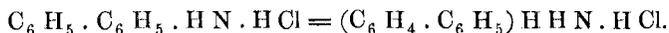


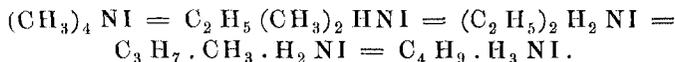
nung der Atomwanderung zeigen, und ebenso auch die mit Hilfe anderer Alkoholreihen gewonnenen Anilinderivate.

Schliesslich mögen indessen noch einige negative Versuche kurze Erwähnung finden. Es schien mir von Interesse, zu ermitteln, ob unter den hier in Frage kommenden Bedingungen die Phenylgruppe auch noch eine zweite Phenylgruppe aufnehmen könne. Zu dem Ende wurde chlorwasserstoffsaurer Diphenylamin mehrere Tage lang auf 360° erhitzt; es hätte sich salzsaures Xenylamin bilden können.



Allein das Salz hatte keine Veränderung erlitten.

In ähnlicher Weise erfolglos sind die Versuche geblieben, Methylverschiebungen in nicht-aromatischen Ammoniumsalzen zu hewerkstelligen. Aus Tetramethylammoniumjodid hätten möglicher Weise tertiäre, secundäre und primäre Salze entstehen können:



Allein tagelang bei der Temperatur des schmelzenden Bleis erhalten, wird das Tetramethylammoniumjodid nicht verändert.

### 155. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche <sup>1)</sup>.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CC; vorgetragen vom Verfasser.)

#### Oxydirende Wirkung der Kohle. [28.]

Frisch bereitet löst sich das Leukanilin in Alkohol zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auf. Aber auch nach längerem Aufbewahren hat sich die Base so wenig oxydirt, dass ihre Alkohol-Lösung kaum merklich geröthet erscheint. Versetzt man eine solche Lösung mit einer kleinen Menge feinzerteilter Thierkohle — wie sie alltäglich zur Entfärbung angewendet wird — und erhält die Flüssigkeit einige Augenblicke im Sieden, so zeigt es sich nach dem Filtriren, dass sie eine tiefcarmoisinrothe Farbe angenommen hat. Unter dem Einflusse des in den Poren der Kohle verdichteten Sauerstoffs hat sich eine erhebliche Menge des Leukanilins wieder in Rosanilin zurückverwandelt.

Oxydation, veranschaulicht durch die Bildung gefärbter aus ungefärbten Verbindungen bei Berührung mit der Luft. [29.]

Solche mit Oxydationserscheinungen Hand in Hand gehende Färbungen werden oft genug beobachtet; ein Jeder denkt alsbald an die

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte IV, 243.

aus farblosem Stickoxyde sich bildende rothen Dämpfe, an das Blauwerden einer ungefärbten ammoniakalischen Kupferoxydullösung, an den Uebergang von Indigoweiss in Indigoblau. Allein weit glänzender noch, als in den erwähnten Fällen, zeigt sich die Erscheinung, wenn man eine durch Reduction entfärbte Lösung von Naphtalinroth <sup>1)</sup> mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt.

Das Naphtalinroth bildet eine sehr ephemere Leukoverbindung, welche sich durch Behandlung einer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub leicht erzeugen lässt. Wird eine mässig coucentrirte Lösung von Naphtalinroth mit Zinkstaub einige Minuten lang im Sieden erhalten, so bildet sich eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Schliesst man, sobald die Luft durch den Alkoholdampf entfernt ist, die Mündung des Ballons mit einem Kork, so sinkt der Ueberschuss von Zink in der erkaltenden Flüssigkeit rasch zu Boden und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Benetzt man nun nach dem Erkalten die Innenwand des Ballons durch gelindes Umschwenken mit der farblosen Lösung der Leukoverbindung und entfernt alsdann den Kork, so bedingt die in den luftleeren Raum einstürzende Atmosphäre augenblicklich auf der Innenfläche des Gefässes die Bildung von Naphtalinroth, und der ganze Ballon erscheint alsbald intensiv carmoisinroth gefärbt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die gefärbte Flüssigkeit nur wieder zum Sieden erhitzt zu werden braucht, um ihre Farbe abermals zu verlieren und den Versuch von Neuem zu gestatten.

