

## Mittheilungen.

### 493. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DV.]

Die Vorbereitungen für das Wintercolleg über Experimental-Chemie bieten alljährlich willkommene Veranlassung, auf dem Gebiete der Vorlesungsversuche Umschau zu halten: ältere Versuche werden wiederholt geprüft und vielleicht verbessert, gleichzeitig werden neue Versuche ausgebildet, welche die alten ersetzen oder denselben zur Seite treten können.

Einige bei solcher Gelegenheit gesammelte Erfahrungen sei mir gestattet, im Anschlusse an frühere ähnliche Notizen<sup>1)</sup>, der Gesellschaft mitzutheilen. Es handelt sich hier bisweilen um nur geringfügige Aenderungen, welche aber für das Gelingen der Versuche gleichwohl wesentliche Bedingung sind.

#### Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure. [38]

Das Volumverhältniss der elektrolytisch aus der Salzsäure entwickelten Elementargase wird gewöhnlich in einer geraden Röhre zur Anschauung gebracht, deren Enden Glashähne tragen. Indem man eine Lösung von Jodkalium in die Mischung der beiden Gase eintreten lässt, wird das Chlor ( $\frac{1}{2}$  Volum) absorbiert. (Vergl. Einleitung in die moderne Chemie 6. Aufl., S. 52). Der Versuch gestaltet sich einfacher und schärfer, wenn man statt der geraden eine U-förmig gebogene Röhre in Anwendung bringt. Die besondere Anordnung dieser Röhre ist weiter unten (vergl. Fig. 6 [48]) angegeben. Die Anstellung des Versuchs bedarf keiner näheren Erläuterung. Es empfiehlt sich, die elektrolytisch entwickelten Gase bis zu dem Augenblick durch die Röhre streichen zu lassen, in welchem man die Jodkaliumlösung eintreten lassen will. Die U-Röhre sollte während des Durchleitens mit einer Hülle von schwarzem Papier umgeben sein.

#### Volumetrische Erscheinungen beim Uebergang des Wasserstoffs und Chlors in Chlorwasserstoffsäure. [39]

Dass bei der Bildung von Salzsäure keine Veränderung in dem Volum der Elementargase eintritt, kann durch Verpuffung von Chlorknallgas in einer starkwandigen Kugel mit Röhrenansätzen, welche Hähne tragen, veranschaulicht werden. Das Sonnenlicht lässt sich

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 237, 437; III, 658; IV, 243; VII, 530 und XII, 1119.

bequem durch Magnesium- oder Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlicht ersetzen. (Vergl. Einleitung in die moderne Chemie 6. Aufl. S. 56.)

Seit einiger Zeit pflege ich auch folgenden Versuch zu machen. In einem weithalsigen, mit trockner Luft erfüllten Zweiliterballon hängt ein kleines vor der Lampe geblasenes Chlorknallgasgefäss. Damit es leicht durch die verhältnissmässig enge Mündung eingebracht werden konnte, hat man ihm eine ellipsoide Form gegeben. Die Mündung ist mit einem Kork verschlossen, welcher ein Manometer trägt. Der grösseren Empfindlichkeit wegen verdient ein offenes den Vorzug: eine verschlungene Sicherheitsröhre, in welcher der Stand des Quecksilbers auf beiden Seiten durch Kautschukringe bezeichnet wird, eignet sich trefflich. Um den Versuch auch auf grössere Entfernungen sichtbar zu machen, ist es erwünscht, dass der die Sicherheitsröhre erfüllende Quecksilberfaden einen Durchmesser von etwa 1 cm habe. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Kork schliesst, was schon durch Auflegen der warmen Hand auf den Ballon mit Leichtigkeit geschieht, wird das Chlorknallgasgefäss in demselben, am besten mittelst des Magnesiumlichtes, zur Explosion gebracht. Schon nach wenigen Augenblicken steht das Quecksilber in beiden Schenkeln der Sicherheitsröhre wieder im Niveau, ein Beweis, dass weder Ausdehnung noch Verdichtung stattgefunden hat.

