

274. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche¹⁾.

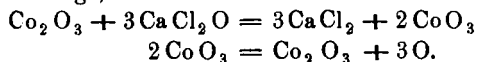
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCC.)

Volumetrische Aequivalenz von Sauerstoff und Chlor²⁾. [34.]

Bekanntlich hat schon Dingler d. J. im Jahre 1829 nachgewiesen, dass sowohl Kupferoxyd als auch die Hyperoxyde des Kobalts und Nickels mit einem Ueberschusse von Chlorkalk behandelt Sauerstoff entwickeln³⁾. Später, 1845, hat Mitscherlich darauf aufmerksam gemacht, dass auch andere Metalloxyde, Manganhyperoxyd, Eisenoxydhydrat u. s. w. diese Fähigkeit besitzen. Aber erst im Jahre 1865 hat Th. Fleitmann gezeigt, dass selbst sehr geringe Mengen von Kobalthyperoxyd bei einer Temperatur von 70—80° im Stande sind, sehr erhebliche Quantitäten von Chlorkalk vollständig in Sauerstoff und Chlorcalcium zu verwandeln.

F. Varrentrapp und andere Beobachter haben die Angaben Fleitmann's bestätigt. Das Kobalthyperoxyd braucht nicht fertig gebildet zugesetzt zu werden. Irgend ein Kobaltsalz wird mit demselben Vortheil angewendet; das gebildete Hyperoxyd setzt sich leicht und schnell zu Boden und kann ohne Weiteres für eine neue Operation verwerthet werden. Ganz ähnliche Resultate werden bei Anwendung von Nickelhyperoxyd erhalten.

Um den Vorgang zu erklären nimmt man an, dass sich eine ephemere höhere Sauerstoffverbindung des Kobalts, etwa eine Kobaltsäure, erzeuge, welche sich, kaum gebildet, wieder in Kobalthyperoxyd und Sauerstoff zerlege,



Dass die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, dass sich also 1 Vol. Sauerstoff für je 2 Vol. Chlor in dem Chlorkalk entwickelt, lässt sich durch einen einfachen Versuch nachweisen, welcher zugleich die volumetrische Aequivalenz von Sauerstoff und Chlor darlegt.

Füllt man eine etwa meterlange Glasröhre, deren offenes Ende mit einem Glashahn versehen ist, — ich bediene mich des Apparats zur volumetrischen Analyse des Ammoniaks, — über kaltem Wasser mit reinem Chlorgas und giesst alsdann verdünnte Natronlauge (vom Vol. Gew. 1.1), in welcher gutgewaschenes Nickelhyperoxyd suspendirt ist,

¹⁾ Vergl. diese Berichte VII, 535.

²⁾ Dieses Versuchs, den ich vor einiger Zeit in einer Sitzung der Londoner chemischen Gesellschaft mittheilte, ist bereits in einer englischen Correspondenz (diese Berichte VIII, 549) kurz gedacht worden; es schien mir aber wünschenswerth, einige Details über die Ausführung desselben nachzutragen.

³⁾ Vergl. Oppenheim, Der Sauerstoff in: Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends. Herausgegeben von A. W. Hofmann. I. 6.

in den trichterförmigen Ansatz über dem geschlossenen Hahn, so fließt, zumal wenn die Röhre durch aufgespritzten Aether momentan abgekühlt wird, diese Flüssigkeit beim Oeffnen des Hahns in die Röhre, welche man sich bis zu etwa dem vierten Theile füllen lässt. Nunmehr wird der Hahn geschlossen und die Röhre in ein hohes Wasserbad gestellt, in welchem sie eine viertel bis eine halbe Stunde der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt wird. Wenn man nun nach dem Erkalten den Trichteransatz mit Wasser füllt, die Röhre in einem hohen, wassergefüllten Cylinder umstülpt und den Hahn öffnet, so tritt die Flüssigkeit unter dem überwiegenden Druck der Atmosphäre in die Röhre; sobald sich die Flüssigkeit innen und aussen ins Niveau gestellt hat, ist die Röhre bis zur Hälfte, die man zweckmässig durch einen Kautschukring bezeichnet hat, mit Flüssigkeit gefüllt. An die Stelle von 2 Vol. Chlor ist 1 Vol. Sauerstoff getreten, den man zur weiteren Prüfung durch Umkehren der Röhre in den Trichteransatz treten lassen kann.

