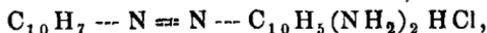


diamin erhalten (hierunter verstehe ich das durch Reduciren von  $\beta$ -Dinitronaphtalin, mit Zinn und Salzsäure erhaltene Diamidonaphtalin) und die Base mittelst Ammoniak frei gemacht. Sie ist nicht in Wasser, dagegen in Alkohol löslich und vereinigt sich leicht mit Säuren zu braunen Salzen. Das salzsaure Salz,



ist in Wasser wenig, mehr in Alkohol mit schön brauner Farbe löslich. Mit starker Schwefelsäure behandelt, löst es sich leicht mit intensiver, blauer Farbe auf.

Azobenzolsulfokresol,



Es lässt sich durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von Kresolsulfosäure darstellen (hierunter verstehe ich das aus Kohlentbeer erhaltene Kresol). Die tief orangefarbene Lösung, mit Salzsäure behandelt, liefert nach einigem Stehen die freie Säure in langen, braunen Nadeln mit starkem, metallischen Glanz.

Sie wird vom Wasser wenig, mehr aber von Alkohol aufgenommen und färbt Seide und Wolle schön gelb.

New York, 10. März 1880.

**188. V. Merz u. W. Weith: Vorlesungsversuche.**

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium in Zürich.]

(Eingegangen am 25. März 1880.)

Wir besprechen nachfolgend einige Erfahrungen, welche allmählig zusammengekommen sind und für Vorlesungsversuche sich verwerthen lassen.

a) Ameisensäure aus Kohlenoxyd.

Wie in diesen Berichten X, 2117 und XIII, 23 mitgetheilt ist, wird das Kohlenoxyd von genügend erhitztem Natronkalk unter Formiatbildung rasch absorbiert. Diese Reaktion kann dazu dienen, die Bildung eines organischen Körpers aus unorganischem Material im Vorlesungsversuche anzudeuten.

Das ganz reine Kohlenoxyd wird aus einem Gasometer durch Barytwasser geleitet, welches durchaus klar bleiben soll, und gelangt dann auf den Boden einer gut halb oder zu zweidrittel mit Natronkalk gefüllten und im Oelbad auf 200—220° erhitzten Retorte. Die Retorte fasst ca. 250 ccm; sie ist luftdicht mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden, welche selber durch eine an 6 Fuss lange Steigröhre in tief indigoblaues Wasser taucht. — Anfangs ist die Absorption des

Kohlenoxyds — Stromgeschwindigkeit etwa 200 Blasen in der Minute — nur gering, aber sie wächst zusehends, so dass nach 15—20 Minuten auch nicht eine Gasblase mehr durch das vorgelegte, blaue Wasser bricht und dieses eventuell zurückzusteigen beginnt. Sperrt man jetzt den Gasstrom, so steigt die Indigolösung in  $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten die 6 Fuss hoch (weisser Hintergrund empfehlenswerth), strömt in die Vorlage, bald auch in den Retortenhals, und ist nun neues Kohlenoxyd zuzuführen, um einem Bruche der Retorte vorzubeugen.

Wird bei normalem Gasstrom die Steigröhre geschlossen, so zeigt sich die saugende Wirkung des Natronkalks an den fort und fort rasch durch die Waschlüssigkeit brechenden Gasblasen. — Wie selbstverständlich, wirkt der Natronkalk, wenn man das Kohlenoxydgasometer gegen sein Wasser absperirt, in zweifacher Richtung saugend und kann so eine lebhafte Gasblasenfolge erzielt und zugleich die indigoblaue Säule mehrere Fuss hoch gehalten werden.

Als bei einem Versuche statt der Indigolösung Quecksilber genommen wurde, hob sich dasselbe, nach erfolgter Sistirung des Gasstromes, in kurzer Zeit auf die nahezu halbe Barometerhöhe, so dass der atmosphärische Ueberdruck die Kautschukröhren durch Zusammenpressen schloss.