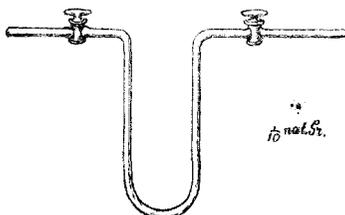
#### Flüssiger Phosphorwasserstoff. [30.]

Man ist vielfach der Ansicht, dass die Darstellung des flüssigen von Paul Thenard entdeckten Phosphorwasserstoffs schwierig und gefährlich sei, und pflegt ihn deshalb in Vorlesungen kaum zu zeigen, obwohl ohne seine nähere Kenntniss die Natur des selbstentzündlichen Gases unverständlich bleibt. Allein nichts ist einfacher als die Bereitung dieses merkwürdigen Körpers, wenn man der Vorschrift von P. Thenard folgt.

Ich bediene mich zu dem Ende eines U-Rohrs mit starken Glaswänden von 3 bis 4 Millimeter Durchmesser, dessen umgebogene Schenkelende mit Glashähnen versehen sind. (Vergl. die Figur auf der folgenden Seite.) Dasselbe ist mit einer Kältemischung von beiläufig  $-16^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  umgeben. Der aus 30 bis 50 Grammen (möglichst frisch bereiteten) Phosphorcalcium langsam entwickelte Phosphorwasserstoff ist hinreichend, um in dem Bug eine durchsichtige Schicht der flüssigen Verbindung abzusetzen, welche für den Zweck der Vorlesung genügt. Die Entwicklungsflasche trägt eine schief durch den Kork tretende weite

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 374 und 412.

Röhre, welche unter der Oberfläche des Wassers von etwa 60° mündet, und durch welche man die Stückchen Phosphorcalcium einwirft. Eine halbe bis dreiviertel Stunden genügen für eine Operation.



Während sich die flüssige Verbindung ansammelt, entweicht selbst-entzündliches Phosphorwasserstoffgas. Verdrängt man dasselbe durch einen Kohlensäurestrom, so tritt nach einigen Augenblicken an die Stelle der glänzenden Flamme ein kaum leuchtender Kegel grünlichen Lichtes von so geringer Temperatur, dass sich eine Kerze an demselben nicht mehr entzünden lässt. Es ist der in dem Kohlensäurestrom verdunstete flüssige Phosphorwasserstoff, welcher mit der Luft in Berührung verbrennt. Nunmehr wird die Kohlensäure wieder durch einen Strom brennbaren Gases, Wasserstoff z. B., ersetzt, und schon nach wenigen Augenblicken erscheint wieder eine leuchtende Flamme, welche von der des Phosphorwasserstoffgases nicht zu unterscheiden ist.

#### Dichtigkeits-Maximum des Wassers. [31.]

Die Eigenschaft des Wassers, einige Grade über dem Gefrierpunkt ein Dichtigkeits-Maximum zu zeigen, welche in dem Haushalte der Natur eine so wichtige Rolle spielt, wird in Vorlesungen nur selten experimental zur Anschauung gebracht. Hope's reizender Versuch mit den beiden Thermometern ist zwar überzeugend wie nur ein Versuch es sein kann, eignet sich aber nicht zur Demonstration in einem Hörsaale. Auch der von Plücker und Geissler<sup>1)</sup> construirte sinnreiche Apparat ist mehr für die genaue Messung als für die Veranschaulichung der Erscheinung bestimmt; er ist theilweise seiner Zerbrechlichkeit wegen, theilweise auch wohl weil umständliche Vorversuche nöthig sind, in Vorlesungen niemals zur Verwerthung gekommen.