Statt des Nickelhydroxyds kann man auch Kobalhydroxyd zur Anwendung bringen. Allein nach bei zahlreichen Versuchen gemachten Beobachtungen wirkt die Nickelverbindung schneller und sicherer als das Kobalhydroxyd. Noch verdient bemerkt zu werden, dass der Versuch um so besser gelingt, je reiner das angewendete Hydroxyd ist. Daher kommt es auch, dass sich das schon öfters gebrauchte Oxyd, welches man zu dem Ende unter Wasser aufbewahrt, am besten für den Versuch eignet.

Analyse der Salzsäure. [35.]

Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass man sich zur Demonstrationsanalyse der Salzsäure in Vorlesungen mit Vortheil des Natriumamalgams bedienen kann. Ein zur Anstellung des Versuches geeigneter Apparat ist in meiner Einleitung in die Moderne Chemie ¹⁾ abgebildet und besteht in einer U-Röhre, deren geschlossener Schenkel trockenes Salzsäuregas über Quecksilber enthält. Nachdem das Gas bei Atmosphärendruck gemessen ist, füllt man den offenen Schenkel mit Natriumamalgam, schliesst denselben mit einem Glasstöpsel und lässt das Gas in denselben übertreten. Man schüttelt alsdann kurze Zeit, und wenn man nunmehr das Gas in den geschlossenen Schenkel zurücktreten lässt und den Atmosphärendruck wieder herstellt, so hat sich das Gasvolum auf die Hälfte reducirt.

Dieser Versuch ist mehrfach beanstandet worden. Es sind mir von verschiedenen Seiten Zuschriften zugegangen, nach denen es unzweifelhaft ist, dass der Versuch nicht immer ein genaues Ergebniss geliefert hat. Durch häufige Wiederholung desselben glaube ich die

¹⁾ 6. Auflage, S. 49.

Fehlerquellen ermittelt zu haben. Man kann etwas zu viel Wasserstoff erhalten, wenn man den geschlossenen Schenkel in der Weise mit Salzsäure anfüllt, dass man den offenen Schenkel von Quecksilber entleert und alsdann ein langes Glasrohr, welches in einem Kautschukröhrchen endigt, einsenkt, durch welches das Gas eintritt. Entfernt man nun dieses Rohr aus dem offenen Schenkel, so füllt sich derselbe mit Salzsäuregas, welches, schnell Feuchtigkeit anziehend, an den Wänden haftet, so dass es durch eingegossenes Quecksilber nicht mehr vollständig verdrängt wird. Füllt man durch einen an dem geschlossenen Schenkel angebrachten Glashahn, so ist diese Fehlerquelle beseitigt. Ist das Wasserstoffvolum zu klein, so rührt dies daher, dass man das

Fig. 1. in den offenen Schenkel übergetretene Gas nicht hinreichend lange mit dem Amalgam geschüttelt hat. Dies ist der gewöhnliche Fehler, da das längere Schütteln einer, erhebliche Mengen von Quecksilber enthaltenden U-Röhre eine etwas ängstliche Operation ist.



Angesichts dieser kleinen Schwierigkeiten habe ich mich bemüht, dem Versuche eine einfachere Gestalt zu geben und wende zu diesem Zwecke eine etwa 1 m lange Glasröhre (Fig. 1) an, welche an den Enden mit Glashähnen geschlossen ist. Zwischen diesen beiden Hähnen befindet sich noch ein dritter, welcher die Röhre in zwei sehr ungleiche Compartimente theilt, von denen das grössere die sieben- bis achtfache Länge des kleineren besitzt. Es ist zweckmässig, dass die Hähne mit möglichst weiter Durchbohrung versehen sind.

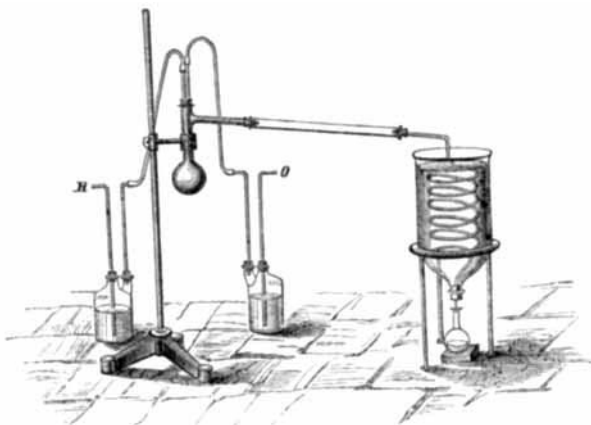
Man theilt nun das längere Compartiment durch einen übergeschlungenen Kautschukring in zwei gleiche Theile und füllt dasselbe mit trockenem Salzsäuregas. Dies kann über Quecksilber geschehen, noch bequemer aber auf die Weise, dass man die Luft aus der ganzen Röhre durch einen Salzsäurestrom austreibt und die Hähne erst schliesst, wenn das aus der Röhre austretende Gas von Wasser ohne Rückstand absorbiert wird. Nun wird das kleine Compartiment, nachdem man durch Einblasen von trockener Luft jede Spur von Salzsäure entfernt hat, vollständig mit reinem Natriumamalgam gefüllt. Lässt man durch ein Trichterrohr einfließen, so wird jede Spur etwa gebildeten Oxyds vollständig zurückgehalten. Man schliesst jetzt auch den äusseren Hahn und lässt alsdann das Amalgam (1 Natrium auf 250 Quecksilber) durch den geöffneten mittleren in das Salzsäuregas eintreten. Nun wird das Gas einige Minuten lang mit dem Amalgam, welches man in der Röhre auf- und niederfliessen lässt, in innige Berührung gebracht. Die Zerlegung ist beendet, wenn das Quecksilber, welches im Augenblicke des Eintrittes die Wand der Röhre spiegelartig überzog, sich von derselben wieder losgelöst hat.

