3\,H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3\,H_2O\,;$$

b) durch Befeuchten des gebildeten gelben Flecks mit einigen Tropfen Ammoniumsulfidlösung. Der Fleck löst sich auf:

$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S \rightarrow 2\,(NH_4)_3AsS_3\,;$$

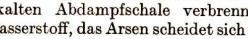
c) durch Verdampfen der Lösung b. Es bleibt ein gelber Rückstand in der Schale. Man vergleiche mit dem Verhalten des Antimons (Versuch 340)!

Erläuterung: Durch Einwirkung der Säure auf das Zink wird Wasserstoff entwickelt:



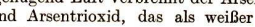
$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2\,H\,.$$

Wasserstoff in statu nascendi reduziert Arsentrioxid zu Arsenwasserstoff:



$$As_2O_3 + 12\,H \rightarrow 2\,AsH_3\uparrow + 3\,H_2O\,.$$

Arsenwasserstoff zerfällt beim Erhitzen:



$$2\,AsH_3 \rightarrow 2\,As + 3\,H_2\uparrow.$$

Bei unvollständiger Zersetzung entweicht auch Arsenwasserstoff. An der in die Flamme gehaltenen kalten Abdampfschale verbrennt infolge der Temperaturerniedrigung nur der Wasserstoff, das Arsen scheidet sich in Form dunkler, glänzender Flecke auf dem Porzellan ab.
Bei Anwesenheit von genügend Luft verbrennt der Arsenwasserstoff mit fahlblauer Flamme zu Wasser und Arsentrioxid, das als weißer Beschlag beziehungsweise Rauch sichtbar wird:

$$2\,AsH_3 + 3\,O_2 \rightarrow As_2O_3 + 3\,H_2O\,.$$

Arsenige Säure und Arsensäure

333 Herstellung von arseniger Säure

Chlorentwickler, Standzylinder, Glasplatte, Gaseinleitungsrohr, Brenner, Metallspatel
Arsen (gepulvert), Lackmuspapier

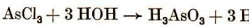
Durchführung: Man erhitzt gepulvertes Arsen auf einem Metallspatel, läßt es in einen zu drei Vierteln mit Chlor gefüllten Standzylinder fallen und verschließt diesen mit einer Glasplatte. Nach der Reaktion gießt man etwas Wasser in den Zylinder, schüttelt und prüft die Lösung mit Lackmuspapier.
Ergebnis: Die Lösung reagiert sauer.

$$AsCl_3 + 3\,HOH \rightarrow H_3AsO_3 + 3\,HCl\,.$$

334 Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure

Reagenzglas
Arsenige Säure, Jodwasser

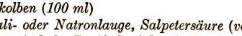
Durchführung: Die in Versuch 329 hergestellte arsenige Säure wird unter dem Abzug mit Jodwasser versetzt, bis dieses entfärbt wird.
Ergebnis: Es entsteht Arsensäure.
Erläuterung: Jod oxydiert arsenige Säure zu Arsensäure:



$$H_3AsO_3 + H_2O + J_2 \rightarrow H_3AsO_4 + 2\,HJ\,.$$

Diese Reaktion wird zur quantitativen Bestimmung des Arsengehaltes von Arseniklösungen verwendet. Damit die Reaktion quantitativ verläuft, entfernt man die

entstehende Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von Hydrogenkarbonat aus dem Gleichgewicht:



$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow .$$

Unterscheidung zwischen arseniger Säure und Arsensäure 335

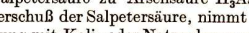
Vorbereitende Arbeiten

a) *Becherglas, Meßkolben (100 ml)*
Arsentrioxid, Kali- oder Natronlauge, Salpetersäure (verd.), Lackmuspapier
b) *Becherglas, Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner*
Kali- oder Natronlauge, Arsentrioxid, Salpetersäure (Dichte 1,2 g · cm⁻³), Lackmuspapier

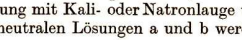
Durchführung

Reagenzgläser, Trichter, Brenner, Filter
Silbernitratlösung, Salpetersäure, Ammoniaklösung

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt folgende Lösungen her:
a) 10 g Arsentrioxid werden in wenig Kali- oder Natronlauge gelöst, mit Salpetersäure neutralisiert und auf 100 ml verdünnt.
b) 5 g Arsentrioxid werden mit einer geringen Menge Wasser und 1 bis 2 ml Salpetersäure (Dichte 1,2 $g \cdot cm^{-3}$) in einer Porzellanschale erwärmt, wobei das Arsentrioxid durch die Salpetersäure zu Arsensäure H_3AsO_4 oxydiert wird. Dann verdampft man den Überschuß der Salpetersäure, nimmt den Rückstand in Wasser auf, neutralisiert die Lösung mit Kali- oder Natronlauge und verdünnt sie auf 100 ml.
Durchführung: Die neutralen Lösungen a und b werden mit Silbernitratlösung versetzt.
Ergebnis: In Lösung a entsteht eine gelbe Fällung von Silberorthoarsenit Ag_3AsO_3, in Lösung b hingegen eine rotbraune Fällung von Silberarsenat Ag_3AsO_4. Beide Niederschläge sind in Salpetersäure und Ammoniaklösung löslich.



$$Ag_3AsO_3 + 3\,H^+ \rightarrow 3\,Ag^+ + As(OH)_3,$$



$$Ag_3AsO_3 + 6\,NH_4OH \rightarrow 3\,[Ag(NH_3)_2]^+ + AsO_3^{3-} + 6\,H_2O.$$

Erhitzt man die ammoniakalische Silberorthoarsenitlösung, so scheidet sich metallisches Silber ab, während die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert wird. Aus einer ammoniakalischen Silberarsenatlösung scheidet sich beim Erwärmen kein Silber ab.
Erläuterung: Arsenitionen wirken reduzierend, Arsenationen hingegen nicht.

Reaktion einer Arsenatlösung mit Ammoniummolybdatlösung 336

Reagenzgläser, Brenner
Arsenatlösung, Ammoniummolybdatlösung, Salpetersäure (konz.)

Durchführung: Man versetzt eine stark salpetersaure Ammoniummolybdatlösung (vgl. Versuch 320) mit einer salpetersauren Arsenatlösung (vgl. Versuch 335) und erhitzt zum Sieden.
Ergebnis: Es tritt zunächst Gelbfärbung auf. Dann scheidet sich eine gelbe kristalline Verbindung ab. Die Reaktion verläuft langsamer als mit Phosphatlösungen.

Antimon

Eigenschaften und Reaktionen des Antimons

337 Erhitzen von Antimon im Glühröhrchen

Glühröhrchen, Tiegelzange
Antimon

Durchführung: Man erhitzt Antimon in einem nahezu waagerecht gehaltenen Glühröhrchen.
Ergebnis: Antimon sublimiert und bildet bei starkem Erhitzen einen Antimonspiegel. Der entstehende Antimondampf riecht nicht; er verbrennt zu bläulichem Antimontrioxid.

338 Erhitzen von Antimon auf Kohle vor dem Lötrohr

Lötrohr, schwarzer Karton
Antimon, Holzkohlestück

Durchführung: Man erhitzt Antimon vor einem Lötrohr auf einem Stück Holzkohle.
Ergebnis: Auf der Kohle bilden sich ein weißes, sprödes Metallkorn und ein weißer schwerflüchtiger und geruchloser Beschlag (Unterschied zum Arsen, vgl. Versuch 328).
Weiterführung: Man läßt das geschmolzene Antimon auf einen schwarzen Karton fallen.
Ergebnis: Das flüssige Antimon teilt sich in zahlreiche Kügelchen, die umherspringen und kreisförmige Bahnen auf dem Karton beschreiben. Sie hinterlassen dabei auf ihrer Bahn einen weißen Saum von Antimontrioxid.

Nachweis des Antimons

339 Vereinfachter Antimonnachweis nach MARSH-LIEBIG

Gleiche Geräte und Chemikalien wie bei Versuch 332, statt Arsentrioxid Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein) oder eine Lösung von Antimontrioxid oder Antimontrichlorid in Salzsäure

Durchführung: Man verfährt wie bei Versuch 332, verwendet aber eine Antimonsalzlösung.
Ergebnis: Es bildet sich ein Antimonspiegel.
Erläuterung: Zwischen dem Verhalten von Arsen und Antimon bestehen folgende Unterschiede: Der Arsenspiegel ist glänzend schwarzbraun und an dünnen Stellen braun, der Antimonspiegel tiefschwarz und nicht glänzend. Der Arsenspiegel wird durch Übergießen mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung entfernt; der Antimonfleck wird hierdurch nicht aufgelöst.
Der entstehende weiße Beschlag von Antimontrioxid färbt sich bei der Reaktion mit Schwefelwasserstoffwasser orangerot.

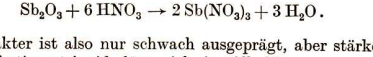
Gefahrenhinweis: Antimonwasserstoff ist ebenso giftig wie Arsenwasserstoff. Man hüte sich vor dem Einatmen des unverbrannten Gases! Selbst kleinste Mengen rufen schwere Schädigungen hervor. Man arbeite stets unter dem Abzug! !

Verbindungen des Antimons

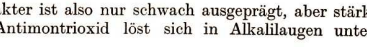
Antimontrioxid ist amphoter 340

Reagenzgläser
Antimontrioxid, Schwefelsäure (verd.), Schwefelsäure (konz.), Salpetersäure (verd.), Salpetersäure (konz.), Natronlauge

Durchführung: Man prüft die Löslichkeit von Antimontrioxid
a) in verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure,
b) in verdünnter und konzentrierter Salpetersäure,
c) in Natronlauge.
Ergebnis: Antimontrioxid ist in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure nicht, in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure dagegen gut löslich:



$$Sb_2O_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$$



$$Sb_2O_3 + 6\,HNO_3 \rightarrow 2\,Sb(NO_3)_3 + 3\,H_2O\,.$$

Der basische Charakter ist also nur schwach ausgeprägt, aber stärker als bei dreiwertigem Arsen. Antimontrioxid löst sich in Alkalilaugen unter Bildung von Antimoniten:

$$Sb_2O_3 + 2\,NaOH + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Na[Sb(OH)_4]\,.$$

Wismut

Wismut ist spröde 341

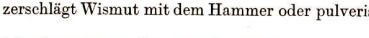
Reibschale, Pistill, Hammer
Wismut

Durchführung: Man zerschlägt Wismut mit dem Hammer oder pulverisiert es in einer Reibschale.
Ergebnis: Wismut ist im Gegensatz zu den typischen Metallen sehr spröde.

Hydrolyse von Wismutsalzen 342

Reagenzglas, Brenner
Salzsaure Lösung von Wismutchlorid

Durchführung: Man verdünnt eine salzsaure Lösung von Wismutchlorid mit Wasser.
Ergebnis: Es scheidet sich ein Niederschlag von Wismutoxidchlorid ab:



$$Bi^{3+} + H_2O + Cl^- \rightleftarrows BiOCl\downarrow + 2\,H^+\,.$$

343 Reduktion von Wismutionen zum Metall

Reagenzglas
Zinn(II)-chloridlösung (frisch bereitet), Wismutchloridlösung (neutralisiert), Natronlauge

Durchführung: Man versetzt einige Tropfen einer Zinn(II)-chloridlösung tropfenweise mit verdünnter Natronlauge, bis sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder löst. In diese Lösung läßt man eine neutralisierte Lösung eines Wismutsalzes einfließen.
Ergebnis: Es entsteht ein schwarzer Niederschlag von elementarem Wismut:

$$3\,[Sn(OH)_3]^- + 2\,Bi(OH)_3 + 3\,OH^- \rightarrow 3\,[Sn(OH)_6]^{2-} + 2\,Bi\downarrow.$$

12. KAPITEL

Kohlenstoff und seine Verbindungen

Kohlenstoff

Eigenschaften des Kohlenstoffs

Darstellung des Kohlenstoffs durch Glühen organischer Verbindungen **344**

Glühröhrchen, Tiegelzange, Brenner
Organische Stoffe

Durchführung: In Glühröhrchen werden organische Stoffe (Sägespäne, Holzspäne, Fleisch, Zucker, Mehl, Knochenstückchen, Leder, Federstücke, Gewebe) erhitzt.
Ergebnis: Es entweichen brennbare Dämpfe. An den kälteren Teilen des Glühröhrchens setzen sich Teertröpfchen ab. Der Rückstand ist Kohlenstoff, der selbst bei stärkstem Glühen nicht schmilzt und unverändert bleibt.

Adsorption gelöster Substanzen durch Kohlenstoff **345**

2 Bechergläser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Glasstab, Trichter, Faltenfilter
Tierkohle oder Aktivkohle (Versuch 349), Lackmustinktur

Durchführung: Man färbt Wasser mit einem Pflanzenfarbstoff (Lackmustinktur) schwach an und erhitzt es etwa 5 Minuten unter Umrühren mit Tierkohle in einem Becherglas. Dann filtriert man das Gemisch.
Ergebnis: Das Filtrat ist farblos.
Erläuterung: Tier- und Aktivkohle halten Farbstoffe durch Adsorption an ihrer großen Oberfläche zurück.
Bemerkung: Aktivkohle wird in der chemischen Industrie zur Rückgewinnung von Gasen und Dämpfen, zur Reinigung und zum Entfärben von Lösungen verwendet.

Adsorption von Stickstoffdioxid durch Aktivkohle **346**

Becherglas, langes Glasrohr (an einem Ende verjüngt), Stehkolben (500 ml), durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindung
Aktivkohle (gekörnt), Stickstoffdioxid

Durchführung: Ein langes, an einem Ende verjüngtes Glasrohr wird durch einen Schlauch mit einem Stehkolben verbunden, der zur Hälfte mit Stickstoffdioxid gefüllt wurde und in den man dann etwa 5 g Aktivkohle geschüttet hat. Das offene

[1] Gloriosow, P. A.: Erfahrungen über die Organisation von chemischen Kabinetten in der Schule (russ.), Moskau 1953.

Ende des Rohres taucht man in ein Becherglas mit Wasser (Abb. 114). Man verschließt den Kolben sofort nach dem Füllen und schüttelt.
Ergebnis: Die Farbe des Stickstoffdioxids verschwindet. In dem Glasrohr steigt Wasser hoch.

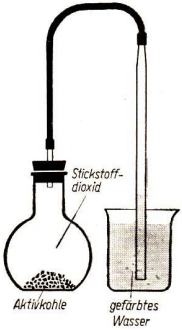


Abb. 114 Adsorption von Gasen durch Aktivkohle

347 Adsorption von Benzol durch Aktivkohle

Verbrennungsrohr, Waschflasche, T-Stück, Glasrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner, 2 Quetschhähne
Stadtgas, Benzol, Aktivkohle

Vorbereitende Arbeiten: Ein mit Aktivkohle beschicktes Verbrennungsrohr wird über ein T-Stück mit einer Waschflasche verbunden, die etwas Benzol enthält. Das zweite Ende wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein rechtwinklig gebogenes und zur Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt. Auf den freien Schenkel des T-Stückes ist ein Schlauchstück geschoben, das durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann und in dem ein kurzes, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt. Das Einleitungsrohr der Waschflasche wird mit dem Stadtgasanschluß verbunden (Abb. 115).

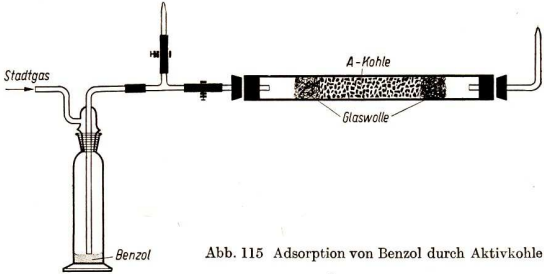


Abb. 115 Adsorption von Benzol durch Aktivkohle

Durchführung: Nun leitet man Stadtgas durch die Apparatur, das sich in der Waschflasche mit Benzol belädt, wobei man den Verbindungsschlauch zwischen T-Stück und Verbrennungsrohr durch einen Quetschhahn verschließt. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe entzündet man das durch das T-Stück ausströmende Gas. Es verbrennt mit leuchtender Flamme. Dann schließt man den Quetschhahn und öffnet die Verbindung zum Verbrennungsrohr, so daß das Gas durch die Aktivkohle strömt. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird das ausströmende Gas am endständigen Glasrohr entzündet.
Ergebnis: Die Flamme wird entleuchtet, da die Aktivkohle die Benzoldämpfe adsorbiert.

Adsorption von Schwefelwasserstoff durch Aktivkohle **348**

Becherglas, Chemikalienflasche mit eingeschliffenem Stopfen, Trichter, Faltenfilter
Aktivkohlepulver, Schwefelwasserstoffwasser

Durchführung: Man bringt Schwefelwasserstoffwasser in eine Chemikalienflasche, versetzt es mit Aktivkohlepulver, verschließt die Flasche, schüttelt das Gemisch längere Zeit kräftig durch und filtriert es.
Ergebnis: Das Filtrat ist geruchlos.
Erläuterung: Aktivkohle hält Schwefelwasserstoff durch Adsorption zurück.

