

entwicklung beeinflussen von denen 3 positiv, 2 negativ sind. Die Differenz dieser beiden Gruppen ist die wirklich freiwerdende Wärme.

Eine vollständige Mechanik des chemischen Vorganges würde die Bestimmung dieser einzelnen Grössen zur Aufgabe haben.

78. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche.

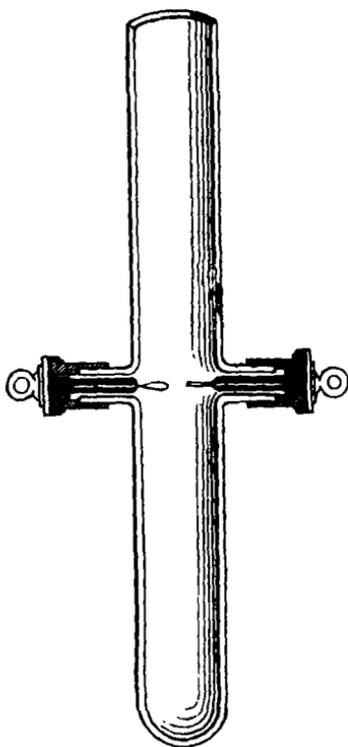
(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXX; vorgetragen vom Verf.)

Eudiometer mit beweglichen Funkendrähnen. [26]

Die öftere Wiederholung des Versuches der Zersetzung des Phosphorwasserstoffs, welchen ich der Gesellschaft in der letzten Sitzung gezeigt habe, hat zur Construction eines einfachen Apparates geführt, der sich mit grosser Sicherheit und Leichtigkeit handhaben lässt, und welcher die Anstellung einiger sehr merkwürdigen Versuche gestattet.

Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass man bei der Zerlegung des Phosphorwasserstoffs durch den Funkenstrom, die Electricität von Kohle zu Kohle überspringen lassen muss, um die Zerstörung des Apparates durch die Bildung leicht schmelzbaren Phosphorplatin zu vermeiden. Das

Einschmelzen von Kohlespitzen in einem Eudiometerrohre bietet grosse Schwierigkeiten; eine höchst unangenehme Operation ist aber auch das Reinigen des Apparates, nachdem sich der Phosphor an der Kohle und an den Glaswänden des Rohres angesetzt hat. Diese Schwierigkeiten sind alsbald beseitigt, wenn man in einer Entfernung von 5 bis 6 Centimeter von der Wölbung des Eudiometers zwei kurze enge Ansatzröhren anschmilzt, welche rechtwinklich zur Achse der Röhre einander gegenüber stehen, wie das der eingedruckte Holzschnitt zeigt, welcher den Apparat in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse darstellt. An den Enden dieser Röhrrchen sind kleine Stahlkappen aufgekittet, auf welche Schlusschrauben von Stahl mit Hülfe von Lederachei-



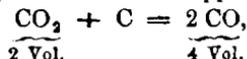
ben luftdicht aufpassen. Diese Schliessschrauben endigen nach innen in Stiften, welche den Raum der Ansatzröhrchen möglichst erfüllen, und diese Stifte tragen schliesslich starke, in das Eudiometer hineinragende Platindrähte; die Köpfe der Schrauben sind mit Oesen versehen, in welche die Leitungsdrähte der Inductionsmaschine eingehängt werden.

Will man den Phosphorwasserstoff zerlegen, so werden die aus Gaskohle geschliffenen Kohlepole mittelst feinen Platindrabts an die dicken Platindrähte befestigt, die Schrauben in die Kappen der Ansatzröhrchen eingeschraubt und die U-Röhre mit Quecksilber gefüllt. Indem man das Metall ein- oder zweimal unten ausfliessen lässt, gelingt es leicht, Spuren von Luft, welche zwischen den Eisenstiften und den Glasröhrchen zurückgehalten worden sind, zu entfernen. Der weitere Verlauf des Versuchs bietet keine Schwierigkeiten mehr.

Volumverdoppelung der Kohlensäure bei ihrem Uebergang in Kohlenoxyd durch Aufnahme von Kohle [27]

Der einfache Apparat, den ich der Gesellschaft vorgezeigt habe, lässt sich in einer Reihe interessanter Versuche verwerthen, von denen ich hier bereits einen erwähnen will.

Jedermann weiss, dass die Kohlensäure, durch Kohlezufuhr in Kohlenoxyd verwandelt, ihr Volum verdoppelt,



allein man besass bisher kein einfaches Mittel, diese Thatsache zur Anschauung zu bringen. Mit Hilfe des erwähnten Apparates gelingt es, ohne alle Schwierigkeit diese interessante Erscheinung zu zeigen. Es wurde zunächst versucht, die Umbildung durch das Ueberspringen des Funkens zwischen den Gaskohlespitzen zu bewerkstelligen: und in der That erfolgte auch alsbald eine sehr beträchtliche Ausdehnung des Gases; allein der Versuch kommt bei Anwendung so harter Kohle nur langsam zum Schluss, indem sich die Verbrennung mehr und mehr verzögert. Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man eine weichere, leichter verbrennliche Kohle für die Umwandlung der Kohlensäure wählt.