Wie noch erwähnt sei, kann man nicht wohl statt der Absorptionsretorte einen Kolben nehmen, weil hier Wassertropfen zurückfallen, vergasen, Kohlenoxyd hinwegdrängen und so seine Absorption stark beeinträchtigen. Daher soll auch das Heizöl bis dicht unter den Hals der Retorte reichen.

#### b) Wasserstoff für Kohlenoxyd.

Wird feuchtes Kohlenoxyd gegen  $300^{\circ}$  über Natronkalk geleitet, so ist die Absorption anscheinend fast null, indessen das austretende Gas brennt nicht mehr blau wie Kohlenoxyd, sondern wie Wasserstoff; das zweifellos präformirte Formiat zerfällt eben durch noch intaktes Aetzalkali in Carbonat und freien Wasserstoff.

Um das Auspringen von Wasserstoff gegen Kohlenoxyd (Endergebniss) zu zeigen, wird am besten durch ein Verbrennungsrohr mit Natronkalk, welcher im Gasofen nur mässig erhitzt ist, Kohlenoxyd geführt und zwar trägt die Zuleitungsröhre einen für gewöhnlich durch Quecksilber gesperrten Seitenansatz, behufs der gelegentlichen Entnahme von Kohlenoxydproben.

Die statthabende Reaktion ist besonders schön ersichtlich, wenn man das Gas nach und vor seiner Passage über den Natronkalk in gleich grosse, etwa  $\frac{1}{2}$  l fassende Cylinder füllt und je doppelorts gleichzeitig anzündet. Derart erscheint in Contrastwirkung hier (vor der Passage) die so charakteristisch blaue Kohlenoxydflamme, dort die fast

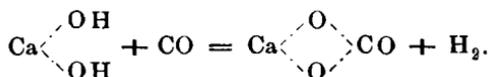
lichtlose, durch abgelöste Glaspartikelchen noch gerade erkennbare Flamme des Wasserstoffs.

Während der Inhalt des ausgebrannten Kohlenoxydcylinders beim Schütteln mit Barytwasser starke Fällung herbeiführt, erfolgt c. p. im andern Cylinder nur geringe Trübung.

Alle Versuche, um Formiate aus Kohlenoxyd und gelöschtem Kalk zu gewinnen, sind bisher erfolglos geblieben, und doch wird, wie mit dem Natroukalk, so auch hier, aber bei etwas höherer Temperatur, immerhin noch nicht ganz dunkler Rothgluth, leicht Wasserstoff erhalten.

Derart bereiteter Wasserstoff war ganz frei von Kohlendioxyd und enthielt bei einer Stromgeschwindigkeit zu 6—7 l in der Stunde — Länge der Kalkschicht  $\frac{2}{3}$  m — noch  $3\frac{1}{2}$  Vol. pCt. Kohlenoxyd (Gewichtsanalyse; aller Kohlenstoff als Kohlenoxyd angenommen), welche bei einer zweiten Passage über gelöschten Kalk von diesem bis an geringe Mengen zurückgehalten wurden.

Unter den eben geschilderten Verhältnissen ist an eine Präformirung von Calciumformiat nicht wohl zu denken; Wasserstoff und Calciumcarbonat werden direkt entstehen. Der Reaktionsrückstand enthielt selbstverständlich massenhaft Carbonat.



Wir führen noch an, dass es uns nicht gelungen ist, in der Literatur einer Erwähnung der hier besprochenen Reaktion zu begegnen.

### c) Oxalsäure aus Ameisensäure.

Wie Erlenmeyer und Gütschow <sup>1)</sup> angeben, zerfällt das Natriumformiat beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Oxalat. Diese Reaktion ist zum Vorlesungsversuch geeignet.