Einige Vorsichtsmaassregeln sind bei diesem Versuch nicht ausser Acht zu lassen. Der Ballon mit der Sicherheitsröhre ist begreiflich ein äusserst empfindliches Luftthermometer, und man muss daher Sorge tragen, jeden äusseren Temperaturwechsel während der kurzen Zeit des Versuchs zu vermeiden. Die Luft des Ballons muss ferner absolut trocken sein, sonst zeigt sich nach der Explosion, in Folge von Chlorwasserstoffabsorption, ein kleiner Ueberdruck von Aussen. Wenn man sehr genau beobachtet, so lässt sich ein solcher Ueberdruck fast immer constatiren, er wird offenbar durch den Umstand bedingt, dass das Chlorknallgas feucht eingefüllt werden muss. Der auf diese Weise entstehende Fehler ist indessen so minimal, dass er den Werth des Vorlesungsversuches nicht beeinträchtigt. Noch verdient bemerkt zu werden, dass es sich empfiehlt, den Ballon, während die Explosion erfolgt, hinter einen Drahtschirm zu stellen. Bei den vielen Versuchen, die ich gemacht habe, ist mir indessen niemals ein Ballon gesprungen.

#### Verbrennungerscheinungen. [40]

Die Gewichtszunahme bei der Verbrennung habe ich früher oft durch Entzündung des Eisenbartes an einem kleinen äquilibrirten Magneten veranschaulicht<sup>1)</sup>.

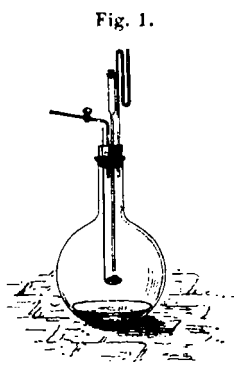
<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 237.

Denselben Zweck erreicht man auch, und noch eleganter, durch einen brennenden Magnesiumdraht. Allerdings wird bei der freien Verbrennung in der Luft zu viel von der gebildeten Magnesia mit fortgerissen, als dass man eine Gewichtszunahme constatiren könnte. Wenn man aber die Verbrennung in einem geschlossenen Zweiliterballon vor sich gehen lässt, so kann die Gewichtszunahme ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden. Zu dem Ende wird die Magnesiumspirale in geeigneter Weise an einem Kupferdraht befestigt, welcher den Kork des Ballons durchsetzt. Man zündet das Magnesium unmittelbar über der Mündung des Ballons an, senkt alsdann den Draht und verschliesst den Ballon mit dem Korke. Das Gewicht des Magnesiums sollte nicht weniger als etwa 0.3 g und nicht mehr als etwa 0.5 g betragen. Es ist zweckmässig den Boden des Ballons mit Sand zu bedecken, damit die herunterfallende, glühende Magnesia nicht mit dem Glase in Berührung komme. Bei dem Anzünden des Metalles ausserhalb des Ballons geht allerdings eine kleine Menge Magnesia verloren, welche in die Luft wirbelt. Aber die gleichwohl eintretende Gewichtszunahme ist deshalb um so eindrucksvoller.

Der Versuch lässt sich auch so anstellen, dass man das Magnesium in einem völlig abgesperrten Luftraume entzündet. Zu dem Ende ist der Zweiliterballon mit einem Kork verschlossen, in welchem ein Luftmanometer und eine Glasröhre mit Glashahn befestigt ist. Ausserdem ist der Kork von zwei starken Kupferdrähten durchsetzt, von denen der eine, kürzere, die Magnesiumspirale trägt, während der andere, längere, durch einen dünnen Platindraht mit dem unteren Ende des Magnesiums in Verbindung steht. Sobald man den elektrischen Strom in Bewegung setzt, — 4 bis 6 Elemente sind ausreichend, — erglüht der Platindraht und entzündet das Magnesium. Das Metall verbrennt sehr ruhig, allein in Folge der starken Wärmeentwicklung steigt der Druck, momentan wenigstens, recht erheblich. Man darf daher nicht allzugrosse Mengen Magnesiumdraht in Anwendung bringen. Die eben angegebenen Gewichtsgrenzen sind auch für diese Form des Versuches empfehlenswerth. Die Gewichtszunahme des Apparates wird begreiflich erst wahrnehmbar, wenn nach dem Erkalten desselben der Hahn geöffnet wird.

Ein noch instructiverer Versuch ist die Verbrennung des Phosphors in einem abgesperrten Luftvolum. Bei dem Phosphor liegen die Bedingungen ungleich günstiger wie bei dem Magnesium, insofern ersterer bei der Verbrennung um etwa  $\frac{4}{3}$  seines Gewichtes zunimmt, während die Gewichtszunahme des Magnesiums nur  $\frac{2}{3}$ , also halb so viel, beträgt. Der Versuch wird ebenfalls in einem Zweiliterballon mit einem mehrfach durchbohrten Korke angestellt. Wie bei dem Magnesiumversuche trägt eine dieser Durchbohrungen das kleine Glasmanometer, die zweite das rechtwinklige Glasrohr mit einem Hahn, die dritte aber einen