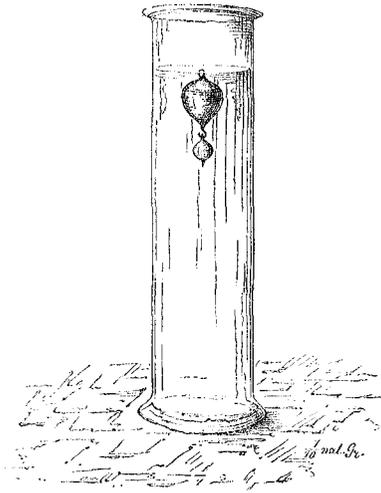
Unter diesen Umständen mag ein einfacher Apparat, den sich Jeder leicht beschaffen kann, nicht unwillkommen erscheinen.

Das Gewicht eines mit gefärbter Flüssigkeit gefüllten birnförmigen Glasgefäßes ist so adjustirt, dass die Kugel in destillirtem Wasser

<sup>1)</sup> Plücker und Geissler, Pogg. Ann. LXXXVI, 238.

von  $+ 4^{\circ}$  zwar völlig eintaucht, aber gerade noch schwimmt. Ueberträgt man den Schwimmer in einen mit eiskaltem Wasser gefüllten Cylinders, so sinkt er alsbald zu Boden, und dieselbe Senkung erfolgt, wenn man ihn in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eintaucht. Oder man stellt den Versuch in der Art an, dass man das Glasgefäss zunächst in Eiswasser bringt, in welchem es zu Boden sinkt, alsdann warmes Wasser zugiesst, wodurch es momentan gehoben wird, um durch weiteren Zusatz von warmen Wasser schliesslich wieder zu Boden zu fallen. Wird der Versuch auf diese Weise angestellt, so muss man das warme Wasser äusserst langsam und vorsichtig zufügen, weil sonst die Bewegung im Wasser die Erscheinung trübt.

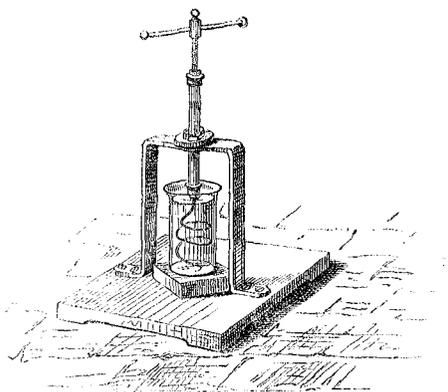
Wenn man die Birne selbst anfertigt, so bewerkstelligt man die genaue Einstellung des Gewichtes durch Ausschmelzen kleiner Glasfäden an einer der beiden Stellen, an denen man das Gefäss ausgezogen und geschlossen hat.



Mit grösserem Vortheil aber wird man sich das Apparat von Künstlerhand anfertigen zu lassen. Man wähle alsdann farbiges Glas und beschwere ihn durch Eingiessen von Quecksilber; oder aber man lasse zwei birnförmige Gefässe machen, von denen das grössere als Schwimmer, das kleinere, Quecksilber enthaltende als Anhängengewicht dient, wie dies aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist. Solche Doppelschwimmer lässt Herr Dr. Münke (Warmbrunn u. Quilitz) bereits in farbigem Glase anfertigen. Das Gewicht muss allerdings noch adjustirt werden, was indess leicht durch Umwickeln des Glas-hakens mit Platindraht bewerkstelligt wird.