Hr. Dr. Bannow, dessen grosses experimentales Talent mir bei der Ausbildung auch dieses Versuches zu Statten gekommen ist, wendet mit trefflichem Erfolge ein Gemenge von Holzkohle und Zuckerkohle an. Die an den Eisenstiften ansitzenden Platindrähte werden zu Oesen umgebogen, welche man in einen steifen Brei von gepulverter Holzkohle mit Zuckersyrup eintaucht. An den Platinösen bleiben kleine Massen von Kohle hängen, welche man vor dem Einschleiben in das Eudiometer stark ausglüht und unter Quecksilber abkühlt. Interessant ist es, der Verbrennung dieser losen Kohle

bei dem Ueberspringen der Funken zu folgen. Nach etwa 5 bis 6 Minuten ist die Umwandlung von 20 CC. Kohlensäure in 40 CC. Kohlenoxyd vollendet, welches man nunmehr in den offenen Schenkel der U-Röhre transferirt und durch die Verbrennung identificirt. Die Zeit kann noch wesentlich gekürzt werden, wenn man das Gas durch Aufstauung einer Quecksilberdrucksäule in dem offenen Schenkel sich comprimiren, alsdann aber durch Abziehen von Quecksilber sich wieder ausdehnen lässt und durch Wiedereingiessen von Neuem comprimirt. Durch diese Reihenfolge von Operationen wird das Gas gleichmässig gemischt und die Zersetzung beschleunigt.

Für das Gelingen des Versuchs ist es nothwendig, dass sich die Kohlekügelchen nahezu berühren. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass man für jeden Versuch neue Kohlepole in Anwendung bringen muss.

Ganz besonders lehrreich gestaltet sich der Versuch, wenn man, statt von der Kohlensäure, von dem Sauerstoff ausgeht. Das Eudiometer ist mit Sauerstoff gefüllt. Durch einen einzigen überspringenden Funken wird die Kohle entzündet und brennt fort, bis sich der Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt hat. Damit keine allzugrosse Temperaturerhöhung eintrete, ist es zweckmässig, das Gasvolum während der Verbrennung zu expandiren, was leicht durch Abfliessenlassen von Quecksilber geschehen kann. Sobald die Kohle erloschen ist, wird das Quecksilber in beiden Schenkel durch Eingiessen wieder ins Niveau gebracht. Es zeigt sich, dass das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs beim Uebergang in Kohlensäure unverändert geblieben ist. Nun wird der Funkenstrom von Neuem in Bewegung gesetzt, und der Versuch in der bereits beschriebenen Weise zu Ende geführt.

Man sieht, der neue Apparat macht die besondere, etwas complicirte Vorrichtung zur Demonstration der Gleichvolumigkeit der Kohlensäure mit dem in ihr enthaltenen Sauerstoff, welche ich früher beschrieben habe,*) vollkommen entbehrlich.

Die leichte und vollständige Ueberführung der Kohlensäure in Kohlenoxyd durch Verbrennung der Kohle mit Hilfe des Inductionsfunkens, regt die Frage an, ob sich nicht unter so günstigen Bedingungen auch das dem Kohlenoxyd entsprechende Kohlenulfid, welches schon so oft auf der Bühne erschienen, stets aber sehr bald wieder verschwunden ist, aus dem Schwefelkohlenstoff endlich werde darstellen lassen. Ich beabsichtige diese Frage einer experimentalen Entscheidung zu unterwerfen.

Nachschrift. Während diese Blätter durch die Presse gehen, ist der eben erwähnte Versuch angestellt worden. Der Funke springt

*) Hofmann, Diese Berichte II. 251.

in dem bei 100° beobachteten Schwefelkohlenstoffgase zwischen den Kohlepolen über, ohne dass die geringste Volumveränderung des Gases wahrnehmbar wäre. Eine dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung wird also auch unter diesen Bedingungen nicht gebildet.

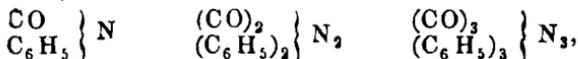
79. A. W. Hofmann: Isodicyansäure-Aether, Verbindungen, welche zwischen den Cyansäure- und den Cyanursäure-Aethern in der Mitte liegen.

(Aus dem Berliner Univ. Laboratorium LXXI; vorgetr. vom Verf.)

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich der Gesellschaft Mittheilung gemacht*) über eine seltsame Umbildung des Phenylcyanats durch die Einwirkung des Triäthylphosphins, welche bereits mehrfach Gegenstand meiner Versuche gewesen ist. Schon vor vielen Jahren**) hatte ich beobachtet, dass sich das flüssige Phenylcyanat bei der Berührung mit einem Tropfen Phosphorbase in eine starre krystallinische Substanz verwandelt, von gleicher Zusammensetzung wie das Cyanat. Ich hatte diesen Körper damals einfach als Phenylcyanurat angesprochen. Die Darstellung einer grösseren Menge dieser schön krystallisirten Verbindung aus dem mittlerweile leicht erreichbar gewordenen Phenylcyanat hatte mich in den Stand gesetzt, dieselbe mit den ebenfalls mittlerweile auf anderen Wegen gewonnenen Phenylcyanuraten sorgfältig zu vergleichen, und es hatte sich hierbei das überraschende Resultat ergeben, dass die aus dem Phenylcyanat entstandene Substanz, sowohl von dem unter den Zersetzungsproducten des Triphenylmelamins auftretenden Phenylcyanurat, als auch von dem durch die Einwirkung des Cyanchlorids auf das Phenol gebildeten Phenylisocyanurat verschieden ist. Ein Blick auf die Schmelzpunkte der drei Substanzen enthüllt alsbald deren absolute Verschiedenheit.

	Schmelzpunkt
Phenylcyanurat	260°
Phenylisocyanurat	224°
Aus Phenylcyanat entstandene Verb.	175°.

Ich bemerkte, als ich im vorigen Sommer der Gesellschaft über diese letztere Verbindung berichtete, dass ich geneigt sei, sie als ein zwischen dem Cyanat und Cyanurat in der Mitte liegendes Dicyanat zu betrachten,



ohne aber im Stande zu sein, diese Auffassung durch irgend welche Beobachtungen stützen zu können.

*) Hofmann, diese Berichte III, 765.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 57.