Herstellung von Aktivkohle **349**

a) *Tiegel mit Deckel, Dreifuß, Tondreieck, Reibschale, Pistill*
Holzkohle
b) *Becherglas, Abdampfschale. Trichter, Glasstab, Filter*
Buchenholzsägespäne, Phosphorpentoxid, Lackmuslösung

Durchführung a (Einfache Gewinnung einer Aktivkohle von mittlerer Wirksamkeit): In einem bedeckten Tiegel werden erbsengroße Holzkohlestückchen über offenem Feuer etwa 10 Minuten lang erhitzt. Nach dem Abkühlen zerkleinert man die Kohle in einer Reibschale zu grobem Pulver.
Erläuterung: Durch das Erhitzen werden adsorbierte Luft, Wasserdampf und Kohlendioxid ausgetrieben; die Kohle wird entgast und ist daher in erhöhtem Maße adsorptionsfähig.
Durchführung b (Gewinnung einer wirksameren Aktivkohle): Man vermischt in einer Abdampfschale Buchenholzsägespäne mit der gleichen Menge trockenem Phosphorpentoxid. Durch Zusatz einiger Wassertropfen oder durch Erhitzen leitet man die Reaktion ein. Das Gemisch verkohlt. Nach der Reaktion filtriert man und wäscht so lange mit Wasser, bis das Filtrat blauen Lackmusfarbstoff nicht mehr rötet (Auswaschen der Phosphorsäure). Dann wird die zurückgebliebene Aktivkohle gründlich getrocknet und in einem bedeckten Tiegel wie bei Durchführung a geglüht.

Die Flamme

Rußbildung in der Gasflamme **350**

Brenner, Porzellanscherben
Stadtgas

Durchführung a (Rußabscheidung auf kalten Gegenständen in der leuchtenden Flamme): Über die Spitze einer leuchtenden Brennerflamme hält man einen Porzellanscherben.
Ergebnis: Es setzt sich Ruß ab.
Erläuterung: An der kalten Porzellanplatte werden Kohlenstoffteilchen unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt und abgeschieden. Im Inneren der leuchtenden Flamme herrscht Sauerstoffmangel; es findet daher keine vollständige Verbrennung statt.
Durchführung b (Prüfung der nichtleuchtenden Flamme): Man hält einen Porzellanscherben in die nichtleuchtende Brennerflamme.

Ergebnis: Es erfolgt keine Rußabscheidung.
Erläuterung: Da das Gas bereits im Brennerrohr mit Luft gründlich gemischt wird, ist genügend Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung der Kohlenstoffteilchen vorhanden.

351 Glasmodell eines Bunsenbrenners

Glasrohr (lichte Weite 11 mm), durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Brenner, Stativmaterial
Stadtgas

Durchführung: Ein weites Glasrohr wird senkrecht an einem Stativ befestigt. Man verschließt die untere Öffnung mit einem durchbohrten Gummistopfen, durch den ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr führt, das man mit dem Stadtgasanschluß verbindet (Abb. 116). Dann leitet man Gas durch die Apparatur.
a) Man schließt das weite Glasrohr fest auf den Gummistopfen und entzündet das austretende Gas.
b) Man löst das weite Glasrohr vom Gummistopfen und zieht es allmählich nach oben.
Ergebnis:
a) Es entsteht eine leuchtende Flamme.
b) Es bildet sich ein blauer Flammenkern, der bei weiterem Anheben des Glases immer schärfer hervortritt und dabei zusehends niedriger wird, bis die Flamme durchschlägt.

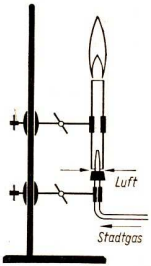


Abb. 116 Glasmodell eines Bunsenbrenners

352 Der Flammenkern besteht aus unverbrannten Gasen

Schwach S-förmig gebogenes Glasrohr, Brenner, Tiegelzange
Kerze

Durchführung: Mit der Tiegelzange hält man ein schwach S-förmig gebogenes Glasrohr derart in eine Gasflamme, daß sich das untere Ende im blauen Flammenkern befindet (Abb. 117). Dann wiederholt man diesen Versuch mit einer Kerzenflamme.
Ergebnis: Aus dem Flammenkern der leuchtenden Gasflamme und der Kerzenflamme werden brennbare Gase abgeleitet, die man am oberen Ende des Glasrohres entzünden kann.
Erläuterung: Der blaue Flammenkern besteht aus unverbrannten Gasen. Die festen Brennstoffe (Paraffin, Stearin) werden vor ihrer Verbrennung erst vergast.

353 Der Flammenkern ist kalt

Brenner, Tiegelzange, Porzellandeckel
Zündholz, Holzspan, Papier

Durchführung a: Man hält einen längeren Holzspan horizontal in eine nichtleuchtende Brennerflamme, so daß er durch alle Teile der Flamme hindurchreicht (Abb. 118).

Abb. 117
Ableitung von brennbaren Gasen aus dem Flammenkern

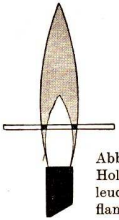


Abb. 118
Holzspan in der nichtleuchtenden Brennerflamme

Abb. 119
Zündholz im Flammenkern

Nach kurzer Zeit zieht man ihn schnell wieder heraus. Den gleichen Versuch wiederholt man mit einem Blatt Papier.
Ergebnis: Der Holzspan zeigt zwei Brandzonen im Flammenmantel der nichtleuchtenden Flamme. Zwischen ihnen ist das Holz unverändert geblieben. Bei raschem Arbeiten beobachtet man auf einem in die Flamme gehaltenen Papierblatt einen Brandring. Der vom Brandring umschlossene Teil des Papiers bleibt unverändert.
Durchführung b: Man führt ein Zündholz rasch so in die Flamme ein, daß sich die Zündkuppe in dem blauen Flammenkern befindet (Abb. 119).
Ergebnis: Das Holz brennt im Flammenkern an. Dann verbreitet sich die Brandzone allmählich nach innen und außen. Erst nach einiger Zeit wird auch die Zündkuppe durch das brennende Holz entzündet.
Erläuterung a und b: Der Flammenkern ist kalt.
Durchführung c: Man hält mit der Tiegelzange einen Porzellandeckel so in die leuchtende Flamme, daß er alle Flammenteile gleichzeitig berührt.
Ergebnis: Die leuchtende Flamme setzt nur im Flammenmantel Ruß ab. Auf dem Porzellanscherben bildet sich ein Rußring.
Zusammenfassung: Die leuchtende Flamme enthält folgende Zonen:
a) einen blauen Kern, der aus unverbranntem Gas besteht (kältester Teil der Flamme);
b) einen leuchtenden Flammenmantel, in dem die Kohlenstoffteilchen hell aufleuchten; wegen Sauerstoffmangels können sie nicht verbrennen;
c) einen sehr schmalen, nichtleuchtenden Flammensaum, in dem der Kohlenstoff verbrennt (heißester Teil der Flamme).
Die nichtleuchtende Flamme enthält folgende Zonen:
a) den blauen Flammenkern aus unverbranntem Gas;
b) den nichtleuchtenden Flammenmantel, in dem durch reichliche Luftzufuhr und gute Durchmischung von Gas und Luft die Verbrennung der Kohlenstoffteilchen erfolgt.

Geteilte Flammen — Davysche Sicherheitslampe **354**

a), b) Brenner, Tiegelzange, Drahtnetz Stadtgas

c) Davysche Sicherheitslampe, Tiegelzange, Brenner Stadtgas

d) Zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, 2 engmaschige Drahtnetze, 2 Tiegelzangen Stadtgas

Durchführung a: Man hält ein fein geflochtenes Drahtnetz mit der Tiegelzange über die Flamme eines Brenners und senkt das Netz dann bis in die Mitte der Flamme (Abb. 120a).
Ergebnis: Die Flamme kann das Drahtnetz nicht durchschlagen, solange das Metall nicht zu heller Glut erhitzt ist.
Durchführung b: Man löscht die Flamme, läßt das Drahtnetz in seiner Stellung, öffnet den Gashahn wieder und entzündet das ausströmende Gas oberhalb des Drahtnetzes (Abb. 120b).
Ergebnis: Die Flamme brennt nur oberhalb des Netzes und kann nicht zum Brenner durchschlagen.

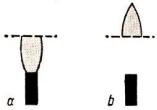


Abb. 120 Drahtnetz in der Brennerflamme

Durchführung c: Man führt die gleichen Versuche mit dem kupfernen Drahtkorb einer DAVYschen Sicherheitslampe durch (Abb. 121).
Ergebnis: Entzündet man das austretende Gasgemisch oberhalb des Drahtkorbes, so brennt die Flamme über dem Drahtkorb, ohne zum Brenner durchschlagen zu können.

Abb. 121 DAVYsche Sicherheitslampe

Durchführung d (Mehrfach geteilte Flamme): Läßt man das Gas durch ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr ausströmen, so erhält man beim Entzünden eine sehr lange Flamme (Abb. 122a). Nach dem Verlöschen der Flamme hält man mit Tiegelzangen zwei Drahtnetze waagerecht im Abstand von 4 und 8 cm über das Glasrohr, läßt wieder das Gas ausströmen und entzündet das Gas
a) unterhalb des unteren und oberhalb des oberen Drahtnetzes (Abb. 122b),
b) nur zwischen den beiden Drahtnetzen (Abb. 122c).

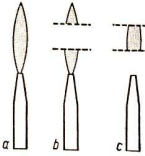


Abb. 122 Mehrfach geteilte Flamme

Ergebnis: Beim ersten Versuch entsteht eine geteilte Flamme; die Gase brennen unter dem ersten und über dem zweiten Netz ab, während sich in der Zone zwischen den Netzen unverbrannte Gase befinden. Beim zweiten Versuch bildet sich zwischen den beiden Netzen eine zylinderförmige Flamme.
Erläuterung a bis d: Das Drahtnetz leitet als guter Wärmeleiter die Verbrennungswärme allseitig ab, so daß durchtretende Gase nicht auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden.

355 Das Durchschlagen einer Flamme

Glasrohr (Länge 500 mm), durchbohrter Gummistopfen, Brenner, Stativmaterial
Stadtgas

Durchführung: Auf dem Kamin eines Brenners befestigt man mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens ein gleich weites Glasrohr von etwa 500 mm Länge. Man wärmt das obere Ende des Glasrohres vor, um ein Springen beim Abbrennen des Gases zu verhindern. Dann läßt man Gas durch Brenner und Rohr strömen und entzündet es am oberen Ende des Glasrohres. Durch Regulierung der Luftzufuhr erzeugt man eine nichtleuchtende Flamme mit scharf markiertem Flammenkern. Die Flamme wird sehr bald durch die Natriumverbindungen des Gases leuchtend gelb gefärbt. Nunmehr wird bei gleichbleibender Luftzufuhr die Gaszuführung gedrosselt.

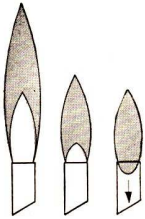


Abb. 123
Durchschlagen der Brennerflamme

Ergebnis: Der Kern der Flamme verkleinert sich. Der innere Rand des heißen Flammenmantels stülpt sich in das Rohr und sinkt mit zunehmender Geschwindigkeit (Abb. 123).

Die Gasexplosion **356**

Kugel eines Kippschen Gasentwicklers, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Brenner, Stativmaterial Stadtgas

Durchführung: Man befestigt die Kugel eines Kippschen Gasentwicklers mit dem Rohr nach oben an einem Stativ und verschließt die untere Öffnung mit einem durchbohrten Stopfen mit Gaseinleitungsrohr, das an die Stadtgasleitung (Abb. 124) angeschlossen wird. Man leitet nun Gas durch die Apparatur und entzündet es nach negativem Ausfall der Knallgasprobe an der Öffnung des Kugelrohres. Dann wird die Gaszufuhr unterbrochen und der Stopfen mit dem Gaseinleitungsrohr entfernt.
Ergebnis: Die Flamme wird immer kleiner und zeigt einen blauen Flammenkern. Sie schlägt zunächst langsam, dann immer schneller zurück, und es tritt eine ungefährliche Explosion ein.

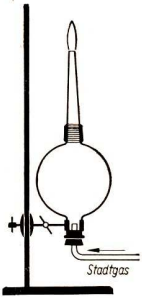


Abb. 124
Stadtgasexplosion

Oxide des Kohlenstoffs

Vorgänge beim Verbrennen von Kohlenstoff

Verbrennung von Kohlenstoff im schwachen und im kräftigen Sauerstoffstrom — Veranschaulichung der Generatorgaserzeugung **357**

Sauerstoffbombe oder Gleichdrucksauerstoffentwickler, Becherglas, durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner
Wasserstoffperoxidlösung (30%ig), Braunstein, ausgeglühte Aktivkohle (gekörnt), Glaswolle, Kalkwasser

zusätzlich:

a) starkwandiges Quarzrohr (Länge 300 mm, lichte Weite 20 mm)
b) dünnwandiges Supremaxrohr (Länge 300 mm, lichte Weite 25 bis 30 mm), Trockenrohr, Glasrohr, Magnesiarinnen, 3 durchbohrte Gummistopfen
Natronkalk

Vorbereitende Arbeiten a: Ein starkwandiges Quarzrohr (Länge 300 mm, lichte Weite etwa 20 mm) wird senkrecht an einem Stativ befestigt, wobei man darauf achtet, daß die Stativklemmen durch Hitzeeinwirkung keinen Schaden erleiden können. Die untere Öffnung des Rohres wird mit einer Sauerstoffbombe oder einem leistungsfähigen Sauerstoffentwickler verbunden, dessen Tropftrichter mit 30%iger Wasser-

stoffperoxidlösung (Perhydrol) beschickt wird. Über das Gaseinleitungsrohr schiebt man nun einen Glaswolle- oder ausgeglühten Asbestwollebausch und füllt das Quarzrohr mit gekörnter Aktivkohle, die man vorher gut ausglühte und in einem Exsikkator erkalten ließ. Auf die Aktivkohlefüllung wird ein weiterer Glaswollebausch geschoben (Abb. 125).

Durchführung a 1: Man leitet einen schwachen Sauerstoffstrom durch die Apparatur und erhitzt die Aktivkohle im unteren Teil des Rohres, über dessen Mündung man ein mit Kalkwasser ausgespültes großes Becherglas hält. Sobald die Aktivkohle aufglüht, wird der Brenner entfernt.

Ergebnis: Die Aktivkohle glüht ohne Erhitzen weiter. An der Wandung des Bechergläses bildet sich ein Beschlag von Kalziumkarbonat.

Durchführung a 2: Man entfernt das Becherglas und läßt statt dessen die leuchtende kleine Flamme eines Brenners direkt über die Mündung des Quarzrohres schlagen. Hierauf wird der Sauerstoffstrom so weit verstärkt, daß die Aktivkohle aufglüht.

Ergebnis: Aus der Mündung des Quarzrohres brennt eine blaue Flamme, die auch nicht erlischt, wenn man den Brenner entfernt (der Brenner ist auch nach der Demonstration dieses Effektes wieder über der Rohrmündung anzubringen, damit sämtliches Kohlenmonoxid vernichtet wird!). Zur Beendigung des Versuches unterbricht man zuerst die Sauerstoffentwicklung und läßt dann erkalten.