Man erhitzt im Probirrohr, welches einen Stopfen mit mässig verengter Gasentwicklungsröhre trägt, gegen 2 g Natriumformiat, zwar brüsk aber doch möglichst gleichmässig. Das Formiat schmilzt zur beweglichen Flüssigkeit, schäumt später stark auf und entwickelt lebhaft Wasserstoff, welcher, wenn angezündet, unter lang gezogener und glänzend grellgelber Flamme (Natriumsalzpartikelchen) verbrennt. Ungeachtet des Erhitzens erstarrt schliesslich das Reaktionsprodukt zu einer blätterig krystallinischen, weissen oder doch nur wenig gefärbten Masse, auch erlischt die Wasserstofflamme. Das ohne weiteres in viel Wasser, etwa 1 l, getauchte Reagensrohr zerspringt, sein Inhalt geht klar und so gut wie farblos in Lösung; dann wird überschüssige Essigsäure, weiter Chlorcalcium zugefügt, und nun entsteht

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1868, 420.

eine dicke, weisse Fällung von Calciumoxalat. — Der Versuch ist bequem in 2 Minuten auszuführen.

Wie das Natriumsalz reagirt beim Erhitzen auch das Kaliumformiat; indessen ist hier die Wasserstoffflamme schön violett (Kaliumreaktion; Gasentwicklungsröhre zweckmässig aus Kaliglas, da sonst nach einiger Zeit die Natriumreaktion eingreift); auch hält es leichter, ein durchaus weisses Produkt zu erlangen.

Wir erwähnen noch, dass der Reaktionsrückstand bei zwei Parallelversuchen, ausser erheblichen Mengen von Carbonat, 42 pCt. Natrium- bez. 62 pCt. Kaliumoxalat aufwies. Daher war es leicht, aus synthetischer Ameisensäure ein schönes Präparat an Oxalsäure zu gewinnen.

Versuche über die Reaktionsverhältnisse verschiedener Formiate bei höherer Temperatur sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

#### Zersetzung von Jodmetallen.

Wie bekannt, werden fast alle Jodmetalle durch höhere Temperatur bei Luftzutritt unter Verlust von Jod afficirt. Diese Veränderlichkeit ist u. a. gerade bei der Darstellung des Jods aus Tangen sehr zu berücksichtigen.

Um das eben Gesagte zu illustriren, wird Jodkalium oder Jodnatrium über der Flamme eines Bunsen'schen Brenners bei nur mässiger Gluth im Platintiegel geschmolzen und aus diesem ein lebhafter Gasstrom in reichlich vorgelegten, dünnen Stärkekleister oder aber in Schwefelkohlenstoff gezogen; bald ist tiefblaue Jodstärke bez. eine intensiv violette Jodlösung entstanden.

Bekanntlich sind die Jodüre der Erdalkalimetalle noch weit veränderlicher, wie diejenigen der Alkalimetalle.

Wird zum geschmolzenen Jodkalium (s. o.) wasserfreies Chlorcalcium gefügt, so entsteht zunächst offenbar Jodcalcium, weiter aber so reichlich Jod, dass fast sofort massenhaft Jodstärke eventuell im Schwefelkohlenstoff die charakteristische Joddampffarbe erscheint; auch sammeln sich im Saugrohr zahlreiche Jodkrystalle und kann dasselbe nach einiger Zeit förmlich verstopft werden. — Entfernt man die Heizflamme für einen Augenblick vom Platintiegel (Luftstrom natürlich auszuschalten), so wird direkt dichter Joddampf wahrgenommen; übergehaltenes Stärkepapier fängt dunkelblaue Flecken.

Uebrigens lässt sich die grosse Zersetzlichkeit des Jodcalciums auch noch in anderer Weise demonstrieren.

Demnach wird zunächst Jodkalium in einem kleinern Kolben (circa 200 ccm) über der Gebläseflamme oder auch nur der Flamme eines Bunsen'schen Brenners niedergeschmolzen; unmittelbar erscheinen blos Spuren von Jod (schwach röthlichviolette Färbung des Kolbeninhalts); kommt aber Chlorcalcium hinzu, d. h. entsteht Jodcalcium,

so färbt sich der Kolbeninhalt sehr bald dunkelviolet, fast schwarz, auch fliegt im Halse des Kolbens eine beträchtliche Jodmenge an, welche man zweckmässig als Jodstärke oder in vielem Schwefelkohlenstoff gelöst vorweisen kann.