## Natriumpresse. [32.]

Vor einiger Zeit bedurfte ich zur Ausführung verschiedener Versuche grösserer Mengen von Natriumdraht. Statt mich, wie früher des Oefteren, mit einem aus Glasröhren und Glasstäben *ad hoc* construirten Apparate zu behelfen, fand ich es zweckmässig, eine besondere Vorrichtung herstellen zu lassen. Der Apparat, welcher vortrefflich gearbeitet aus den Werkstätten der Herren Warmbrunn u. Quilitz hervorgegangen ist, bedarf kaum näher beschrieben zu werden, da ein Blick auf die nebenstehende Zeichnung für das Verständniss derselben ausreicht. Der hohle Messingcylinder, in welchem das Natrium zusammengedrückt wird, ist mit Bayonnetverschluss in dem eisernen



Bügel befestigt. Der Ansatzdüsen, durch welche das Metall mittelst der Schraube hindurchgetrieben wird, sind mehrere, so dass man je nach Bedürfniss dickere oder die feinsten Drähte herstellen kann. Lässt man den Metalldraht in Petroleum eintreten, so ist er vollkommen glatt und blank, und behält auch aus der Flüssigkeit entfernt, in Folge der anhängenden Oelschicht, einige Augenblicke seinen metallischen Charakter. Presst man das Metall in Quecksilber, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur alsbald ein sehr reines festes Natriumamalgam, welches man auf diese Weise von grosser Reinheit erhält.

Der Natriumdraht eignet sich trefflich zur Entwässerung schwer trocknender Flüssigkeiten. Ich habe ihn des Oefteren zur Darstellung wasserfreier Amine benutzt.

Minder günstige Resultate wurden erzielt, als der Draht zur Zerlegung von Gasen dienen sollte. Bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäuregas gebracht, überzieht er sich momentan mit einer dünnen Schicht von Kochsalz, welche jeder weiteren Einwirkung eine Grenze setzt.

Dagegen ist die Natriumpresse als ein Vorlesungsapparat ganz besonders zu empfehlen, da sie einige der Charaktere der Alkalimetalle in überraschender Weise zur Anschauung bringt.

*Umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch zur Veranschaulichung des Verhaltens der Alkalimetalle zum Wasser. [33.]*

Nach der Verbrennung des Metalls schwimmt das gebildete Kaliumhydrat noch einige Augenblicke als glühende Kugel auf dem Wasser, um schliesslich mit explosivem Aufzischen in demselben zu verschwinden. Um die Ursache der kleinen Explosion zu illustriren, bediene ich mich seit vielen Jahren eines Versuches, welcher in dieser Anwendung einem grösseren Kreise von Fachgenossen, dem ich ihn vor einiger Zeit zeigte, unbekannt war, weshalb er hier kurz erwähnt werden möge. Ich glaube, dass der Versuch, obwohl für einen ganz anderen Zweck, zuerst von Herrn Boutigny angestellt worden ist.

Ein Ellipsoid aus reinem Silber von etwa 150 — 160 Grm. Gewicht ist mit einer Oese versehen, durch welche zur Handhabung ein starker Kupferdraht geschlungen ist. Nun wird das Silber entweder über einem kräftigen Luftbrenner oder mit Hülfe eines Gebläses zur stärksten Rothgluth gebracht und alsdann rasch in ein grosses Becherglas voll Wasser eingesenkt. Das erhitzte Metall taucht ohne Zischen in das Wasser ein und hält sich 5 bis 6 Secunden sichtbar rothglühend unter der Oberfläche. Alsdann erfolgt plötzlich eine heftige Explosion, bei welcher das Wasser nach allen Seiten umhergeschleudert und das Becherglas gewöhnlich zertrümmert wird.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Dr. A. Bannow und Julius Uppenkamp, die mich bei Ausbildung einiger der beschriebenen Versuche freundlichst haben unterstützen wollen, meinen besten Dank zu sagen.

---

### 156. Paul Wagner: Weitere Beobachtungen über das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCl.)

Im weiteren Verfolg meiner Arbeit, deren erste Ergebnisse ich der Gesellschaft bereits mitgetheilt habe, bin ich zu dem Paratoluidin übergegangen und habe aus demselben die Nitroacetyloluide dargestellt, um, über die Nitrotoluidine hinweggehend, zu den entsprechenden Nitrokresolen zu gelangen.

Da sich bei der Nitrirung des Acetyloluidids am leichtesten und in überwiegender Menge die Dinitroverbindung bildet, so will ich