Vorbereitende Arbeiten b: Man verwendet die gleiche Apparatur wie in Durchführung a, ersetzt aber das Quarzrohr durch ein dünnwandiges Verbrennungsrohr aus Supremaxglas (Länge 300 mm, lichte Weite etwa 25 bis 30 mm). Es wird folgendermaßen beschickt: Zunächst wird ein Glaswolle- oder ausgeglühter Asbestwollebausch über dem Gaseinleitungsrohr angebracht. Dann führt man ein Glasrohr mit wesentlich geringerem Durchmesser ein. Man verkleidet nun die Innenseite des Supremaxrohres mit Magnesiarinnen, indem man sie zwischen beide Rohre schiebt. Nun wird durch das engere Glasrohr gekörnte Aktivkohle eingetragen, das man dabei in dem Maße aus dem Supremaxrohr herauszieht, wie die Kohle das weite Rohr aus-

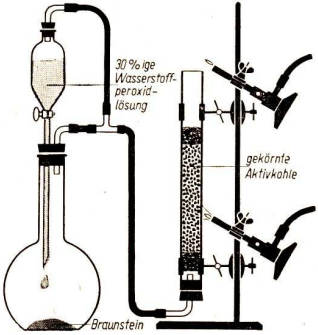


Abb. 125 Veranschaulichung der Generatorgaserzeugung (Durchführung a)

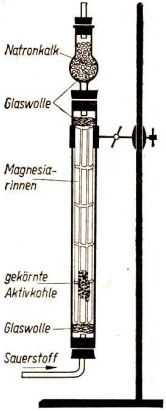
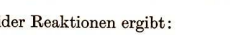


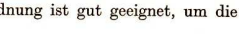
Abb. 126 Veranschaulichung der Generatorgaserzeugung (Durchführung b)

füllt (Abb. 126). Die Kohle muß bei dieser Durchführung besonders sorgfältig getrocknet werden, da schon geringste Wassermengen zum Zerspringen des Glases führen.
Durchführung b 1: Man verfährt wie in Durchführung a 1.
Durchführung b 2: Nach dem Entfernen des Becherglases verschließt man die Mündung des Supremaxrohres durch einen durchbohrten Stopfen mit einem Trockenrohr, das mit Natronkalk gefüllt ist (Abb. 126). Das Trockenrohr wird durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein kurzes Glasrohr steckt. Man verstärkt nun den Sauerstoffstrom nur gering, damit die Temperatur nicht allzusehr ansteigt und bringt wie in Durchführung a einen Brenner über der Austrittsöffnung an.
Ergebnis b 1 und b 2: Man macht die gleichen Beobachtungen wie bei Durchführung a.
Erläuterung a und b: Bei Zufuhr geringer Mengen Sauerstoff steigt die Temperatur nicht über 600 °C. Unter diesen Bedingungen entsteht fast ausschließlich Kohlendioxid:



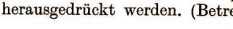
$$C + O_2 \rightarrow CO_2; \quad Q = -94{,}0\,\text{kcal}. \quad (1)$$

Durch die Zufuhr größerer Mengen Sauerstoff steigt die Temperatur bis auf etwa 1000 °C an. Unter diesen Bedingungen reagiert das zunächst entstehende Kohlendioxid mit überschüssigem Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid (BOUDOUARD-Gleichgewicht)



$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO; \quad Q = +41{,}2\,\text{kcal}. \quad (2)$$

Die Summierung beider Reaktionen ergibt:



$$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO; \quad Q = -52{,}8\,\text{kcal}.$$

Diese Versuchsanordnung ist gut geeignet, um die Vorgänge im Hochofen zu erläutern.
Bemerkung a und b: Bei diesem Versuch ist es besonders wichtig, daß die Materialien locker eingefüllt werden, damit der Sauerstoff die Apparatur ungehindert durchströmen kann. Ansonsten kann mitunter der Stopfen mit dem Tropftrichter aus dem Gasentwickler herausgedrückt werden. (Betreffs Analyse der Gase vgl. Versuch 358 oder 384.)

Analyse des bei Versuch 357 erhaltenen Gases 358

Kolbenprober, 3 Bechergläser, einseitig verjüngtes Glasrohr, Ventilgummi, Dreifuß. Asbestdrahtnetz, Brenner, Quetschhahn
Natronlauge, ammoniakalische Silbernitratlösung

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung von ammoniakalischer Silbernitratlösung): Man löst 0,8 g Silbernitrat $AgNO_3$ in einer geringen Menge destilliertem Wasser und gibt 18 ml 10%ige Ammoniaklösung und 100 ml 8%ige Natronlauge hinzu. Die Lösung wird auf 500 ml verdünnt.
Durchführung: Man verbindet einen Kolbenprober mittels eines Ventilgummis mit dem verjüngten Ende eines dünnen Glasrohres und schiebt auf den Ventilgummi einen Quetschhahn. Sobald nun bei Versuch 357 das Kohlenmonoxid durch Verbrennen nachgewiesen wird, entnimmt man folgendermaßen eine Probe: Bei geöffnetem Quetschhahn bringt man den Kolben in Nullstellung, senkt das Glasröhrchen durch die Flamme in das Verbrennungsrohr, saugt 100 ml Gas ein und

schließt den Quetschhahn. Bei der Durchführung b des Versuches 357 muß man zur Probenahme kurzzeitig das Trockenrohr abnehmen.
Nun wird der Ventilgummi in ein Becherglas mit verdünnter Natronlauge eingetaucht. Man öffnet den Quetschhahn, drückt den Kolben genau auf die 80-ml-Marke, saugt etwa 10 ml Natronlauge ein und schließt den Quetschhahn.
Beim Schütteln des Kolbenprobers erfolgt eine Kontraktion durch Absorption von Kohlendioxid. Man saugt noch einige Milliliter Natronlauge ein und prüft, ob noch eine weitere Kontraktion erfolgt. Man hält nun den Kolbenprober senkrecht, liest den Kolbenstand und den Stand der Lauge ab und erhält damit das Volumen des Restgases.
Ergebnis: Von dem zu Versuch 357 bei Durchführung a entstehenden Gas werden 5 bis 15 ml, bei Durchführung b 10 bis 40 ml absorbiert.
Weiterführung: Das Restgas wird in eine erwärmte ammoniakalische Silbernitratlösung eingeleitet.
Ergebnis: Es scheidet sich elementares Silber ab. Dabei färbt sich die Lösung schwarzbraun. Man errechnet aus dem Restgas die prozentuale Zusammensetzung des Gasgemisches.
Erläuterung: Durch Natronlauge wird das Kohlendioxid gebunden. Das Kohlenmonoxid reduziert die $[Ag(NH_3)_2]^+$-Ionen der ammoniakalischen Silbersalzlösung zu elementarem Silber. Man kann aus der Zusammensetzung des Gases mit Hilfe der graphischen Darstellung (siehe Tabelle) auf die im Reaktionsraum herrschende Temperatur schließen.
Bemerkung: Der Kolbenprober ist sofort nach dem Versuch mehrmals mit schwach angesäuertem Wasser auszuspülen.

Kohlendioxid und Kohlenmonoxid im Gleichgewicht neben Kohlenstoff (nach O. BOUDOUARD)

t in °C	$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$		Generatorgas	
	% CO_2	% CO	% CO_2	% CO
450	98	2	<19,4	< 1,4
550	89,3	10,7	16,9	5,2
650	61	39	10,2	16,3
750	25	75	3,3	27,9
800	7	93	1,3	31,1
900	3,5	96,5	0,32	32,8
1000	0,7	99,3	0,09	33,2

Kohlendioxid

359 Darstellung von Kohlendioxid aus Karbonaten

Gasentwickler, Gasableitungsrohr
Salzsäure (25%ig), Marmor

Durchführung: Man läßt in einem Gasentwickler 25%ige Salzsäure auf Marmor einwirken.
Ergebnis: Es ensteht Kohlendioxid.

Eine Kerze erlischt in Kohlendioxid 360

a) Kohlendioxidentwickler, Standzylinder, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindungen, Verbrennungslöffel
Kerze
b) Kohlendioxidentwickler, 2 weite Standzylinder, Gaseinleitungsrohr, Schlauchverbindungen, Blechtreppe
Kerzen

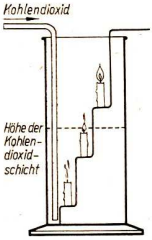


Abb. 127 Kerzentreppe

Durchführung a: Man leitet Kohlendioxid auf den Boden eines aufrechtstehenden Standzylinders. Dann wird auf einem Verbrennungslöffel eine brennende Kerze in den Zylinder eingeführt.
Ergebnis: Die Kerze erlischt, sobald die Flamme in die Kohlendioxidschicht gelangt.
Durchführung b (Die Kerzentreppe): Auf einem treppenartig geknickten Blechstreifen oder ähnlichem werden vier Kerzen in verschiedener Höhe befestigt (Abb. 127).
Man entzündet die Kerzen und führt das Gestell in einen weiten Standzylinder ein. Dann leitet man Kohlendioxid durch ein langes Gaseinleitungsrohr auf den Grund des Zylinders.
Ergebnis: Die Kerzenflammen erlöschen, sobald die Oberfläche der Kohlendioxidfüllung sie erreicht. So kann man die Höhe der Füllung erkennen, obwohl das Gas farblos ist.
Erläuterung a und b: Die Litermasse des Kohlendioxids beträgt bis 0 °C und 760 Torr 1,9768 g, die der Luft 1,293 g; die Dichte des Kohlendioxids ist demnach 1,5 mal so groß wie die Dichte der Luft.

Experimentelle Nachweise für die Dichte des Kohlendioxids 361

a) Kohlendioxidentwickler, Zylinder
Tabakrauch
b) Trichter, Kohlendioxidentwickler
Seifenblasen
c) Kohlendioxidentwickler, 3 Standzylinder
Kerze

Durchführung a (Die Kohlendioxid-Bodenschicht wird sichtbar gemacht): Man überschichtet vorsichtig in einem Zylinder enthaltenes Kohlendioxid mit Tabakrauch.
Ergebnis: Es tritt keine Vermischung beider Schichten ein. Der Rauch lagert sich über das farblose Kohlendioxid.
Durchführung b (Seifenblasen auf Kohlendioxid): Durch einen senkrecht befestigten großen Trichter leitet man von unten her bis zum Überfließen Kohlendioxid ein. Nun läßt man Seifenblasen auf das Gas fallen.
Ergebnis: Die Seifenblasen schwimmen auf der Kohlendioxidschicht.
Durchführung c (Umgießen von Kohlendioxid): Man setzt eine brennende Kerze auf den Boden eines Standzylinders. Einen zweiten Zylinder läßt man offen stehen, einen dritten füllt man mit Kohlendioxid. Nun gießt man auf gleiche Art, wie man Wasser aus einem Gefäß in ein anderes gießt, das Gas aus dem Zylinder langsam und vorsichtig in den luftgefüllten Zylinder. Da Kohlendioxid farblos ist, kann man

das Überfließen nicht sehen. Dann gießt man das Kohlendioxid aus dem zweiten Zylinder in den dritten mit der brennenden Kerze (Abb. 128).
Ergebnis: Die Kerzenflamme erlischt sofort. Den Vorgang des Umgießens kann man auch sichtbar machen, wenn man das Kohlendioxid im ersten Zylinder mit Tabakrauch durchschüttelt oder wenn man in den ersten Zylinder einen Tropfen konzentrierte Salzsäure und in den zweiten Zylinder einen Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung eintropfen läßt (Bildung von Ammoniumchloridnebeln).

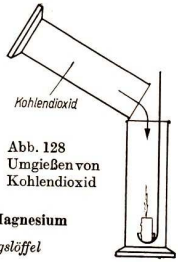


Abb. 128
Umgießen von Kohlendioxid

362 Reduktion von Kohlendioxid zu elementarem Kohlenstoff durch Magnesium

Kohlendioxidentwickler, Brenner, Tiegelzange oder Verbrennungslöffel
Magnesiumband oder -späne

Durchführung: Man senkt in einen mit Kohlendioxid gefüllten Standzylinder ein brennendes Magnesiumband oder einen Verbrennungslöffel mit brennenden Magnesiumspänen.
Ergebnis: Das Magnesium brennt im Kohlendioxid weiter. Dabei scheidet sich Kohlenstoff ab; an den Wänden des Zylinders schlägt sich Magnesiumoxid nieder:

$$2\,Mg + CO_2 \rightarrow 2\,MgO + C.$$

363 Bindung des Kohlendioxids durch Laugen

Kohlendioxidentwickler, Kristallisierschale, weites Reagenzglas, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, Schlauch, Quetschhahn
Natronlauge (verd.) oder Ammoniaklösung bzw. Kalilauge

Durchführung: Man füllt ein weites Reagenzglas mit Kohlendioxid, versetzt mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniaklösung und verschließt es mit einem durchbohrten Stopfen, in dem ein einseitig zur Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt, auf das ein mit einem Quetschhahn verschlossenes Schlauchstück geschoben wird (Abb. 129). Man schüttelt kräftig, hält die Öffnung des Schlauches unter Wasser und öffnet den Quetschhahn.
Ergebnis: Das Wasser wird langsam hochgesaugt.
Erläuterung: Kohlendioxid wird durch Laugen gebunden. Dabei bilden sich Karbonate:

$$2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O,$$
$$2\,NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O.$$

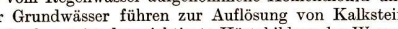
Abb. 129
Bindung von Kohlendioxid durch Laugen

364 Nachweis des Kohlendioxids

Kohlendioxidentwicker, Becherglas
Kalkwasser

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung von Kalkwasser): Man löst gebrannten Kalk in Wasser und filtriert vom Rückstand ab.

Durchführung: Kohlendioxid wird in Kalkwasser geleitet.
Ergebnis: Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Kalziumkarbonat:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CaCO_3\downarrow.$$

Weiterführung: Es wird weiterhin einige Zeit Kohlendioxid eingeleitet.
Ergebnis: Die Lösung wird wieder klar.
Erläuterung:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Bemerkung: Das vom Regenwasser aufgenommene Kohlendioxid und der Kohlendioxidgehalt der Grundwässer führen zur Auflösung von Kalkstein. Das gelöste Kalziumhydrogenkarbonat ist der wichtigste Härtebildner des Wassers.

Kohlenmonoxid

Vorsicht! Kohlenmonoxid ist ein gefährliches Blutgift. Ein Gehalt von 1% Kohlenmonoxid in der Luft wirkt tödlich, doch treten Vergiftungserscheinungen schon bei einem Gehalt von 0,1% Kohlenmonoxid auf. Bereits das Einatmen geringster Mengen muß vermieden werden. Man arbeite unter dem Abzug und prüfe vor den Versuchen, ob die Apparaturen gasdicht sind! !

Herstellung von reinem Kohlenmonoxid 365

Rundkolben, Tropftrichter, pneumatische Wanne, mehrere Gasbehälter, Gasableitungsrohr, Thermometer, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Wasserbad, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner
Schwefelsäure (konz.), Methansäure (98%ig)

Durchführung: Ein kleiner Rundkolben wird mit 50 ml konzentrierter Schwefelsäure beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr stecken. Man erwärmt ihn in einem Wasserbad auf 70 bis 80 °C und läßt aus dem Tropftrichter langsam 50 ml 98%ige Methansäure zutropfen. Bereits mit den ersten Tropfen soll eine Gasentwicklung einsetzen, anderenfalls muß die Schwefelsäure vor weiterer Zugabe noch mehr erwärmt werden. Nachdem die Gasentwicklung in Gang gekommen ist, wird das Wasserbad nicht weiter erwärmt.
Ergebnis: Man erhält Kohlenmonoxid in gleichmäßigem Strom. Die eingesetzte Menge Methansäure liefert 10 l Kohlenmonoxid. Man fängt das Gas in mehreren Gasbehältern auf und führt damit die Versuche 368 bis 372 durch.

Reduktion von Kohlendioxid durch elementaren Kohlenstoff (Boudouard-Gleichgewicht) 366

Kohlendioxidentwickler, Verbrennungsrohr (Länge 200 bis 300 mm, lichte Weite 8 bis 10 mm), 2 Trockenrohre, Glasrohr, durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner
Natriumhydroxidplätzchen, Kalziumchlorid, getrocknete Aktivkohle (gekörnt), Glaswolle

Vorbereitende Arbeiten: Man verbindet einen Kohlendioxidentwickler über ein Trockenrohr mit Kalziumchlorid mit einem waagerecht an einem Stativ befestigten Quarz- oder Supremaxrohr, in das man zwischen Glaswollebäusche gekörnte Aktivkohle füllt. Man verschließt das Rohr mit einem durchbohrten Stopfen, in dem ein Trockenrohr mit Natriumhydroxidplätzchen steckt. Das Trockenrohr wird durch einen durchbohrten Stopfen mit einem gebogenen und zur Spitze ausgezogenen Glasrohr verschlossen (Abb. 130).

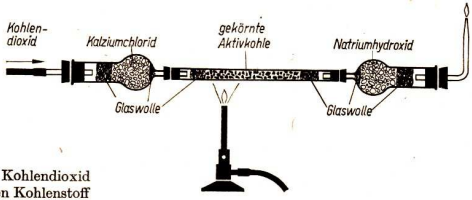


Abb. 130
Reduktion von Kohlendioxid durch elementaren Kohlenstoff

Durchführung: Man leitet nun durch die Apparatur in langsamen Strom Kohlendioxid und erhitzt die Aktivkohle kräftig.
Bemerkung: Je geringer der Durchmesser des verwendeten Rohres ist, desto besser gelingt der Versuch.
Ergebnis: Am endständigen Glasrohr läßt sich Kohlenmonoxid entzünden.
Erläuterung: Kohlendioxid wird bei hohen Temperaturen durch Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid reduziert (BOUDOUARD-Gleichgewicht vgl. Versuch 357).

$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO\,; \quad Q = +41{,}2\,\text{kcal}.$$

367 Reduktion des Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid durch Zink

Kohlendioxidentwickler, Verbrennungsrohr, U-Rohr, Standzylinder, Deckplatte, Gasableitungsrohr, pneumatische Wanne, 2 durchbohrte Gummistopfen, 2 Gummistopfen, Schlauchverbindung, Stativmaterial, Brenner
Zinkpulver, Natronkalk oder Natriumhydroxidplätzchen, Holzspan

Durchführung: Man verbindet einen Kohlendioxidentwickler mit einem Verbrennungsrohr, füllt es mit Zinkstaub und schließt ein U-Rohr mit Natronkalk oder Natriumhydroxidplätzchen an, in dem überschüssiges Kohlendioxid absorbiert wird (Abb. 131). Nun wird Kohlendioxid durch die Apparatur geleitet und der Zinkstaub erhitzt. Das entstehende Gas wird pneumatisch in einem kleinen Standzylinder aufgefangen. Man entzündet es mit einem brennenden Holzspan.
Ergebnis: Kohlendioxid wird durch erhitztes Zink zu Kohlenmonoxid reduziert:

$$CO_2 + Zn \rightarrow CO\uparrow + ZnO\,.$$

Bemerkung: Das entstehende Kohlenmonoxid ist durch Wasserstoff verunreinigt. Will man wasserstofffreies Kohlenmonoxid erzeugen, so muß das Kohlendioxid

mittels Schwefelsäure getrocknet und der Zinkstaub durch kräftiges Erhitzen in einem Reagenzglas entwässert werden.