Wie vorauszusehen war, bleibt das unter Luftausschluss z. B. in einer Kohlendioxidatmosphäre geschmolzene Jodcalcium (wenigstens bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen) unzersetzt; wird aber Luft, besser reiner Sauerstoff zugeführt, so weicht der farblose Zustand des Kolbeninhalts der intensiven Joddampffarbe. Bei abwechselnd eingeleitetem Kohlendioxyd (rapider Strom, um den Joddampf hinwegzunehmen) und Sauerstoff erscheint auch der Kolbeninhalt abwechselnd ungefärbt und wieder tief violett gefärbt. Derart ist das Statthaben speciell eines Oxydationsprocesses, wobei Jod gegen Sauerstoff ausspringt, überzeugend vorzuführen.

Aehnliche Zersetzungsverhältnisse, wie der Jodkalium-Chlorcalciumsatz, obschon nicht in ganz demselben Betrage, zeigen auch Mischungen des Kaliumsalzes mit anhydrischem Chlorbaryum, Chlorstrontium, Calcium-, Magnesiumsulfat und andern ähnlichen Salzen.

Die verschiedenen Dampffarbenreaktionen sind übrigens nicht oder doch nur unbedeutend weniger eklatant, wie diejenige beim bekannten Dissociationsversuch am Jodwasserstoffgas durch Erhitzen im Glaskolben.

#### Kupfer und Schwefelwasserstoff.

Wie wir schon vor Jahren<sup>1)</sup> mitgeteilt haben, wirkt reiner Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur selbst auf pulverförmiges Kupfer oder Silber so gut wie nicht ein; kommt aber Sauerstoff hinzu, so erfolgt rasche Schwärzung; dabei entstehen Metallsulfide und Wasser.

Diese Angaben sind, wie es scheint, nur wenig bekannt geworden.

Die lebhaftere Reaktion des Kupfers mit einer Sauerstoff-Schwefelwasserstoffmischung ist übrigens, wie hier nachgetragen sei, sehr geeignet, um im Collegienversuche das Spiel ergänzender Verwandtschaften zu zeigen.

Am besten wirkt aus Sulfatlösung durch Zink abgeschiedenes Kupfer. Man hängt ca.  $\frac{1}{2}$ —1 g des getrockneten Metallpulvers auf einem Cartonblättchen, unter lockerer Korkstopfung, tief hinunter in einen etwa 300 ccm fassenden Cylinder, welcher zu  $\frac{1}{3}$  mit Schwefelwasserstoff, zu  $\frac{2}{3}$  mit Sauerstoff (erfahrungsgemäss bestes Verhältniss) gefüllt ist. Das Kupfer wird sofort schwarz, geräth bald in lebhaftes Glühen, zudem tritt weisser Dampf auf (zersetzter Schwefelwasserstoff); ungefähr nach einer halben Minute explodirt die Gasmischung,

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. 1869, 243.

wobei der Kork an die über 20 Fuss hohe Hörsaaldecke sprang — wiederholt so heftig, dass er fragmentirt wurde.

Auch lässt sich so verfahren, dass in ein geräumiges Probirrohr, welches einige Gramm Kupferpulver enthält, lebhaft Schwefelwasserstoff; dann zeitweise, brüsk eingefügt, Sauerstoff geleitet wird; das Kupfer glüht intermittirend hell auf, wobei heftige Detonationen fast wie Peletonfeuer auf einander folgen.

Dient c. p. ein offenes Oppodeldocglas zu 150—200 ccm, auf dessen Boden die Gaszuleitungsröhren, am besten diametral gestellt, münden, so erreicht der Knall nahezu den Betrag eines Büchenschusses.

Wegen offenbar nicht gleicher Gasmischung hat der Explosionsblitz hier und im Probirrohre eine unverkennbar bläuliche Farbe, während er für die fertige Mischung im vorerwähnten Cylinder bei blendendem Glanze nahezu weiss ist.

#### Schwefelkohlenstoff. — Schwefeleisen.

Wie leicht der Schwefelkohlenstoff sich entzündet, wird ersichtlich, wenn man mit einem heissen Glasstab zuerst Aether, dann nach einiger Zeit den Schwefelkohlenstoff berührt. Bloss dieser fängt Feuer. Der Unterschied ist frappant.