Man lässt nun das Amalgam in das kleine Compartment zurückfließen, entleert dasselbe nach Abschluss des mittleren Hahnes, füllt das kleine Compartment mit reinem Quecksilber und entfernt die letzten Spuren Amalgam aus der Röhre, indem man bei geöffnetem mittleren Hahn nochmals schüttelt. Nachdem das Quecksilber wie früher entfernt worden ist, füllt man das kleine Compartment mit Wasser und stülpt das Rohr in einem weiten mit Wasser gefüllten Glascylinder um. Wird nun der mittlere Hahn geöffnet, so tritt alsbald Wasser in das Rohr ein, und wenn man dasselbe nunmehr senkt, bis sich die Flüssigkeit innen und aussen ins Niveau gesetzt hat, so ist das längere Compartment bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Mit Leichtigkeit lässt sich nun ein Theil des entwickelten Wasserstoffs in das kleine Compartment überführen, an dessen Mündung er entzündet werden kann.

Wasserbildung im grossen Styl. [36.]

Gelegentlich einer populären Vorlesung über das Wasser sollte die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs in grösserem Maassstabe zur Anschauung gebracht werden. Von den verschiedenen Vorrichtungen zu diesem Behufe, welche in den letzten Jahren beschrieben worden sind, würde ich ohne Zweifel der dreischenkelligen Platinröhre den Vorzug gegeben haben, welche Hr. Piccard¹⁾ vor einiger Zeit in diesen Berichten beschrieben hat, wenn mir eine solche zu Gebote gestanden hätte. Da sich dieselbe auch nicht schnell genug beschaffen liess, so kam ich auf den Gedanken, die Wasserbildung in dem

Fig. 2.



kleinen Platinkolben vor sich gehen zu lassen, welchen ich seit Jahren benutze²⁾, um die Zerlegung der Salpetersäure und der Schwefelsäure

¹⁾ Piccard, diese Berichte X, 180.

²⁾ Hofmann, diese Berichte II, 253.

bei hoher Temperatur zu zeigen. Das Ergebniss war ein so überraschendes, dass eine kurze Mittheilung der getroffenen Disposition Manchem erwünscht sein könnte, zumal sich der kleine Platinkolben in vielen Laboratorien eingebürgert hat.

Ein Blick auf die Zeichnung (Fig. 2) ist eigentlich hinreichend. Zur näheren Erläuterung sei indess noch bemerkt, dass die Röhren, welche die beiden Gase bis nahe auf den Boden des Kolbens führen, gewöhnliche Pfeifenstiele sind, die man in den Hals des Kolbens mittelst eines Korks befestigt hat. Die Temperatur ist allerdings hoch genug, um die scharfen Bruchflächen der Thonröhren vollständig abzurunden, aber doch nicht hinreichend hoch, um ihre Mündungen zuzuschmelzen. Man beginnt damit, einen raschen Strom trocknen Wasserstoffs durch den Apparat zu leiten; sobald aus der Mündung der Glasserpentine, welche zur Condensation des gebildeten Wassers dient, reines Wasserstoffgas austritt, erhitzt man den Platinkolben zum Glühen und lässt nun trocknen Sauerstoff eintreten. Alsbald beginnt die Wasserbildung, und wenn man nun den Brenner entfernt, erhält sich die Kugel des Kolbens in voller Rothgluth, welche man bis zur Weissgluth steigern kann, wenn man nach mehrfacher Verstellung des Sauerstoffhahns das richtige Verhältniss getroffen hat, in welchem die Gase zusammentreten müssen. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Mündung der Serpentine zu tropfen, nach einigen Minuten rinnt das Wasser in continuirlichem Strable, und nach kurzer Frist ist der Sammelkelch bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt.