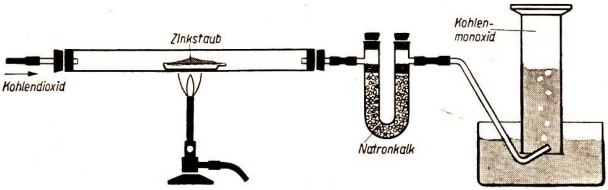


Abb. 131 Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid durch Zink

Quantitative Verbrennung von Kohlenmonoxid 368

Gasbehälter mit Kohlenmonoxid, Apparatur von Versuch 258, Kristallisierschale
Kupfer(II)-oxid (Drahtform), Kalkwasser

Durchführung: Man verwendet die Apparatur von Versuch 258 (vgl. Abb. 91) und verfährt analog. Einer der beiden Kolbenprober wird mit 50 ml Kohlenmonoxid gefüllt. Nun leitet man das Kohlenmonoxid einige Male über das glühende Kupfer(II)-oxid, läßt erkalten und notiert den Kolbenstand. Danach drückt man das entstandene Kohlendioxid aus dem Kolbenprober in ein Schälchen mit Kalkwasser.
Ergebnis: Das Kohlenmonoxid wird durch glühendes Kupfer(II)-oxid zu Kohlendioxid oxydiert, eine Volumenänderung tritt dabei nicht ein.
Erläuterung: Der Versuch demonstriert, daß aus einem Raumteil Kohlenmonoxid bei der Oxydation ein Raumteil Kohlendioxid entsteht:

$$\underset{1\,\mathrm{RT}}{CO} + CuO \rightarrow \underset{1\,\mathrm{RT}}{CO_2} + Cu\,.$$

Bemerkung: Der Versuch kann zur Erläuterung der Hypothese von AVOGADRO dienen.

Quantitative Verbrennung von Kohlenmonoxid im Eudiometerrohr 369

Glockengasbehälter mit Kohlenmonoxid, Sauerstoffentwickler, 2 Eudiometerrohre mit Platinelektroden, 2 Niveaugefäße, Schlauchverbindungen, Funkeninduktor, Stromzuleitungsdrähte, Stativmaterial
Natriumsulfatlösung (konz.), Schwefelsäure (konz.), Natronlauge (verd.)

Durchführung: In je eine Apparatur von Versuch 39 (vgl. Abb. 24) füllt man erst 3 ml Kohlenmonoxid und dann 3 ml Sauerstoff ein. Als Sperrwasser verwendet man in der ersten Apparatur eine konzentrierte Natriumsulfatlösung, der wenig Schwefelsäure zugesetzt wird, und in der zweiten Apparatur verdünnte Natronlauge. Man entzündet das Gasgemisch.

Ergebnis:

Apparatur I:

Versuch	ml CO	ml O_2	Volumen nach Zündung in ml
I	3	3	4,4
II	3	3	4,6
III	3	3	4,5
Mittelwert			4,5

Der Gasrest besteht aus Kohlendioxid und Sauerstoff.

Apparatur II:

Man liest erst nach kräftigem Schütteln ab.

Versuch	ml CO	ml O_2	Volumen nach Zündung in ml
I	3	3	1,5
II	3	3	1.6
III	3	3	1,4
Mittelwert			1,5

Der Gasrest besteht nur aus Sauerstoff.

Erläuterung: Die unterschiedlichen Ergebnisse des Versuches sprechen für folgenden Reaktionsverlauf:

$$2\,RT\,CO + 1\,RT\,O_2 \rightarrow 2\,RT\,CO_2.$$

Mit Hilfe des Versuchs kann die Zweiatomigkeit der Sauerstoffmoleküle erläutert werden.

Bemerkung: Die angesäuerte Natriumsulfatlösung verhindert, daß sich größere Mengen des entstehenden Kohlendioxids lösen. Die verdünnte Natronlauge hingegen bindet das Kohlendioxid. Aus der Differenz der bei Apparatur I und II erhaltenen Volumina ergibt sich das Volumen des entstandenen Kohlendioxids.

370 Katalytische Oxydation von Kohlenmonoxid durch Wasserdampf (Konvertierung)

Gasbehälter mit Kohlenmonoxid, 2 Waschflaschen, Verbrennungsrohr, 2 Schlauchverbindungen, 2 Gummistopfen (durchbohrt), Schlauchverbindungen, Stativmaterial, 2 Brenner Natronlauge (verd.), Kalkwasser, Glaswolle, Sand, Eisenpulver

Vorbereitende Arbeiten: Man verbindet einen Gasbehälter mit Kohlenmonoxid über eine Waschflasche, in der sich verdünnte Natronlauge zur Absorption von Kohlendioxid-Beimengungen befindet, mit einem Verbrennungsrohr. Es ist entsprechend

Abbildung 132 mit feuchtem Sand und Eisenpulver gefüllt. An das Verbrennungsrohr wird eine Waschflasche mit Kalkwasser angeschlossen. Das ausströmende Gas wird in den Kamin eines Brenners geleitet. Dadurch wird nichtumgesetztes Kohlenmonoxid ohne Gefahr einer Knallgasexplosion verbrannt.

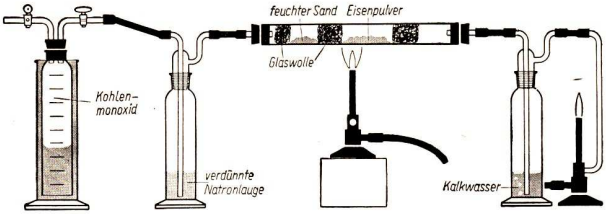


Abb. 132 Katalytische Oxydation von Kohlenmonoxid durch Wasserdampf

Durchführung: Man leitet Kohlenmonoxid durch die Apparatur. Sobald die Knallgasprobe negativ ausfällt, erhitzt man den Eisenkatalysator auf dunkle Rotglut (etwa 500 °C).
Ergebnis: Alsbald trübt sich das Kalkwasser in der endständigen Waschflasche.
Erläuterung: Kohlenmonoxid wird durch Wasserdampf bei 500 °C zu einem großen Teil katalytisch oxydiert (konvertiert):

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2.$$

Absorption von Kohlenmonoxid durch ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung 371

Gasbehälter mit Kohlenmonoxid, Rundkolben (100 ml), Erlenmeyerkolben (150 ml), Becherglas, 3 rechtwinklig gebogene Glasrohre, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Quetschhahn
Kupfer(I)-chlorid, Ammoniaklösung, Kupferdrahtnetz (oder Kupferwollebausch), rote Tinte

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung von ammoniakalischer Kupfer(I)-chloridlösung): Man löst in einem Erlenmeyerkolben 20 g Kupfer(I)-chlorid in 75 ml destilliertem Wasser und setzt 25 ml konzentrierte Ammoniaklösung zu. Dann stellt man in die Lösung ein zusammengerolltes Kupferdrahtnetz und verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen.
Durchführung: Man füllt einen Rundkolben mit 20 ml ammoniakalischer Kupfer-(I)-chloridlösung und verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Gaseinleitungsrohr bis in die Flüssigkeit führt. Es wird mit einem mit Kohlenmonoxid gefüllten Gasbehälter verbunden; der Verbindungsschlauch ist mit einem Quetschhahn versehen. In der zweiten Stopfenbohrung steckt ein Ableitungsrohr, das in ein Becherglas mit angefärbtem Wasser eintaucht (Abb. 133). Man verdrängt nun die Luft im Rundkolben durch Kohlenmonoxid. Dann wird der Quetschhahn verschlossen und die Verbindung mit dem

Gasbehälter gelöst. Man schüttelt nun den Rundkolben.
Ergebnis: Nach kurzer Zeit setzt die Absorption des Kohlenmonoxids ein; im Ableitungsrohr steigt gefärbtes Sperrwasser nach oben.
Erläuterung: Der Versuch veranschaulicht das Prinzip der Gasfeinreinigung beim HABER-BOSCH-Verfahren.
Bemerkung: Man kann auch die Apparatur von Versuch 363 verwenden!

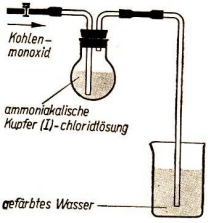


Abb. 133
Absorption von Kohlenmonoxid durch ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung

372 Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel

Gasbehälter mit Kohlenmonoxid, Verbrennungsrohr, Waschflasche, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, 2 Brenner Kupfer(II)-oxid, Eisen(III)-oxid, Kalkwasser

Durchführung: Man leitet Kohlenmonoxid durch ein Verbrennungsrohr, in dem sich Kupfer(II)-oxid oder Eisen(III)-oxid befindet. An das Verbrennungsrohr schließt man eine Waschflasche mit Kalkwasser an. Das austretende Gas wird in den Kamin eines Brenners geleitet. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird das Kupfer(II)-oxid beziehungsweise das Eisen(III)-oxid erhitzt.
Ergebnis: Die Oxide werden zu den Metallen reduziert, in der Waschflasche scheidet sich Kalziumkarbonat aus.

Kohlensäure und Karbonate

Kohlensäure

373 Bildung und Zerlegung von Kohlensäure

Kohlendioxidentwickler, Kolbenprober, starkwandiges Reagenzglas, Bechergläser, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz Lackmuspapier, Lackmuslösung, Selterswasser

Durchführung:
a) Man leitet Kohlendioxid in Wasser und prüft die Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier.
b) Man prüft die Reaktion von Selterswasser mit Lackmuspapier.
c) Man füllt Selterswasser in ein starkwandiges Reagenzglas, das mit einem Kolbenprober fest verbunden wird. Man erzeugt einen Unterdruck und übt anschließend auf die Lösung einen Druck aus.
d) Man erhitzt Selterswasser und prüft anschließend dessen Reaktion mit Lackmuspapier.
Ergebnis:
a) und b) Die Lösungen reagieren sauer.

c) Die Löslichkeit des Kohlendioxids in Wasser ist stark druckabhängig. Erzeugt man einen Unterdruck, so entweicht Kohlendioxid unter Aufbrausen. Übt man einen Druck aus, so löst sich wieder ein Teil des Kohlendioxids. (Der Versuch ist geeignet, um das Prinzip von LE CHATELIER-BRAUN in bezug auf den Druckeinfluß zu veranschaulichen.)
d) Nach dem Erhitzen reagiert die Lösung neutral.

Karbonate

Karbonate sind Kohlenstoffverbindungen 374

2 Reagenzgläser, Trichter, Reibschale, Pistill, Filter, Brenner, Steinunterlage
Kreide, Salzsäure (verd.), Magnesiumpulver, Magnesiumband

Durchführung: 2,5 g pulverisierte Kreide werden mit 2 g Magnesiumpulver gut vermengt. Es entsteht eine graugefärbte Mischung, die auf einer Steinunterlage mit Hilfe eines Magnesiumbandes entzündet wird.
Ergebnis: Unter Funkensprühen entzündet sich das Gemisch und verbrennt. Es verbleibt ein grauer Rückstand.
Weiterführung: Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit einem Reagenzglas auf, versetzt ihn mit verdünnter Salzsäure und filtriert.
Ergebnis: Auf dem Filter verbleibt Kohlenstoff als schwarzer Rückstand.
Erläuterung: Magnesium wirkt reduzierend:

$$CaCO_3 + 2\,Mg \rightarrow \underbrace{\underset{\text{weiß}}{CaO} + \underset{\text{weiß}}{2\,MgO}}_{\text{löslich in Salzsäure}} + \underset{\text{schwarz}}{C}\,,$$

unlöslich in Salzsäure

$$CaO + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O\,,$$

$$MgO + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O\,.$$

Zersetzung der Karbonate durch Säuren 375

Reagenzgläser
Marmor, Kreide, Kalkstein, Magnesit, Salzsäure (verd.), Schwefelsäure (verd.), Spateisenstein

Durchführung: In Reagenzgläsern übergießt man Marmor, Kreide, Kalkstein, Magnesit und Spateisenstein
a) mit verdünnter Salzsäure,
b) mit verdünnter Schwefelsäure.
Ergebnis: Alle Karbonate lösen sich unter kräftigem Aufbrausen in Salzsäure; es entwickelt sich Kohlendioxid.

$$MgCO_3 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow\,.$$

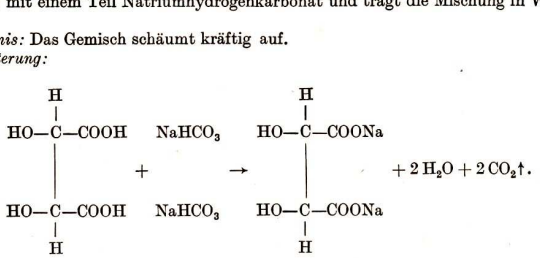
Magnesit löst sich in Schwefelsäure. Die Kohlendioxidentwicklung hört bei Reaktion der übrigen Karbonate mit Schwefelsäure bald auf.

Erläuterung: Schwefelsäure reagiert mit den Karbonaten unter Bildung schwerlöslicher Sulfate, die als schützende Oberflächenschicht eine weitere Zersetzung des darunterliegenden Karbonats verhindern.

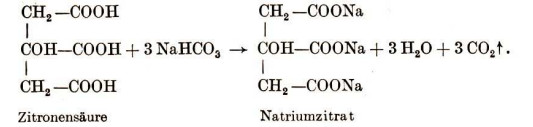
376 Zersetzung von Natriumhydrogenkarbonat durch Säuren

a) Reagenzglas
Natriumhydrogenkarbonat, Weinsäure (oder Zitronensäure)
b) Trinkglas, Glasstab
Rohrzucker, Weinsäure (oder Zitronensäure), Natriumhydrogenkarbonat

Durchführung a: Man vermischt zwei Teile pulverisierte Weinsäure (oder Zitronensäure) mit einem Teil Natriumhydrogenkarbonat und trägt die Mischung in Wasser ein.
Ergebnis: Das Gemisch schäumt kräftig auf.
Erläuterung:



Weinsäure Natriumtartrat



Zitronensäure Natriumzitrat

In festem Zustande wirken die Reagenzien nicht aufeinander ein. In Lösung dissoziiert die Säure in Wasserstoffionen und Säurerestionen, das Natriumhydrogenkarbonat in Natriumionen und Hydrogenkarbonationen. Die Wasserstoff- und Hydrogenkarbonationen treten zu Kohlensäure zusammen, die sofort in Wasser und Kohlendioxid zerfällt:

$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3; \quad H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow.$$

Durchführung b (Herstellung eines Brausepulvers): Man vermischt zwei Teile Zucker mit zwei Teilen Weinsäure und einem Teil Natriumhydrogenkarbonat.
Ergebnis: Beim Eintragen der Mischung in Wasser bildet sich Brauselimonade.

Reagenzgläser
Natriumkarbonat, Natriumhydrogenkarbonat, Lackmuspapier, Magnesiumband

Durchführung: Man löst Natriumkarbonat sowie Natriumhydrogenkarbonat in Wasser und prüft die Reaktion der wäßrigen Lösungen
a) mit Lackmuspapier und b) mit Magnesiumband.
Ergebnis: Natriumkarbonatlösung reagiert stark alkalisch; die Natriumhydrogenkarbonatlösung reagiert ebenfalls alkalisch, doch deutlich schwächer.
Die Natriumkarbonatlösung reagiert nicht mit Magnesium. In der Natriumhydrogenkarbonatlösung tritt Wasserstoffentwicklung auf. Bei längerem Einwirken entsteht ein weißer Niederschlag.
Erläuterung:

$$CO_3^{2-} + HOH \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} HCO_3^- + OH^-$$
(basische Reaktion)

$$HCO_3^- + HOH \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} H_2CO_3 + OH^-$$
(basische Reaktion)

$$2\,NaHCO_3 + \quad Mg \longrightarrow Na_2Mg(CO_3)_2 + H_2.$$

Bei der Dissoziation des Hydrogenkarbonats entstehen Wasserstoffionen, deshalb reagiert Natriumhydrogenkarbonat mit Metallen wie eine Säure.

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}.$$

Zusammenhang zwischen Karbonat- und Hydrogenkarbonat 378

a) Becherglas
Natriumkarbonatlösung (konz.)
b) Reagenzgläser, Reagenzglashalter, durchbohrter Gummistopfen, Gasableitungsrohr
Natriumhydrogenkarbonat (fest), Kalkwasser
c) Becherglas
Seltenswasser, Kalkwasser
d) Reagenzgläser, weites Reagenzglas, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, Brenner
Kalziumkarbonatlösung, Kalkwasser

Durchführung a (Bildung von Natriumhydrogenkarbonat): Man läßt unter gleichen Bedingungen wie bei Versuch 363 Natriumkarbonatlösung mit Kohlendioxid reagieren.
Ergebnis: Natriumkarbonatlösung bindet Kohlendioxid:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\,NaHCO_3.$$

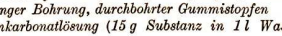
Durchführung b (Zersetzung von Natriumhydrogenkarbonat): In einem Reagenzglas, verschlossen durch einen durchbohrten Stopfen mit Gasableitungsrohr, wird festes Natriumhydrogenkarbonat erhitzt.
Das Gasableitungsrohr taucht in eine Vorlage mit Kalkwasser.