Auch frisch destillirter Schwefelkohlenstoff secernirt bei der Verbrennung Schwefel. Die Erscheinung ist besonders auffallend, wenn man Schwefelkohlenstoff, welcher zu einer verengten Steigröhre heraus siedet, entzündet und in die Flamme einen kalten Gegenstand, etwa weissen Teller, hält. Dabei entstehen glänzende, gelbe Schwefelflecken.

Wie bekannt, zeigt auch eine Schwefelwasserstoffflamme unter analogen Umständen die gleiche Reaktion.

Wir verdanken A. W. Hofmann eine glänzende Demonstration der Schwefeleisenbildung aus den Elementen.

Der Versuch gelingt ebenfalls sehr schön, wenn man statt das Probirrohr anzuwenden, in reichlich auf eine Steinplatte gehäufte Hofmann'sche Mischung einen stark erhitzten Glasstab taucht. Augenblicklich entsteht Schwefeleisen und die Reaktion greift unter lebhaftem Glühen frittend durch die Mischung, so dass bald alles Schwefeleisen am Glasstabe haftet und sich an demselben noch glühend von der Steinplatte abheben lässt.

#### Phosphorflecken.

Verbrennen Arsen- und Antimonwasserstoff bei nicht genügendem Luftzutritt, so trifft die Oxydation überwiegend den Wasserstoff; Arsen und Antimon werden daher metallisch ausgeschieden.

Aehnliches gilt auch für den Phosphorwasserstoff.<sup>1)</sup> Brennt das gewöhnliche, selbstentzündliche Gas zu einem Probirrobre heraus, so wird an dessen Wandungen sog. amorpher Phosphor, als verschieden nüancirter, bis rothbrauner Beschlag abgesetzt — am reichlichsten, wenn das Glasrohr leicht gegen die Horizontale geneigt ist. — Zerschellt man einen mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff gefüllten, verkorkten Kolben auf einem an die Wand gespannten Papierbogen, so erfolgt lebhaftere Verpuffung und das weisse Papier beschlägt sich mit rothem Phosphor.

Wird eine Phosphorwasserstoffflamme, welche zu einer ausgezogenen Glasröhre herausbrennt, flach gedrückt, allenfalls durch einen kalten, weissen Porzellanteller, so entstehen rasch starke, je nach der Dicke hell orangefarbene, bis dunkel braunrothe Phosphorflecken — also eigentlicher Phosphorruss.

Auch der aus Jodphosphonium durch concentrirte Kalilauge entwickelte, bezüglich ganz reine Phosphorwasserstoff setzte, wenn angezündet, im Probirrobre und namentlich am Porzellanteller massenhaft Phosphor ab.

Die letzte Reaction wird am Besten in einem ähnlichen Apparate vorgenommen, wie die Marshe Probe; um möglicher Explosion vorzubeugen, ist jedoch a priori die Luft durch Wasserstoff zu verdrängen.

Bekanntlich zerfällt der Phosphorwasserstoff durch höhere Temperatur in seine Elemente. Daher entstehen auch, unter den gleichen Verhältnissen wie die Arsen- und Antimonspiegel, sehr charakteristische, bis dunkel rothbraune und theilweise glänzende Ablagerungen von Phosphor, welche indessen weniger scharf begränzt sind, bezüglich bei weichender Farbenintensität über eine erheblich längere Strecke hinziehen.

Wir erwähnen noch, dass die Phosphorflecken und Spiegel neben der rothen Modification auch gewöhnlichen Phosphor enthalten, wie u. a. schon der Ozongeruch, im Dunkeln das Aufsteigen leuchtender Wolken, dann die baldige Durchfeuchtung, d. i. Bildung von Säuren des Phosphors, darthun. Der Geruch und namentlich die Phosphorescenz verschwinden nach wenigen Tagen fast vollständig, aber auch der rothe, fein vertheilte Phosphor wird langsam oxydirt, so dass die Russflecken an der Luft mehr und mehr erblassen und nach Wochen grossentheils ganz ausgehen.

---

<sup>1)</sup> Vergl. übrigens Phosphorwasserstoff: Gmelin-Kraut, Aufl. VI. B. I. Abth. II. S. 144.