Es braucht kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass man die Bildung von Knallgas im Laufe des Versuchs sorgfältig zu vermeiden hat. Man versäume es zumal nicht, während Wasserstoff durch den Apparat geleitet wird, das Kautschukrohr, welches den Sauerstoff in die Thonröhre führt, unmittelbar über dieser Röhre durch einen Quetschbahn zu schliessen, damit nicht etwa Wasserstoff in das Kautschukrohr oder gar in den Waschapparat, durch welchen der Sauerstoff strömt, diffundire.

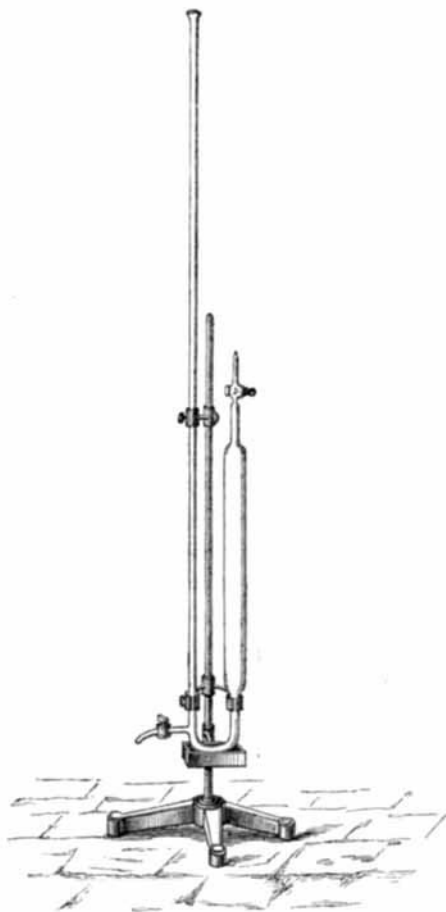
Experimentale Demonstration, dass die Verflüssigung der Gase sowohl durch Druck als durch Kälte bewirkt wird. [37.]

In einer populären Vorlesung über die drei Aggregatzustände der Materie kam es darauf an, mit einem Gase zu arbeiten, welches sich leicht sowohl durch Kälte allein, als auch durch Druck allein verdichten lässt.

Für diesen Zweck kann mit Vortheil das Chloräthyl verwendet werden. Der Siedepunkt dieses Körpers liegt bei 12° ; bei der Temperatur, welche selbst im Winter in unseren Hörsälen herrscht, ist derselbe also unter gewöhnlichem Atmosphärendruck stets gasförmig. Allein eine Temperaturerniedrigung, wie sie durch Aufspritzen von Aether

erzeugt wird, ist hinreichend, das Chloräthyl bei gewöhnlichem Luftdruck zu verflüssigen, und in ganz gleicher Weise erfolgt die Verflüssigung, wenn bei gewöhnlicher Temperatur eine halbe Atmosphäre Ueberdruck gegeben wird. Zur Ausführung des Versuches kann man sich des Vorlesungs-Eudiometers bedienen, welches ich vor Jahren beschrieben habe¹⁾, und welches sich, wie ich mit Vergnügen aus

Fig. 3.



den neueren Lehrbüchern ersehe, einer weiten Verbreitung erfreut. Man hat alsdann, um eine grössere Drucksäule zu gewinnen, mittelst eines Korkes ein Trichterrohr in den offenen Schenkel des Apparates einzupassen. Es ist aber bequemer, sich einen besonderen Apparat

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 250.

für diesen Zweck herstellen zu lassen von der Form, wie sie die nebenan gegebene Zeichnung (Fig. 3) andeutet. Der kurze, mit einem Ausflusshahn geschlossene Schenkel der U-Röhre hat in diesem Falle eine Höhe von 50 cm, während man dem offenen Schenkel reichlich die doppelte Höhe giebt. Damit aber der kurze Schenkel eine möglichst grosse Menge Gas fasse, sorgt man dafür, dass das Mittelstück von etwa 60 cm Länge zum wenigsten doppelt so weit sei als der längere Schenkel.