Ergebnis: An der Reagenzglaswand schlägt sich Wasser nieder, das entstehende Kohlendioxid trübt das Kalkwasser.

$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\,.$$

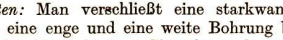
Durchführung c: Man versetzt Kalkwasser mit wenig Selterswasser und gibt dann zu dem entstandenen Kalziumkarbonatniederschlag einen Überschuß von Selterswasser.
Ergebnis: Zunächst entsteht ein Niederschlag von Kalziumkarbonat, der sich im Überschuß des Fällungsmittels löst:

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaCO_3\downarrow$$



$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2\,.$$

Durchführung d: Man erhitzt in einem weiten Reagenzglas, das durch einen durchbohrten Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen wird, die bei Durchführung c) erhaltene Lösung und läßt das Gasableitungsrohr in Kalkwasser eintauchen.
Ergebnis: Das Kalkwasser in der Vorlage wird getrübt; aus der Kalziumhydrogenkarbonatlösung scheidet sich Kalziumkarbonat ab (Kesselsteinbildung):



$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\,.$$

Bemerkung a bis d: Die Versuche können auch zur Erläuterung des Begriffs „umkehrbare Reaktion" dienen.

379 Naßfeuerlöscher

Starkwandige Weithalsflasche (500 ml), Reagenzglas, Glasstab, Glasrohr, Gummistopfen mit weiter und enger Bohrung, durchbohrter Gummistopfen
Natriumhydrogenkarbonatlösung (15 g Substanz in 1 l Wasser), Salzsäure (25%ig), Fit (flüssige Seife o. ä.)

Vorbereitende Arbeiten: Man verschließt eine starkwandige Weithalsflasche mit einem Stopfen, der eine enge und eine weite Bohrung besitzt. In die enge Bohrung wird ein stumpfwinklig gebogenes Glasrohr, in die weite Bohrung ein Reagenzglas (Thüringer Geräteglas) eingeführt. Um den Versuch zu erleichtern, kann man das Reagenzglas, nachdem es in den Stopfen eingepaßt wurde, am Boden unter ständigem Drehen auf Rotglut erhitzen und den Boden vorsichtig kugelförmig aufblasen (Abb. 134).
Durchführung: Das Reagenzglas wird mit 25%iger Salzsäure gefüllt und durch einen weichen durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen Bohrung einen Glasstab aufnimmt. Die Weithalsflasche wird mit Natriumhydrogenkarbonatlösung gefüllt. Man stößt nun den Glasstab durch den dünnen Boden des Reagenzglases und richtet die Mündung des stumpfwinkligen Rohres gegen brennende Holzwolle.
Ergebnis: Die Natriumhydrogenkarbonatlösung spritzt bis zu 6 m weit aus dem Glasrohr heraus.

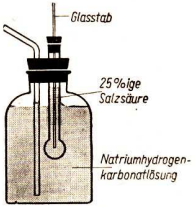
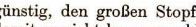


Abb. 134 Modell eines Naßfeuerlöschers

Erläuterung: Natriumhydrogenkarbonat und Salzsäure setzen sich zu Natriumchlorid, Wasser und Kohlendioxid um.
Das Kohlendioxid übt einen Druck auf die Lösung aus, die dadurch aus dem Glasrohr herausgepreßt wird.



$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2\uparrow .$$

Bemerkung:
a) Es ist günstig, den großen Stopfen bei der Durchführung des Versuches festzuhalten, damit er nicht herausgeschleudert wird.
b) Ein Zusatz von Fit, FW 6, flüssiger Seife oder ähnlichem zur Natriumhydrogenkarbonatlösung ermöglicht es, das Prinzip eines Schaumlöschers zu demonstrieren.[1]

Kalkbrennen (in Anlehnung an den technischen Prozeß) 380

Quarzrohr (Länge 300 mm, lichte Weite 20 mm) oder Supremaxrohr (mit Magnesiarinnen ausgekleidet), Becherglas, behelfsmäßiges Thermoskop (vgl. Abb. 136), Reagenzgläser, Trichter, Wasserstrahlpumpe, 2 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Filter, Stativmaterial, 2 rechtwinklig gebogene Glasrohre, Brenner
Marmor (gekörnt), Aktivkohle (gekörnt, bei Verwendung eines Supremaxrohres gut ausgeglüht), Glaswolle, Salzsäure, Phenolphthaleinlösung

Vorbereitende Arbeiten: Ein Quarzrohr oder dünnwandiges Supremaxrohr wird senkrecht an einem Stativ befestigt. Man verschließt die untere Öffnung durch einen durchbohrten und seitlich eingekerbten Gummistopfen mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr, das mit einem Sauerstoffentwickler verbunden werden kann, und schiebt einen Glaswollebausch bis dicht über den Stopfen. Nun wird das Rohr mit einem Gemisch von gleichen Mengen gekörntem Marmor und gekörnter Aktivkohle gefüllt. Die obere Öffnung des Rohres wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dem ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr steckt, das mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird (Abb. 135).
Bei Verwendung eines Supremaxrohres muß die Kohle vorher in einem bedeckten Tiegel ausgeglüht werden. Ferner empfiehlt es sich, die Wandung, wie bei Versuch 357 beschrieben, mit Magnesiarinnen auszukleiden.
Durchführung: Nun erhitzt man den unteren Teil des Rohres auf Rotglut, saugt mit der Wasserstrahlpumpe einen kräftigen Luftstrom durch die Apparatur und entfernt den Brenner. Man kann das Verbrennungsrohr auch mit einem Sauerstoffentwickler verbinden und Sauerstoff durchleiten.
Ergebnis: Die Kohle verbrennt.
Weiterführung: Sobald die Kohle verbrannt ist, wird das Reaktionsprodukt aus dem Rohr herausgeschüttet.

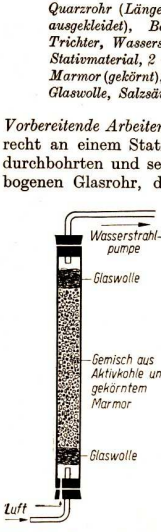


Abb. 135 Demonstration des Kalkbrennens

[1] Kirschke, W.: Chemie in der Schule, 1958, Heft 6, Seite 273.

Nach dem Erkalten der zunächst unverändert erscheinenden Stücke führt man folgende Proben durch:
a) Einige Stücke werden in einem Becherglas mit wenigen Tropfen Wasser versetzt. Unter Zischen zerfallen die Stücke zu einem Pulver.
b) Einige Stücke werden in einem Thermoskop (Abb. 136) mit wenigen Tropfen Wasser versetzt. Die angefärbte Flüssigkeit im Manometerrohr steigt nach oben, ein Zeichen, daß bei dieser Reaktion Wärme entsteht.
c) Man verrührt das bei a) erhaltene Pulver mit einem Wasserüberschuß. Ein Teil dieser Aufschlämmung wird mit Salzsäure versetzt. Eine gleiche Probe wird mit dem Marmor durchgeführt. Das Reaktionsprodukt braust bei Salzsäurezugabe nicht oder nur sehr wenig auf. Der ungebrannte Marmor reagiert danach heftig mit Salzsäure.
Ein weiterer Teil der Aufschlämmung wird filtriert. Das Filtrat prüft man mit Phenolphthaleinlösung. Es reagiert alkalisch.

Abb. 136
Thermoskop

Ergebnis: Kalziumkarbonat zerfällt beim Erhitzen auf etwa 1000 °C in Kalziumoxid (Branntkalk) und Kohlendioxid. Der entstandene Branntkalk reagiert heftig mit Wasser unter Bildung von Kalziumhydroxid. Die wäßrige Lösung von Kalziumhydroxid reagiert alkalisch:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^-.$$

381 Brennen von Kalk

Verbrennungsrohr (Länge 300 mm, lichte Weite 10 bis 20 mm), 2 Waschflaschen, schwerschmelzbare Reagenzgläser, durchbohrte Gummistopfen, Gummigebläse oder Wasserstrahlpumpe, Stativmaterial, Brenner
Marmor (gekörnt), Natronlauge (konz.), Kalkwasser, Bariumkarbonat, Magnesiumkarbonat

Durchführung: In ein Verbrennungsrohr, das mit 2 Waschflaschen verbunden ist, wird gekörnter Marmor gefüllt. Die erste Waschflasche ist mit Natronlauge, die zweite mit Kalkwasser beschickt (Abb. 137). Man erhitzt den Marmor kräftig; sobald er sich auf heller Rotglut befindet, leitet man einen mäßigen Luftstrom durch die

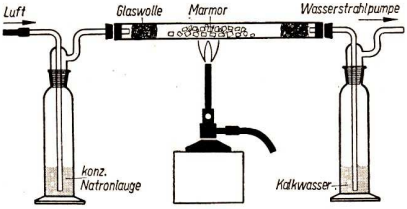


Abb. 137 Kalkbrennen

Apparatur, den man entweder mit einer Wasserstrahlpumpe oder einem Gummigebläse erzeugt.
Ergebnis: Das Kalkwasser trübt sich.
Erläuterung: Man erhitzt zum Vergleich in Reagenzgläsern Barium- und Magnesiumkarbonat. Bariumkarbonat läßt sich bei den im Versuch erzeugten Temperaturen nicht zerlegen, Magnesiumkarbonat zerfällt schon bei etwa 650 °C.
Bemerkung: Das Reaktionsprodukt kann wie bei Versuch 380 geprüft werden, allerdings verläuft die thermische Spaltung bei diesem Versuch nur unvollständig.

Abbinden von Mörtel 382

Kohlendioxidentwickler, Rundkolben, Abdampfschale, Waschflasche, Becherglas, Reagenzglas, 3 rechtwinklig gebogene Glasrohre, doppelt durchbohrter Stopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Messer
Marmor (gekörnt), Salzsäure (25%ig), Schwefelsäure (konz.), Löschkalk, Sand

Vorbereitende Arbeiten: Aus einem Teil Löschkalk und 3 bis 4 Teilen Sand unter Zusatz von wenig Wasser wird Mörtel hergestellt. Man trägt auf eine Keramikplatte eine etwa 1 cm hohe Schicht auf, die man in kleine Quader zerschneidet, die im Trockenschrank, auf der Heizung oder auf dem Ofen getrocknet werden, bis sämtliches überschüssiges Wasser vollständig ausgetrieben ist.
Ein trockener Rundkolben wird mit den Mörtelstücken beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führt ein Gaseinleitungsrohr, das über eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure mit einem Kohlendioxidentwickler verbunden wird. In der zweiten Stopfenbohrung steckt ein Gasableitungsrohr, das in ein Reagenzglas führt, das in einem Becherglas mit Wasser steckt (Abb. 138).
Durchführung: Man leitet trockenes Kohlendioxid durch die Apparatur.
Ergebnis: Es tritt starke Wärmeentwicklung auf. Dabei entsteht Wasserdampf, der durch das Kohlendioxid mitgerissen wird und sich im gekühlten Reagenzglas niederschlägt. Nach Beendigung des Versuchs übergießt man einige Mörtelstücke mit verdünnter Salzsäure. Dabei entwickelt sich Kohlendioxid.
Erläuterung: Beim Abbinden des Kalks reagiert Kalziumhydroxid unter Wärmeentwicklung mit Kohlendioxid. Es entstehen Kalziumkarbonat und Wasser:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O.$$

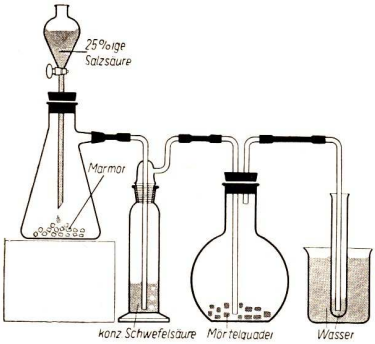


Abb. 138
Abbinden von Mörtel

383 Verkokung von Holz und Kohle

a) *Becherglas, schwerschmelzbares Reagenzglas, Reagenzglas, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner mit Schwalbenschwanzaufsatz*
Holzspäne

b) *Kugelrohr, schwerschmelzbares Reagenzglas, 2 Reagenzgläser, Kühlwasserbehälter, Glasstab, Glasrohr, durchbohrter Gummistopfen, doppelt durchbohrter Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Brenner mit Schwalbenschwanzaufsatz, Tiegelzange*
Braunkohle, Salzsäure (konz.), Watte

Durchführung a (Trockene Destillation des Holzes): In einem schwerschmelzbaren Reagenzglas, das waagerecht an ein Stativ gespannt ist, wird Holz erhitzt. Die entweichenden Gase leitet man in eine wassergekühlte Vorlage, aus der ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr nach oben führt (Abb. 139).

Ergebnis: Aus dem Glasrohr entweichen brennbare Gase; sie können an der Spitze des Gasableitungsrohres entzündet werden (Leuchtgasflamme). In der wassergekühlten Vorlage sammeln sich Teer und darüber wasserhelle Destillationsprodukte an. Im Reagenzglas bleibt Kohlenstoff zurück (Holzkohle).

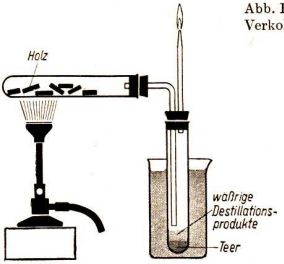


Abb. 139
Verkokung von Holz

Durchführung b (Verschwelung der Braunkohle): In der gleichen Apparatur wird in dem als Retorte dienenden Reagenzglas Braunkohle erhitzt. An das Reagenzglas schließen sich zwei gekühlte Vorlagen an; sie sind durch ein Kugelrohr verbunden, in dem sich ein Wattepfropfen als Filter befindet (Abb. 140). Die zweite Vorlage ist zur Hälfte mit Wasser gefüllt und trägt ein aufsteigendes Glasrohr, das zu einer Spitze ausgezogen ist.

Ergebnis: Es entweichen brennbare Gase, die entzündet werden können (Leuchtgasflamme). In der ersten Vorlage setzt sich schmieriger, schwarzbrauner Teer ab. Ein-

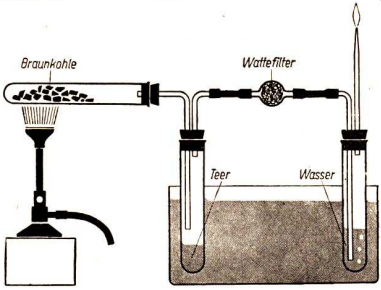
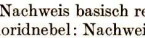


Abb. 140 Verschwelung von Braunkohle

zelne Teertröpfchen, die sich noch nicht in der Vorlage absetzen, werden im Wattefilter des Kugelrohres zurückgehalten.
Weiterführung (Untersuchung der Destillationsprodukte):
a) Man hält in die Leuchtgasflamme einen kalten, glasierten Porzellanscherben.
b) Man prüft den Geruch des entweichenden Gases, nachdem man die Flamme ausgeblasen hat.
c) Man hält über die Austrittsöffnung ein blankes Silberblech.
d) Das Wasser in der zweiten Vorlage wird mit Lackmuspapier geprüft.
e) Nach Entfernen der zweiten Vorlage prüft man das aus dem Kugelrohr ausströmende Gas mit einem Glasstab, der mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet ist.
Ergebnis:
a) An dem kalten Scherben kondensieren sich Wassertröpfchen: Nachweis von Wasserstoff.
Nachdem der Wasserdampf verdunstet ist, setzt sich Ruß an dem Scherben ab: Nachweis von Kohlenstoff.
b) Typischer „Gas"geruch.
c) Das Silber läuft erst rötlich, dann braunschwarz an; es bildet sich Silbersulfid (Nachweis von Schwefelwasserstoff):



$$H_2S + 2\,Ag \rightarrow Ag_2S + H_2\uparrow.$$

d) Lackmuspapier wird gebläut: Nachweis basisch reagierender Flüssigkeiten.
e) Bildung weißer Ammoniumchloridnebel: Nachweis von Ammoniak.

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl.$$

Erzeugung von Wassergas 384

Verbrennungsrohr (lichte Weite 10 mm), Kolbenprober oder Gasmeßglocke, Reagenzgläser Standzylinder, Glasrohr, T-Stück, durchbohrte Gummistopfen, Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Ventilgummi, Stativmaterial, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, 2 Brenner, Quetschhahn
Sand, Aktivkohle (geglüht), ammoniakalische Silbernitratlösung, Kalkwasser

Vorbereitende Arbeiten: Man verschließt eine Öffnung eines engen Verbrennungsrohres aus Supremax- oder Quarzglas (lichte Weite 10 mm) fest mit einem Gummistopfen. Dann füllt man
a) eine 50 mm lange Schicht feuchten Sand,
b) 3 bis 4 ml Wasser,
c) nochmals so viel Sand, daß das Wasser nicht ausfließen kann,
d) eine 100 mm lange Schicht ausgeglühte Aktivkohle ein.
Mit Hilfe eines dünnen Glasstabes bohrt man durch die Füllung einen Luftkanal.
Die Apparatur wird waagerecht an einem Stativ befestigt und über ein T-Stück mit einer Gasmeßglocke in einem wassergefüllten Standzylinder oder einem Kolbenprober verbunden. Das T-Stück verbindet man mit einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr und versieht die Schlauchverbindung mit einem Quetschhahn (Abb. 141).
Durchführung: Man erhitzt die Aktivkohle kräftig mit einem Brenner oder einem Gebläse. Sobald sich die Kohle in heller Rotglut befindet, erzeugt man durch vorsichtiges Erhitzen des feuchten Sandes mit einem zweiten Brenner wenig Wasser-

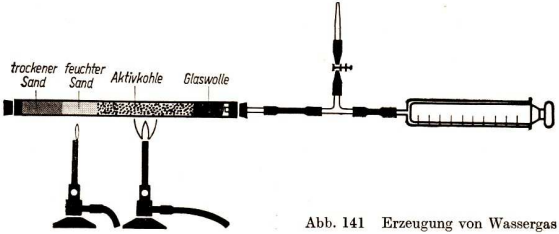


Abb. 141 Erzeugung von Wassergas

dampf. Dabei darf nicht zuviel Wasserdampf erzeugt und über die Kohle geleitet werden! Überschüssiger Dampf passiert unverändert die Kohle und kondensiert an den kälteren Teilen des Verbrennungsrohres.
Ergebnis: Es entsteht Wassergas.
Weiterführung: Mit dem Wassergas werden folgende Reaktionen durchgeführt:
a) Von Zeit zu Zeit versucht man, das austretende Gas an der Spitze des Glasröhrchens zu entzünden.
(Raum teilweise verdunkeln.) Das Gas verbrennt mit blauer Flamme.
b) Sobald dies gelungen ist, schließt man den Quetschhahn und läßt 80 bis 100 ml Gas in den Kolbenprober oder eine Gasmeßglocke einströmen. Dieses Gas bläst man in eine entleuchtete Bunsenflamme. Es tritt eine lange blaue Stichflamme auf.
c) Statt des Kolbenprobers schließt man ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr an, das in warme ammoniakalische Silbernitratlösung (vgl. Versuch 358) eintaucht. Das im Wassergas enthaltene Kohlenmonoxid reduziert die $[Ag(NH_3)_2]^+$-Ionen zu Silber, das sich als schwarzbrauner Niederschlag ausscheidet.
d) Man legt ein Reagenzglas mit Kalkwasser vor (Gaseinleitungsrohr vorher mit destilliertem Wasser abspülen). Es scheidet sich Kalziumkarbonat aus.
Erläuterung: Das entstehende Wassergas enthält je nach den Versuchsbedingungen und der verwendeten Kohle 48 bis 60% Wasserstoff, 3 bis 50% Kohlenmonoxid, 0,5 bis 6% Methan, 5 bis 30% Kohlendioxid und 3 bis 8% Stickstoff. Eine quantitative Analyse des Wassergases wird in Versuch 386 durchgeführt.

385 Veranschaulichung der Sauerstoffdruckvergasung von Braunkohlenbriketts

Sauerstoffentwickler, starkwandiges Quarzrohr (Länge 300 mm, lichte Weite 15 bis 20 mm), weites Glasrohr, Becherglas, Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr, Reagenzgläser, Exsikkator, 3 rechtwinklig gebogene Glasrohre, Glasstab, 5 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Stativmaterial, Asbestdrahtnetz, 2 Brenner
Brikettstückchen (erbsengroß, vorgetrocknet), Aktivkohle (geglüht), Glaswolle, Natronlauge, Salzsäure (konz.), Blei(II)-nitratlösung

Vorbereitende Arbeiten: Erbsengroße Brikettstückchen, von denen man den Kohlenstaub sorgfältig abgesiebt hat, werden durch vorsichtiges fächelndes Erhitzen in einem Eisentiegel teilweise entwässert. Die Temperatur soll dabei nicht über 150 °C ansteigen (Temperatur kontrollieren), keinesfalls dürfen die Stücke geglüht werden!

Die vorgetrocknete Kohle wird bis zur Durchführung des Versuches in einem geschlossenen Gefäß oder in einem Exsikkator aufbewahrt. Ein Quarzrohr wird senkrecht an einem Stativ befestigt. Man verschließt seine untere Öffnung mit einem durchbohrten Stopfen, in dem ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr steckt, das mit einem Sauerstoffentwickler oder einer Sauerstoffbombe verbunden wird. In das Rohr wird zunächst ein Bausch Glaswolle geschoben; dann beschickt man es mit einer 120 mm langen Schicht getrockneter Braunkohle und einer 50 mm langen Schicht Glaswolle. Nun wird das Rohr mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Gasableitungsrohr in ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr führt, das als Teerabscheider dient und in einem wassergefüllten Becherglas steht. Das seitliche Ansatzrohr wird über ein mit gekörnter Aktivkohle gefülltes, waagerecht an einem Stativ befestigtes Glasrohr mit einem Brenner verbunden (Abb. 142).

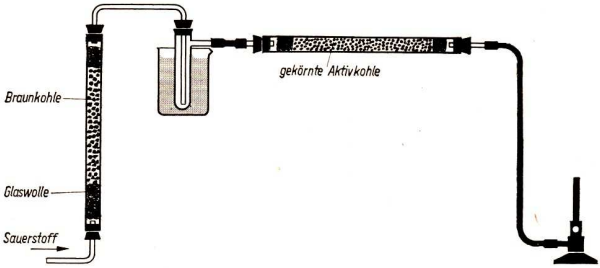


Abb. 142 Veranschaulichung der Sauerstoffdruckvergasung von Braunkohle

Durchführung: Man erhitzt den unteren Teil der Kohle zum Glühen. Sobald die Kohle glüht, erzeugt man einen kräftigen Sauerstoffstrom. Nachdem das entstehende Gas, das an dem mitgerissenen Teernebel zu erkennen ist, bis zur Aktivkohle gelangt ist, wartet man noch 3 Sekunden und entzündet es am Brenner.
Ergebnis: Das Gas brennt mit blauvioletter Flamme, die je nach der Stärke des Sauerstoffstromes so hoch wie eine Stadtgasflamme schlagen kann.
Weiterführung: Man gießt die wäßrigen Destillationsprodukte aus dem Teerabscheider in 2 Reagenzgläser. Die erste Probe versetzt man mit Natronlauge und hält einen Glasstab mit konzentrierter Salzsäure über die Mündung des Reagenzglases. Die zweite Probe wird mit einigen Millilitern Blei(II)-nitratlösung versetzt.
Ergebnis: Im ersten Fall entstehen Ammoniumchloridnebel – Nachweis von Ammoniak. Ein schwarzer Niederschlag von Blei(II)-sulfid im zweiten Reagenzglas beweist den Schwefelwasserstoffgehalt des entstandenen Gases.
Gefahrenhinweis: Ist die Kohle im Quarzrohr bis 5 cm unter die Glaswolleschicht weißglühend, so bricht man den Versuch wegen der Gefahr einer Knallgasbildung ab. Man kann zu diesem Versuch kein Supremaxrohr benutzen, weil es durch das entstehende Wasser leicht springt.

386 Quantitative Analyse von Stadtgas oder Wassergas[1]

2 Kolbenprober, beiderseitig verjüngte Rohre aus Quarz- oder Supremaxrohr (Länge 120 mm, lichte Weite 8 mm), Erlenmeyerkolben, 2 Kristallisierschalen, Gummistopfen, Ventilgummi Stativmaterial, Brenner, Asbestscheiben, Glaswolle
Natriumhydroxidplätzchen, Kupfer(II)-oxid (in Drahtform), ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung (Herst. Versuch 371)

Vorbereitende Arbeiten: Die Apparatur besteht aus zwei Kolbenprobern, die durch beiderseitig verjüngte Rohre aus Quarz- oder Supremaxglas verbunden werden. Die Glasrohre erhalten folgende Füllungen:
a) Kupfer(II)-oxid in Drahtform,
b) Natriumhydroxidplätzchen.
Auf beide Enden der Röhre wird eine Scheibe aus Asbestpappe geschoben (Abb. 143). Außerdem werden ein Vorratsgefäß mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chloridlösung und 2 Kristallisierschalen bereitgestellt.

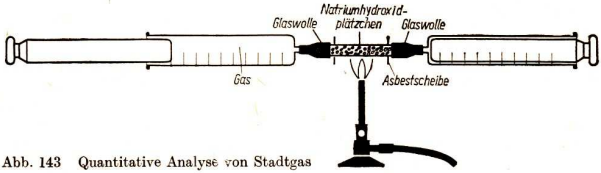


Abb. 143 Quantitative Analyse von Stadtgas

Durchführung: Man saugt in einen Kolbenprober 100 ml des zu untersuchenden Gases und setzt ihn an die Apparatur an. Der zweite Kolbenprober befindet sich in Nullstellung.
a) Absorption von Kohlendioxid.
Man leitet das Gas mehrmals durch das Rohr mit Natriumhydroxidplätzchen und notiert die eingetretene Kontraktion.
b) Absorption von Kohlenmonoxid.
Man löst den mit dem Restgas gefüllten Kolbenprober von der Apparatur, hält ihn vorsichtig (es darf weder Gas ein- noch ausströmen) in eine Lösung mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chloridlösung, saugt einige Milliliter ein und schüttelt. Dann drückt man die Lösung wieder vorsichtig heraus und wiederholt dies noch zweimal. Hierauf wird der Kolbenprober mit einem Stopfen verschlossen. Man bestimmt die erfolgte Kontraktion.
c) Wasserstoff und Methan werden durch fraktionierte Verbrennung bestimmt.[2]
Man ersetzt das zuerst verwendete Rohr durch das völlig mit Kupfer(II)-oxidstäbchen gefüllte. Das Kupfer(II)-oxid befindet sich hierin zwischen Glaswollebäuschen. Danach entfernt man den Stopfen des Kolbenprobers, der wieder an die

[1] Man kann auch die bei den Versuchen 384 und 385 erhaltenen Gasgemische untersuchen.
[2] Glasapparatetechnik 11/1959, Beilage zur Zeitschrift Chemische Technik, 1959, Heft 11.

Apparatur angeschlossen wird. Nun erhitzt man das Kupfer(II)-oxid auf 270 bis 300 °C (es darf nicht glühen), leitet das Gas einige Male darüber, läßt erkalten und ermittelt die Kontraktion. Dann erhitzt man das Kupfer(II)-oxid auf helle Rotglut, leitet das Gas wiederum mehrere Male darüber und läßt erkalten. Nun wechselt man das Verbrennungsrohr wiederum gegen das mit Natriumhydroxid gefüllte aus, leitet das Gas darüber und bestimmt die Kontraktion.

Ergebnis und Erläuterung: Durch Natriumhydroxid wird das Kohlendioxid und durch die ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung das Kohlenmonoxid absorbiert. Beim Überleiten über mäßig erhitztes Kupfer(II)-oxid wird nur der Wasserstoff oxidiert, nicht aber das Methan. Bei erhöhter Temperatur wird auch das Methan in Kohlendioxid und Wasser übergeführt:

$$CH_4 + 3\,CuO \rightarrow CO_2 + H_2O + 3\,Cu.$$

Dabei entspricht nach dem Gesetz von Gay-Lussac-Humboldt das Volumen des entstehenden Kohlendioxids dem des vorhandenen Methans. Leitet man das entstandene Kohlendioxid über Ätznatron, so gibt die dabei auftretende Kontraktion direkt den Gehalt an Methan an. Das Restgas ist Stickstoff.

Bemerkung: Bei der Untersuchung des bei Versuch 385 (Sauerstoff-Druckvergasung) erhaltenen Gases ergeben sich 26 bis 30% Kohlendioxid, 30 bis 40% Kohlenmonoxid, 20 bis 30% Wasserstoff, 3 bis 10% Methan und 3 bis 10% Stickstoff.

13. KAPITEL

Silizium und Bor

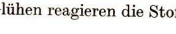
Silizium

Darstellung des Siliziums

387 Darstellung von Silizium durch Reduktion von Siliziumdioxid

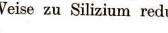
Schwerschmelzbares Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Sand, Magnesiumpulver, Salzsäure (verd.)

Durchführung: 4 g feingepulverter, trockener, reiner Sand werden mit 1 g Magnesiumpulver gemischt und in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas erhitzt.
Ergebnis: Unter heftigem Glühen reagieren die Stoffe miteinander; es bildet sich ein braunes Pulver.
Erläuterung:



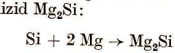
$$SiO_2 + 2\,Mg \rightarrow 2\,MgO + Si.$$

Weiterführung: Man übergießt die Masse mit verdünnter Salzsäure.
Ergebnis: Die Salzsäure löst das Magnesiumoxid. Als Rückstand bleiben nicht verbrauchter Sand und Silizium als lockeres braunes Pulver. Das Siliziumpulver wird vom Sand abgeschlämmt. Kristallisiertes Silizium erhält man, wenn eine langsam abgekühlte Schmelze von Silizium in Zink mit Salzsäure behandelt wird.
Bemerkung: Im Hochofenprozeß wird ein Teil des in der Gangart enthaltenen Siliziumdioxids in ähnlicher Weise zu Silizium reduziert. Das gewonnene Roheisen enthält 0,5 bis 3% Silizium.
Bei der Einwirkung von Magnesium auf Siliziumdioxid in der Wärme findet außerdem eine Nebenreaktion statt; ein Teil des gebildeten Siliziums verbindet sich mit dem Magnesium zu Magnesiumsilizid Mg_2Si:

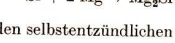


$$Si + 2\,Mg \rightarrow Mg_2Si.$$

Dieses bildet mit Salzsäure den selbstentzündlichen Siliziumwasserstoff:



$$Mg_2Si + 4\,HCl \rightarrow SiH_4\uparrow + 2\,MgCl_2,$$



$$SiH_4 + 2\,O_2 \rightarrow SiO_2 + 2\,H_2O.$$

Bei dem Versuch entweicht also ein Gas, das sich an der Luft entzündet und mit weißem Rauch verbrennt.

Die Löslichkeit des Siliziumdioxids 388

Becherglas, Abdampfschalen, Trichter, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Filter, Brenner
Reiner Sand, Salzsäure, Natronlauge (konz.), destilliertes Wasser

Durchführung a (Die Löslichkeit in Wasser): Chemisch reiner Sand wird in einer Abdampfschale längere Zeit mit destilliertem Wasser erhitzt. Dann filtriert man die Flüssigkeit und dampft sie in einer Abdampfschale ein.
Ergebnis: Es bleibt kein Rückstand beim Eindampfen des Wassers.
Erläuterung: Wenn sich Sand gelöst hätte, müßte er als Rückstand beim Eindampfen des Lösungsmittels wieder auftreten. Also ist Sand in Wasser praktisch unlöslich.
Durchführung b (Die Löslichkeit in Säuren): In einer Abdampfschale wird Sand längere Zeit mit Salzsäure erhitzt. Dann dekantiert man die Flüssigkeit und dampft sie unter dem Abzug ein.
Ergebnis: Es bleibt kein Rückstand. Sand ist in Salzsäure unlöslich.
Durchführung c (Die Löslichkeit in Laugen): In einer Abdampfschale wird Sand längere Zeit mit konzentrierter Natronlauge erhitzt. Dann filtriert man die Flüssigkeit und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure.
Ergebnis: Bei der Neutralisation entsteht ein gallertartiger Niederschlag.
Erläuterung: Sand ist in konzentrierter Alkalilauge teilweise löslich. Der Vorgang kann aber kein physikalischer sein, da bei der Neutralisation ein anderer Stoff entsteht.

$$2\,NaOH + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{Natronwasserglas}}{Na_2SiO_3} + H_2O.$$

Wasserglas und Kieselsäure

Wasserglaslösung reagiert alkalisch 389

Reagenzglas
Wasserglaslösung, Lackmustinktur, Phenolphthaleinlösung

Durchführung: In Reagenzglasversuchen versetzt man Wasserglaslösung mit a) Lackmustinktur, b) Phenolphthaleinlösung.
Ergebnis: Lackmus wird blau, Phenolphthalein rot gefärbt: Zeichen einer alkalischen Reaktion.
Erläuterung: Die dem Wasserglas zugrunde liegenden Kieselsäuren sind sehr schwach dissoziiert. Daher reagieren die Alkalisalzlösungen stark alkalisch; es bildet sich durch Hydrolyse Alkalilauge. Wegen der alkalischen Reaktion dient Wasserglas als Waschmittel und als Füllmittel für Seifen.