Man beginnt den Versuch, indem man den Apparat mit Quecksilber füllt und alsdann Chloräthylgas durch den Hahn des kurzen Schenkels einströmen lässt, während das Metall durch den am Bug befindlichen Hahn ausströmt. Es kommt dabei gar nicht darauf an, ein reines Gas zu haben, denn wenn man Aether auf dasselbe aufspritzt, indem man Sorge trägt, durch Eingiessen das Quecksilber in beiden Schenkeln im Niveau zu halten, verdichtet sich alles Chloräthyl, und etwa vorhandene Luft kann man aus dem geöffneten Hahne austreten lassen. Hat man reines Gas angewendet, so ist nach der Abkühlung die unterhalb des Hahnes vorhandene enge Röhre mit einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit erfüllt.

Sobald die Temperatur steigt, beginnt diese Flüssigkeit zu kochen, allein sie nimmt den gasförmigen Zustand erst dann wieder vollständig an, wenn die im offenen Schenkel sich aufstauende Quecksilberdrucksäule durch den Hahn am Bug abgelassen wird. Jetzt ist der Apparat wieder ganz mit Chloräthyl von gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck erfüllt, und nunmehr hat man nur Quecksilber einzugiessen, bis sich das Metall in dem offenen Schenkel um etwa eine halbe Atmosphäre über den Stand des Quecksilbers im geschlossenen Schenkel erhebt. Das Gas ist dann wieder vollständig verdichtet.

Statt des Chloräthyls kann man auch Trimethylamin anwenden, welches, da es schon bei 9° siedet, sich noch leichter in Gas verwandelt. Um die Verflüssigung durch Druck zu bewerkstelligen, muss man begreiflich eine etwas höhere Quecksilbersäule anwenden. Die Verflüssigung durch Anspritzen von Aether erfolgt aber gleichfalls etwas minder rasch und sicher.

Bei dieser Gelegenheit mögen noch Bemerkungen über einige bei der Vorbereitung derselben Vorlesung gemachte Beobachtungen Raum finden.

Man pflegt die Kälteerzeugung beim Verdampfen des Aethers in der Regel so zu zeigen, dass man Wasser auf ein Brett giesst und alsdann ein mit Aether gefülltes Gefäss in dasselbe stellt. Nach dem Abblasen des Aethers ist das Gefäss an das Brett angefroren. Der Versuch gestaltet sich ungleich schlagender, wenn man eine Probirrhöhre zur Hälfte mit Wasser füllt, diese in einen Cylinder stellt

und denselben derartig mit Aether füllt, dass das Niveau desselben etwas über dem Wasserspiegel in der Röhre emporragt. Bläst man nunmehr mittelst einer gewöhnlichen Wassertrommel einen Luftstrom durch den Aether, so ist das Wasser innerhalb weniger Minuten in einen durchsichtigen Cylinder von Eis verwandelt. Hat man nicht lange genug geblasen, so erhält man nur eine der Form des Probirglases entsprechende Eisröhre.

Der bekannte Versuch, durch Druck in einer starken Glasröhre — dem sogenannten Compressionsfeuerzeug — Zunder zu entzünden, gelingt nicht immer, und wenn der Zunder auch schliesslich Feuer fängt, so findet man nur zu häufig, dass er nicht mehr fortglimmt, wenn man den Stempel aus der Röhre gezogen hat. Tyndall¹⁾ benutzt statt des Zunders den Dampf des Schwefelkohlenstoffs. Man kann beide mit Vortheil durch Schiessbaumwolle ersetzen. Ein Kügelchen Schiessbaumwolle von der Grösse einer Erbse entzündet sich jedesmal unter lebhafter Feuererscheinung, welche auf grosse Entfernungen hin sichtbar ist. Der Versuch könnte gefährlich werden, wollte man grössere Mengen Schiessbaumwolle in Anwendung bringen. In der angedeuteten Weise angestellt ist der Versuch ganz und gar gefahrlos. Statt der Schiessbaumwolle kann man auch Schiesspulver anwenden; die Entzündung erfolgt aber alsdann nicht mit derselben Sicherheit.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Joseph Bendix und Dr. Wilh. Will, die mich bei der Ausbildung der beschriebenen Versuche freundlichst haben unterstützen wollen, meinen besten Dank zu sagen.

275. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Senföle und verwandte Körper.

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

Vor einigen Jahren haben die HH. Sell und Zierold²⁾ im hiesigen Laboratorium die Einwirkung des Chlors auf das Phenylsenföl untersucht und bei dieser Gelegenheit einen sehr interessanten Körper, das Isocyanphenylchlorid, kennen gelehrt. Da sich diese Substanz als Phenylsenföl auffassen lässt, dessen Schwefelatom durch zwei Chloratome ersetzt ist,



¹⁾ Tyndall, die Wärme. 2. Aufl. 86.

²⁾ Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228.