Wasserglas als Flammenschutzmittel für Holz und Gewebe 390

Brenner, Pinsel
Gewebe, Wasserglaslösung, Holz

Vorbereitende Arbeiten: Man tränkt Gewebe mit Wasserglaslösung und hängt sie dann zum Trocknen auf. Ebenso taucht man Holzspäne in die Lösung und läßt das daran haftende Wasserglas eintrocknen.
Durchführung: Nach einer Woche hält man präparierte und nichtpräparierte Gewebe und Hölzer in eine Flamme.
Ergebnis: Auf den imprägnierten Hölzern und Geweben bilden sich dünne, glasartig spröde Überzüge, die die Luft absperren und damit die Brandgefahr verringern. Bei längerer Feuereinwirkung wird der Anstrich rissig und blättert ab. Mit der Zeit wird er auch von den brennbaren Holzgasen abgesprengt, die sich beim Erhitzen unter dem Anstrich bilden. Es züngeln dann Stichflammen an den Rißstellen heraus.
Erläuterung: Die Bedeutung des Wasserglasanstrichs liegt darin, daß er billig und bequem herzustellen ist und daß er den Brand längere Zeit hemmt und eindämmt.
Bemerkung: Bestreicht man größere Bretter usw. mit Wasserglaslösung, so muß der Pinsel nach dem Anstreichen sehr gründlich in Wasser gereinigt werden, da er sonst vollständig erhärtet und nicht mehr verwendet werden kann.

391 Ausscheiden von Kieselsäure aus Wasserglaslösung

Becherglas, Reagenzglas oder Kelchglas, Glasstab
Wasserglaslösung (konz.), Salzsäure (konz.), Salzsäure (mäßig verd.)

Durchführung a (Einwirkung verdünnter Salzsäure): Man läßt in ein Becherglas, das zur Hälfte mit konzentrierter Wasserglaslösung gefüllt ist, aus etwa 20 cm Höhe mäßig verdünnte Salzsäure eintropfen oder einfließen (Abb. 144).
Ergebnis: Es scheidet sich eine steife Gallerte in Form von Eiszapfen aus, die noch deutlich den Ort und die Art des Einfließens der Säuren erkennen lassen.
Durchführung b (Überschichten mit konzentrierter Salzsäure): In einem Kelch- oder Reagenzglas überschichtet man konzentrierte Wasserglaslösung vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure, ohne daß sich beide Flüssigkeiten mischen.
Ergebnis: An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten bildet sich eine steife, feste Kieselsäureschicht, die bald so dick wird, daß man nach Abgießen der überschüssigen Salzsäure das Glas umkehren kann, ohne daß die noch vorhandene Wasserglaslösung herausläuft.
Durchführung c (Einwirkung konzentrierter Salzsäure): In einem Becherglas rührt man 1 Volumenteil konzentrierte Salzsäure mit einem Glasstab sehr schnell unter 2 Volumenteile konzentrierte Wasserglaslösung.

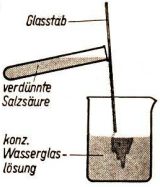


Abb. 144
Ausscheiden von Kieselsäure aus Wasserglaslösung

Ergebnis: Durch Kieselsäureabscheidung erstarrt die Masse zu einem dicken Brei, der die vorhandene Flüssigkeit vollkommen aufsaugt, so daß man das Glas umkehren kann, ohne daß etwas ausfließt.

392 Feste Kieselsäure ist in Wasser unlöslich

Becherglas, Reagenzglas, Glasstab, Trichter, Tiegel, Dreifuß, Tondreieck, Brenner, Filter
Niederschlag aus Versuch 391

Durchführung: Das in Versuch 391 erhaltene Kieselsäure-Gel wäscht man mit sehr viel Wasser gründlich aus, trocknet es und glüht es in einem Tiegel. Das entstehende feine weiße Pulver wird mit Wasser versetzt.
Ergebnis: Die trockene Kieselsäure löst sich nicht in Wasser.

Reaktion zwischen verdünnter Wasserglaslösung und verdünnter Salzsäure 393

Mehrere Bechergläser
Wasserglaslösung, Salzsäure (verd.)

Durchführung: Stark verdünnte Wasserglaslösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt.
Ergebnis: Die Flüssigkeit bleibt beim Säurezusatz anscheinend unverändert. Erst nach längerer Zeit geht sie in eine durchsichtige leichtbewegliche Gallerte über. Die Zeit, in der die Umwandlung vor sich geht, richtet sich nach dem Grad der Verdünnung der Wasserglaslösung. Man kann die Verdünnung derart abstimmen, daß eine Lösung schon nach einer halben Stunde, eine andere am nächsten Tag, eine dritte erst nach mehreren Tagen oder Wochen geliert.
Erläuterung: In dem Augenblick, in dem sich die Kieselsäure bildet, ist sie noch in Wasser löslich. Daher hat es den Anschein, als ob sich in der verdünnten Wasserglaslösung beim Eingießen von Salzsäure nichts verändert. Der Versuch erklärt das Vorhandensein kolloidal gelöster Kieselsäure in den natürlichen Wässern.

Trennung der Kieselsäure und der Salzsäure durch Dialyse 394

Becherglas, Weithalsflasche mit abgesprengtem Boden, Kristallisierschale, Tondreieck
Wasserglaslösung (verd.), Salzsäure (verd.), Pergamentpapier

Vorbereitende Arbeiten: Man stellt einen einfachen Dialysator her, indem man den Boden einer Weithalsflasche absprengt und den Halsteil mit Pergamentpapier zubindet (Abb. 145). Dieses dient als halbdurchlässige Membran.
Durchführung: In einem Becherglas vermischt man verdünnte Wasserglaslösung mit verdünnter Salzsäure und gießt die klare Lösung in einen Dialysator, dessen Bodenteil aus Pergamentpapier besteht. Diesen hängt man mit Hilfe eines Tondreiecks oder einer Drahtgabel in ein Gefäß mit reinem Wasser (Abb. 145).
Ergebnis: Das sich bildende Alkalichlorid und die überschüssige Salzsäure wandern durch die Pergamenthaut in das Wasser, während die Kieselsäure nicht hindurchtreten kann. Nach genügend langem Auswaschen bleibt völlig reine Kieselsäure im Dialysator zurück.
Weiterführung: Das Wasser wird vor dem Einhängen des Dialysators und nach Ablauf der Dialyse mit Silbernitrat auf Chloridionen geprüft. Nach der Dialyse erfolgt weiße Fällung von Silberchlorid.
Erläuterung: Kieselsäure gehört zu den Kolloiden und kann wegen ihrer beträchtlichen Molekülgröße die Pergamenthaut nicht durchdringen.

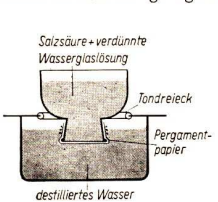


Abb. 145 Einfacher Dialysator

395 Die Entstehung amorpher Kieselsäuremineralien

Kristallisierschale, Becherglas, Filtrierpapier

Durchführung a: Die im Versuch 391 entstandenen gallertartigen Massen läßt man in einer Kristallisierschale langsam eintrocknen.
Ergebnis: Allmählich bildet sich trockene, wasserunlösliche Kieselsäure.
Durchführung b: Man läßt die gallertartige Masse eines Versuches in dem Glase, in dem sie sich gebildet hat, einige Monate stehen.
Ergebnis: Die Masse zieht sich allmählich unter Wasserverlust zusammen, löst sich von der Glaswand und bildet einen kompakten Körper. Diesen nimmt man, wenn er genügend Zusammenhalt besitzt, aus dem Glas und umwickelt ihn mit einem schmalen Band. Dann hängt man ihn in ein größeres Gefäß mit Wasser, das mehrfach erneuert wird. Nachdem durch Dialyse das Alkalisalz ausgewaschen ist, bringt man die gallertartige Masse wieder in ein kleines Glas, wo man sie sich selbst überläßt; das Glas wird lose bedeckt, um Staubeinfall zu verhüten.
Bemerkung a und b: Bei jahrelangem Aufbewahren schrumpft die Masse immer mehr zusammen. Es entsteht zuletzt ein opalisierender Körper, der große Ähnlichkeit mit einem natürlichen Opal hat.
Erläuterung: Der Versuch zeigt die Entstehungsmöglichkeit amorpher Kieselsäuremineralien in Hohlräumen der Gesteine (Feuersteinknollen, Opal, Topas, Achat), den Absatz von Kieselsinter aus heißen Quellen, die Verkieselung von Gesteinen beim Durchsickern von kieselsäurehaltigem Wasser, die Kieselsäureablagerungen in Pflanzen (Schachtelhalm) und die Bildung der Kieselpanzer von Diatomeen (Kieselgur).

396 Einwirkung von Kohlendioxid auf Wasserglaslösung

Becherglas, Schlauch
Wasserglaslösung

Durchführung: Man läßt Wasserglaslösung längere Zeit offen stehen.
Ergebnis: Es scheidet sich Kieselsäure aus.
Der gleiche Vorgang spielt sich auf den in Wasserglaslösung eingelegten Eiern in der Oberflächenschicht der Lösung ab.
Erläuterung: Kohlendioxid der Luft bildet mit Wasser Kohlensäure. Diese reagiert mit Wasserglaslösung unter Abscheidung von Kieselsäure.
Weiterführung: Bei verstärkter Kohlendioxidzufuhr, beispielsweise beim Einblasen von kohlendioxidhaltiger Atemluft, bildet sich die Kieselsäureausscheidung in Wasserglaslösung schneller und ausgiebiger.

397 Herstellung und Verwendung von Wasserglaskitt

Glasscherben, Porzellanscherben
Wasserglaslösung (konz.), Schlämmkreide

Durchführung: Konzentrierte Wasserglaslösung wird mit so viel Schlämmkreide verrieben, daß ein dicker Brei entsteht, mit dem man Glas auf Glas oder Porzellan auf Porzellan kittet.
Ergebnis: An der Luft erhärtet der Kitt zu einer steinharten Masse.

Erläuterung: Feingepulverte Stoffe saugen das Wasser auf und lassen Wasserglas erstarren.
Da sich der Wasserglaskitt in warmem Wasser wieder löst, dürfen gekittete Glas- oder Porzellangegenstände nicht mit heißem Wasser abgewaschen werden

Untersuchung von Glas **398**

Abdampfschale, Becherglas, Reagenzgläser, Trichter, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Filter
Glaspulver, destilliertes Wasser, Lackmustinktur, Phenolphthaleinlösung

Durchführung: In einer Abdampfschale erhitzt man gepulvertes Glas (Kalinatronglas) längere Zeit in destilliertem Wasser. Schließlich filtriert man und prüft das Filtrat
a) mit Lackmustinktur und
b) mit Phenolphthaleinlösung.
Ergebnis: Lackmus färbt sich blau, Phenolphthalein rot.
Erläuterung: Glas enthält wasserlösliches Kalium- oder Natriumsilikat. Die gelösten Silikate reagieren durch Hydrolyse alkalisch, weil die Kieselsäuren schwache Säuren sind.

Herstellung von Bleisilikat **399**

Schwerschmelzbares Reagenzglas, Gebläse, Draht
Sand (feinstgepulvert), Blei(II)-oxid

Durchführung: In einem schwerschmelzbaren Reagenzglas wird mit einem Gebläse ein Gemisch von feingepulvertem Sand und Blei(II)-oxid verschmolzen.
Ergebnis: Es entsteht eine Schmelze, aus der sich glasartige Fäden ziehen lassen:

$$PbO + SiO_2 \rightarrow PbSiO_3.$$

Bor

Darstellung und Eigenschaften der Borsäure

Darstellung kristallisierter Borsäure **400**

Becherglas, Saugflasche, Trichter, Uhrglasschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Wasserstrahlpumpe
Borax, Salzsäure (25%ig), Glaswolle

Durchführung: Man erhitzt in einem Becherglas 50 ml Wasser zum Sieden und gibt 20 g Borax und 30 ml reine 25%ige Salzsäure hinzu. Dann bedeckt man das Glas mit einer Uhrglasschale und läßt es langsam abkühlen.
Ergebnis: Es scheiden sich kleine, blättchenförmige Borsäurekristalle ab.
Erläuterung:

$$Na_2B_4O_7 + 2\,HCl + 5\,H_2O \rightarrow 2\,NaCl + 4\,H_3BO_3.$$

Weiterführung: Man verstopft das Ableitungsrohr eines Trichters mit Glaswolle, setzt den Trichter auf eine Saugflasche und filtriert das Gemisch durch die Glaswolle,

indem man die Flüssigkeit mit einer Wasserstrahlpumpe absaugt. Die zurückbleibenden Borsäurekristalle werden mit wenig Wasser gereinigt, das wiederum abgesaugt wird. Will man die Borsäure vollkommen rein erhalten, so muß man sie aus der drei- bis vierfachen Menge heißem Wasser umkristallisieren.

401 Die Säureeigenschaften der Borsäure

2 Bechergläser, Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Borsäure, Lackmuspapier

Durchführung: Man füllt ein Reagenzglas zur Hälfte mit Wasser, erhitzt dieses zum Sieden und fügt unter Umrühren so lange Borsäure hinzu, wie gelöst wird. Dann kühlt man das Glas durch vorsichtiges Eintauchen in warmes Wasser und danach in kaltes Wasser ab. Der größte Teil der Borsäure kristallisiert wieder aus. Man prüft die Reaktion der überstehenden Flüssigkeit mit Lackmuspapier.
Ergebnis: Eine Rötung des Lackmuspapiers zeigt saure Reaktion an.

402 Zersetzung von Salzen durch schwerflüchtige Säuren

Becherglas, Porzellantiegel, Reibschale, Pistill, Tondreieck, Dreifuß, Brenner
Natriumchlorid, Borsäure, Ammoniaklösung (konz.), Lackmuspapier

Durchführung: In einer Reibschale mischt man durch Zusammenreiben gleiche Teile feinzerriebenes Natriumchlorid und feinzerriebene kristallisierte Borsäure. Dann bringt man das Gemisch in einen Porzellantiegel und erhitzt es über offener Flamme. Die entweichenden Dämpfe prüft man, indem man ein mit konzentrierter Ammoniaklösung ausgeschwenktes Becherglas darüberhält, an dessen Innenwandung außerdem mehrere Streifen Lackmuspapier kleben.
Ergebnis: Das Lackmuspapier färbt sich deutlich rot. Im Becherglas bilden sich dicke weiße Nebel von Ammoniumchlorid.
Erläuterung: Aus den wäßrigen Lösungen von Boraten wird durch Salzsäure leicht Borsäure ausgeschieden, weil die Salzsäure stark, die Borsäure schwach dissoziiert ist (vgl. Versuch 400). In der Hitze hingegen treibt die Borsäure aus Chloriden Chlorwasserstoff aus, der leichter flüchtig ist, während die Borsäure sehr schwer flüchtig ist.
Bemerkung: Der Versuch eignet sich gut zur Veranschaulichung des Massenwirkungsgesetzes.

Nachweis der Borsäure

403 Flammenfärbung durch Borsäure

a) *Abdampfschale, Brenner*
Asbestfasern, Borsäure, Äthanol
b) *Kleiner Rundkolben, Gasableitungsrohr, durchbohrter Gummistopfen, Stativmaterial, 2 Brenner, Sandbad*
Schwefelsäure (konz.), Borsäure, Äthanol
c) *Material von b, außerdem: doppelt gewinkeltes Gasableitungsrohr*

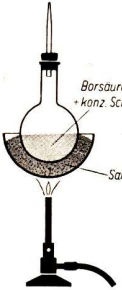


Abb. 146
Flammenfärbung durch Borsäure (Durchführung b)

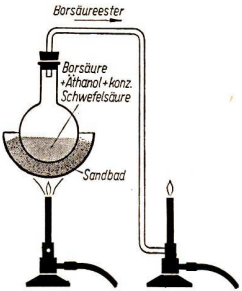


Abb. 147
Flammenfärbung durch Borsäure (Durchführung c)

Durchführung a: Man löst Borsäure in Äthanol und gießt die Lösung auf einen Asbestbausch, der in einer Abdampfschale liegt. Dann entzündet man die entstehenden Dämpfe.
Ergebnis: Die Flamme wird durch Borsäure grün gefärbt.
Durchführung b:
In einem kleinen Rundkolben übergießt man einen Löffel Borsäure mit Äthanol und setzt einige Milliliter konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Man verschließt den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen, durch dessen Bohrung ein gerades, zur Spitze ausgezogenes Gasableitungsrohr führt, erhitzt sie in einem Sandbad (Abb. 146) und entzündet die aus dem Rohr tretenden Dämpfe.
Ergebnis: Es entsteht eine hohe, grünleuchtende Flamme.
Durchführung c: Man ersetzt das gerade Gasableitungsrohr von Durchführung b durch ein dreifach gewinkeltes Gasableitungsrohr und führt dessen Öffnung in den Kamin eines Brenners ein (Abb. 147).
Ergebnis: Die Brennerflamme wird leuchtend grün gefärbt.

Borax

Löten mit Borax 404

Lötkolben, Brenner, Tiegelzange
2 Kupferblechstreifen, Borax, Schnellot, Lötstein

Durchführung: Man legt 2 Kupferblechstreifen übereinander, so daß sie sich teilweise bedecken, und streut auf die Lötstelle Borax. Dann faßt man die Streifen mit der Tiegelzange, erhitzt sie an der Lötstelle über einer Brennerflamme bis zum Schmelzen des Borax und lötet sie mit Schnellot.
Ergebnis: Beim Erhitzen des Borax entstehen reine Metallflächen.
Erläuterung: Borax löst Metalloxide und erzeugt reine Metallflächen.

Boraxlösung reagiert alkalisch 405

Reagenzglas
Borax, Lackmuspapier

Durchführung: Man löst Borax in Wasser und prüft die Lösung mit Lackmuspapier.

Ergebnis: Lackmuspapier wird blau gefärbt.
Erläuterung: Infolge Hydrolyse reagiert die Boraxlösung alkalisch (Verwendung als Waschmittel).

406 Nachweis des Kristallwassers in Borax

Glühröhrchen, Brenner, Tiegelzange
Borax (krist.)

Durchführung: Man erhitzt Borax in einem fast waagerecht gehaltenen Glühröhrchen.
Ergebnis: Es entweicht Wasserdampf, der sich an den kalten Teilen des Glühröhrchens kondensiert.
Erläuterung: Borax hat die Zusammensetzung $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Er bildet große, farblose, durchsichtige Kristalle, die an trockener Luft oberflächlich verwittern und beim Erhitzen auf 350 bis 400 °C in wasserfreies Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7$ (Schmelztemperatur 878 °C) übergehen.

407 Die Boraxschmelze löst Metalloxide unter Bildung charakteristisch gefärbter Borate

Brenner
Magnesiastäbchen, Borax (krist.), Kobalt(II)-oxid

Durchführung: Man erhitzt das Ende eines Magnesiastäbchens in der Brennerflamme, taucht das erhitzte Ende in Borax und stellt eine Boraxperle her (Arbeitsanweisung vgl. Versuch 318). Die abgekühlte, etwas angefeuchtete Perle taucht man in Kobalt(II)-oxid und schmilzt dieses in der Boraxperle auf.
Ergebnis: Es entsteht eine blauviolett gefärbte, glasartige Schmelze.
Erläuterung: Die glasartige Schmelze des Natriumtetraborats löst viele Metalloxide unter Bildung charakteristisch gefärbter Borate auf. Daher ist die Boraxperle ein wichtiges Hilfsmittel in der qualitativen Voranalyse.

408 Voranalyse mit der Boraxperle

Brenner
Magnesiastäbchen, Borax, verschiedene Metalloxide

Durchführung: analog Versuch 318.
Ergebnis: s. Tabelle.

Die Färbung der Boraxperle

Oxydationsperle		Metall	Reduktionsperle	
heiß	kalt		heiß	kalt
rotbraun bis gelbrot	orangebraungelb bis fast farblos[1]	Eisen	gelbgrün bis grün	flaschengrün

[1] Die Färbung ist stark abhängig von der Konzentration der Untersuchungssubstanz, besonders bei Zinn.

Oxydationsperle		Metall	Reduktionsperle	
heiß	kalt		heiß	kalt
blaugrün	blaugrün bis hellblau (grünlich)	Kupfer	farblos	braunkarmin bis trüb rotbraun[1]
rotviolett	rotviolett	Mangan	farblos	farblos
blauviolett	blauviolett	Kobalt	blauviolett	blauviolett
rötlichbraun	rötlichbraun	Nickel	trübe violettgrau bis karmingrau	violettgrau bis grau von ausgeschiedenem Metall
gelbgrün	grün bis grünoliv	Chrom	oliv bis blaugrün	oliv bis blaugrün
rot	rot	Zinn (mit Kupfer)	farblos	trüb rotbraun bis braunkarmin[1]
farblos	farblos	leicht reduzierbare Metalle, wie Silber, Blei, Wismut, Kadmium	fast farblos	grau

Bemerkung: Manche Verbindungen lassen sich nur sehr schwer zum Metall reduzieren. Durch Zuschläge von wenig metallischem Zinn (Stanniol) oder von einem Körnchen Zinn(II)-chlorid $SnCl_2$ wird die Reduktion wesentlich erleichtert. Im allgemeinen lassen sich die Reduktionen in der Boraxperle leichter als in der Phosphorsalzperle durchführen. Die Färbungen der Boraxperle sind im allgemeinen charakteristischer und die Reaktionen empfindlicher als bei der Phosphorsalzperle.

[1] Die Färbung ist stark abhängig von der Konzentration der Untersuchungssubstanz, besonders bei Zinn.

Abbinden von Mörtel 223
Adsorption 199—201
Äquivalentgewichtsbestimmung 40—43
Aktivkohle 110, 111, 199—201, 212
Aluminium 27, 134, 175
Ammoniak 144—155, 169, 176
—, Analyse 148—151
—, Darstellung 144—146, 151—154, 176
—, Eigenschaften 145, 148, 154
—, Nachweis 147, 148, 155
—-springbrunnen 146, 147
—-synthese 151—154
Ammonium-chlorid 155—157
—-hydroxid 145—147, 154, 155
—-molybdat 189, 195
—-nitrat 158
—-nitrit 141, 142
—-salze 155—158
—-sulfat 157, 158
Amphoterie 192
Anhydrit 118, 119
Anlaßfarben 26
Antichlor 139
Antimon 66, 97, 196, 197
—-pentasulfid 113, 114
—-trioxid 197
—-trisulfid 113, 114, 177
Arsen 66, 97, 191—194
—-trioxid 192, 193
—-Wasserstoff 194
arsenige Säure 194, 195
Arsensäure 194, 195
Atmung 28, 29
Auripigment 114

Barium-peroxid 57, 58
—-sulfat 128, 129
Blankätzen 94
Blei 17, 81, 8, 134, 175
Bleiäthanat 87
—-äthanatpapier 23, 107
Blei-kammerverfahren 125—127
Blei-(IV)-oxid 40, 65, 87, 88
—-(II)-oxid 82
—-(II)-silikat 235
—-(II)-sulfid 23, 24, 60
Bohren von Stopfen 9
Borax 237—239
—-perle 238, 239
Borsäure 235—237
Boudouard-Gleichgewicht 207, 208, 211, 212
Boyle-Gay-Lussacsches Gesetz 16
Branntkalk 222
Braunkohle 18, 19
Braunkohlen-druckvergasung 226, 227
—-schwelung 224, 225
Brausepulver 218
Brom 94—98, 112
—, Darstellung 94, 95
—, Eigenschaften 96, 97, 112
—, Nachweis 95, 96
Bromide 96
Brom-wasser 100
—-wasserstoff 98
Bunsenbrenner 202

Chlor 63—75, 86, 87, 98, 112
Chlor, Arbeiten mit 63
—, Darstellung 63—66, 87
—, Reaktion mit Metallen 66
—, Reaktion mit Nichtmetallen 69—75, 112
Chlorate 89—92
Chlorate, Darstellung 89, 90
Chlorbleiche 74, 75, 139
—-dioxid 92
Chloride 78, 79, 83, 84, 90
Chlor-kalk 64, 65, 86, 88
—-knallgas 70, 71

Chlor-säure 89
—-wasser 72, 73, 84, 85, 95, 96, 100
—-wasserstoff 69—71, 75—81
—, Darstellung 75, 76
—, Synthese 69—71, 76, 77
—, Zusammensetzung 77, 78

DANIELLscher Hahn 20, 21
DAVYsche Sicherheitslampe 203, 204
DEACON-Prozeß 65, 66
Dialyse 223
Diphenylaminschwefelsäure 171, 172
Distickstoffmonoxid 158-160
Durchschlagen einer Flamme 204, 205

Eau de Javelle 86
— de LABARRAQUE 86
Edelgase 144, 145
Eisen 25, 26, 45, 174
—-(II)-sulfat 162, 164, 171
—-(II)-sulfid 113
—-(III)-thiozyanat 123
Entzinnen 68
Erhitzen von Metallen 25—27

Feuerwerksätze 91, 92
Flammen 201—205
Fluor 93
—-wasserstoff 93, 94
Flußspat 93

Gasentwickler 48, 49
GAY-LUSSAC-Turm 127
Generatorgaserzeugung 205—207
Gesetz der konstanten Proportionen 36—39
— der multipen Proportionen 39, 40
— von AVOGADRO 120, 121, 149, 151
— von BOYLE und GAY-LUSSAC 16
— von GAY-LUSSAC-HUMBOLDT 72, 151, 229
— von der Erhaltung der Masse 35, 36
Gips 137, 138, 157
Glas 235
Glover-Turm 127
Grauspießglanz 114

HABER-BOSCH-Verfahren 151—154, 215, 216
Harnstoff 163, 164

Holz 18, 19, 224, 225
—-destillation 224, 225
—-kohle 18, 19, 29, 136, 172
Hydrogenkarbonate 218—221
Hydrolyse 156, 197, 219
Hypochlorite 85—89
—, Darstellung 85, 86
—, Eigenschaften 87, 88
—, Nachweis 87

Jod 98, 99, 101—103, 112, 194
—, Darstellung 98, 99
—, Eigenschaften 99, 101—103, 112, 194
Jodide 22, 60, 87, 90, 99—101, 147, 148
—, Eigenschaften 22, 60, 87, 90
—, Nachweis 99—101
Jodstärkereaktion 22, 60, 100, 101

Kältemischungen 158
Kalium 10
—, Beseitigung von Resten 10
—-chlorat 13—15, 62, 63, 89—92
— —, Darstellung 89, 90
— —, Disproportionierung 14
— —, Eigenschaften 90—92
—-hypophosphit 191
—-jodid 22, 60, 87, 90, 99, 101, 163, 164, 166, 167
—-permanganat 16, 17, 21, 22, 166, 167
—-Stärke-Lösung 60, 101
—-Stärke-Papier 22, 101, 163, 164
Kalk-brennen 221—223
—-wasser 28, 90
Kalzium 46, 134, 144, 145
—-dihydrogenphosphat 187
—-karbonat 157
—-phosphid 190
—-sulfat 157
Karbonate 210, 217—223
Katalysator 14—17, 89, 110, 111, 123—125, 169, 214, 215
Kieselsäure 232—234
Knallgas-explosion 52
—-gebläse 20
Kohlendioxid 19, 28, 29, 32, 208—211, 234
—, Absorption von 32, 210
—, Darstellung 19, 208
—, Eigenschaften 209, 210, 212

Kohlendioxid, Nachweis 28, 210, 211
Kohlendisulfid 106, 114-116
Kohlenmonoxid 132, 211–216, 226
–, Darstellung 132, 211, 212
–, Eigenschaften 213–216
Kohlensäure 216, 217
Kohlenstoff 118, 136, 199–201, 210
–, Verbrennung 205–208
Kolbenprober 34, 41, 42, 71, 72, 150, 207, 208, 216, 217, 225, 226, 229
Kontaktverfahren 124, 125
Konvertierung 214, 215
Kristallwasser 132, 136–138, 238
Kupfer 25, 82, 85, 116, 135, 152, 165, 175
–-(I)-oxid 39, 40
–-(I)-sulfid 37, 38, 113
Kupferstecherei 176
Kupfer-(II)-oxid 38, 77, 78, 82, 83, 148, 213, 228, 229
–-(II)-phosphid 182
–-(II)-sulfat 132, 136, 137

Le Chatelier-Braunsches Prinzip 216, 217
Leuchtgasexplosion 205
Löten 157, 158, 237
Luft 29, 32–34, 141

Magnesiamixtur 189, 193
Magnesium 27, 44, 45, 91, 134, 144, 145, 210
–-nitrid 144
–-silizid 230
–-sulfid 113
Manganometrie 17, 62
Marsh-Liebigscher Antimonnachweis 196
–-Arsennachweis 193, 194
Mattätzen 94
Metaphosphate 189, 190
Methansäure 132
Müller-Kühne-Verfahren 118, 119

Naßfeuerlöscher 220, 221
Natrium 10, 46, 67, 68, 81
–, Beseitigen von Resten 10
–-chlorid 75, 83, 84
–-hydrogenkarbonat 218–220
–-karbonat 32
–-peroxid 58
–-thiosulfat 106, 138, 139

Nesslers Reagenz 147, 148, 155
Nitrate 13, 168, 171, 172, 173–177
nitrifizierende Bakterien 167
Nitrite 13, 166, 167
Nitrosyl-eisen(II)-sulfat 162, 164, 171
–-schwefelsäure 126, 127

Orthophosphorsäure 173, 184, 185, 189
–, Nachweis 189
Ostwaldsche Stufenregel 182
Oxydation 25–34
Ozon 21–24
–, Darstellung 21–23
–, Eigenschaften 21–24

Perhydrol 57
Phosphate 186–190
Phosphor 10, 21, 32, 35, 115, 159, 173, 178–186, 191
–, Aufbewahrung 10
–, Beseitigung von Resten 10
–, Nachweis 183, 184
–, roter 179–181
– –, Darstellung 181
– –, Eigenschaften 179, 180
–, weißer 10, 21, 32, 35, 115, 159, 178, 179–182, 184, 185, 191
– –, Darstellung 179, 180, 182
– –, Eigenschaften 115, 180–182, 184, 185, 191
– –, langsame Oxydation 21
– –, Verbrennung 32, 35, 159
Phosphor-pentoxid 127, 184
–-säure 173, 184, 185
– –, Ortho- 173, 184, 185, 189
–-salzperle 187, 188
–-wasserstoff 190, 191
pH-Wert 47

Quecksilber 12, 13, 103, 134
–-(II)-chlorid 101
–-(II)-jodid 147, 148
–-(II)-oxid 12, 61

Realgar 114
Reduktion 38–40
Reinigen von Geräten 9, 10
Rösten 117, 118
Rosten 30

Salmiakstein 158
peter 177
Salpetersäure 162–164, 168–176
–, Darstellung 168–170
–, Eigenschaften 170, 172–176
–, Nachweis 170–172
salpetrige Säure 162, 163, 166, 167
Salzsäure 63–66, 75–83, 147
–, Darstellung 75, 76
–, Eigenschaften 79–83
–, Nachweis 78, 79
–, Oxydation 63–66
–-springbrunnen 80
Sauerstoff 12–21, 74, 87, 89, 154, 161, 162, 169, 205–207, 226, 227
–, Darstellung 12–18, 74, 87, 89
–, Nachweis 18
–, naszierender 74
–, Verbrennungen in 18–21, 154, 163, 205 bis 207, 226, 227
Sauerstoffdruckvergasung 226, 227
Schwefel 18, 19, 42, 43, 92, 104–106, 120, 121, 136, 159, 172, 177
–, Äquivalentgewicht 42, 43
–, Eigenschaften 104–106
–, monokliner 105, 106
–, plastischer 105, 106
–, rhombischer 105
–, Verbrennung in Sauerstoff 18, 19
Schwefeldioxid 19, 111, 116–127, 135
–, Darstellung 19, 116–121
–, Eigenschaften 119–122
–, Oxydation 123–127
Schwefelsäure 92, 96, 100, 116, 117,
–, 127, 128 bis 136,
–, 166, 168, 172
–, Eigenschaften 116, 117, 129–136, 166
–, Nachweis 128, 129
–, rauchende 128
Schwefeltrioxid 123–128
Schwefelwasserstoff 73, 107–112, 135
–, Darstellung 107–109
–, Eigenschaften 73, 107–112
–-patronen 109
–-wasser 73
Schweflige Säure 122, 123, 132–134
Seifenblasen, leichte 52
Selen 140
Silbernitrat 61, 78, 79, 96, 99, 189, 191, 195, 207
Silizium 230
–-dioxid 230, 231
–-wasserstoff 230
Spanprobe 18
Stadtgas 69, 205, 228
Stickstoff 141–145
–, Darstellung 141
–, Eigenschaften 143
–, Nachweis 142, 143
Stickstoffdioxid 164, 165
Stickstoffmonoxid 160–164
–, Darstellung 160, 161, 163
–, Eigenschaften 161–164
Sulfate 136–138, 157
Sulfide 23, 24, 37, 38, 60, 109, 113, 114
Sulfite 116, 123
Superphosphat 186, 187

Terpentinöl 22, 70
Titanylsulfat 59

Unfallverhütung 10,11
unterchlorige Säure 73, 75, 84, 85, 89

Verbrennung 25–34, 92, 154, 159, 161, 184, 185
– von Metallen 25–27
–, Rolle der Luft 29–32
– organischer Stoffe 27–29, 92
Verkokung 224, 225
Vulkanisieren 106

Wasser 36, 44–46, 54–57
–, Bildungswärme 56, 57
–, Reduktion 44–46
–, Synthese 36, 55, 56
–, thermische Dissoziation 54, 55
Wassergas 225, 226, 228
–-Glas 231–235
–-kitt 234, 235
Wasserstoff 38, 44–54, 69, 98, 102, 103, 134
– als Reduktionsmittel 38, 39, 53, 69, 98, 102, 103
–, Darstellung 44–49, 134
–, Eigenschaften 50–54

Wasserstoff, Nachweis 50
—, Verbrennung 53, 54
—-ionenkonzentration 47
Wasserstoffperoxid 16—18, 35, 57—62
— als Oxydationsmittel 59—61
— als Reduktionsmittel 17, 61, 62, 194
—, Darstellung 57, 58
—, katalytische Zersetzung 16, 17, 35
Wasserstoffperoxid, Nachweis 58, 59
Wismut 66, 197, 198

Zink 26, 45, 47, 135, 212
Zinn 26, 134, 174,
Zinnober 114
Zuckerkohle 131
Zündhölzer 185, 186

Kurzwort: 032118 Chem. Schulvers. T1

EVP: 5,– Mark