Kupferdraht, der unten in einen kleinen Löffel endigt, und die vierte endlich ein Glasrohr, dessen unteres offenes Ende bis beinahe auf den Löffel niederreicht, und dessen oberes erweitertes Ende mit einem Kork verschliessbar ist. Auf den Boden des Ballons wird nunmehr eine Schicht trockenen Eisenoxyds oder eines anderen gefärbten Pulvers gegeben und der Metalllöffel alsdann mit Asbest bedeckt, auf welchen schliesslich ein Stückchen trocknen Phosphors (etwa 0.5 g) so gelegt wird, dass es von dem offenen Ende des Rohrs berührt wird. Ein erhitzter kurzer Kupferdraht, den man durch das Rohr fallen lässt, entzündet mit Leichtigkeit den Phosphor. (Fig. 1.) Noch einfacher gestaltet sich die Anordnung des Apparates, wenn der Kork zwischen Manometer und Glashahn nur das an beiden Seiten offene Glasrohr trägt, an dessen unterem Ende ein kleiner Porcellantiegel mit Draht befestigt wird.



Die Anstellung des Versuches bedarf kaum einer besonderen Erläuterung. Man vergewissert sich durch Ansaugen mit der Wasserluftpumpe und Beobachtung des Manometers zunächst, dass der beschickte Apparat schliesst, und äquilibriert ihn alsdann an der Wage, wobei das Stückchen Kupferdraht, welches zum Anzünden dient, nicht zu vergessen ist. Man öffnet alsdann momentan den Kork des Rohres und lässt den heissen Draht einfallen. Die Verbrennung geht ruhig und langsam von Statten. Nur im ersten Augenblicke zeigt das Manometer eine kleine Erhöhung des Drucks. Das gebildete Phosphorsäureanhydrid bedeckt als weisser Anflug die Wände des Ballons. Man lässt nun erkalten. Das Gewicht des Apparates hat sich nicht geändert. Sobald das Manometer keine weitere Luftverdünnung zeigt, öffnet man den Hahn. Hat man diesen mit einer kleinen Pfeife in Verbindung gesetzt, — die Metallzunge einer Kindertrompete eignet sich trefflich für diesen Zweck, — so lässt ein weit hörbarer Ton das Einströmen der Luft erkennen. Nunmehr giebt sich eine erhebliche Gewichtszunahme zu erkennen, welche 0.4 und selbst 0.5 g erreichen kann.

Man kann die Entzündung des Phosphors begreiflich auch durch den elektrischen Strom bewerkstelligen; da aber die dünnen Platindrähte durch Bildung von leicht schmelzbarem Phosphorplatin jedesmal zerstört werden, so ist die Entzündung durch einen einfallenden heissen Kupferdraht vorzuziehen.

Gleichvolumigkeit der Kohlensäure mit dem bei ihrer Bildung verbrauchten Sauerstoffe. [41]

Der zur Veranschaulichung dieser Erscheinung früher von mir angegebene Apparat<sup>1)</sup>, in welchem die Entzündung der Kohle durch den elektrischen Strom bewerkstelligt wird, kann zweckmässig durch den folgenden ersetzt werden, welcher dem im vorigen Paragraphen für die Verbrennung des Phosphors beschriebenen sehr ähnlich ist. Der mit trockenem Sauerstoff gefüllte Ballon trägt mittelst wohl-schliessenden Korkes eine mit Quecksilber beschickte, verschlungene Sicherheitsröhre (vergl. [40]). Neben derselben durchsetzt den Kork eine oben und unten offene, oben etwas erweiterte, unten etwas verengte Glasröhre, welche oben mit einem Kork verschlossen wird. Durch diese Röhre wird das an einem Ende schwach glimmende Kohlestäbchen in den Ballon geworfen. Das Kohlestäbchen ist dünn genug, um selbst den unteren verengten Theil der Glasröhre passiren zu können, und würde in den Ballon hineinfallen, wenn nicht der obere Theil mit einem Draht unwickelt wäre, durch welchen es in der Glasröhre hängen bleibt. Die Verbrennung erfolgt ganz ruhig, und man hat nicht zu befürchten, dass das Quecksilber aus der Sicherheitsröhre hinausgeworfen wird. Nach dem Erkalten des Apparates stellt sich das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder in's Niveau.

Damit der Versuch gelinge, muss die geeignete Kohle in Anwendung kommen. Wollte man Holzkohle nehmen, so würde man kein brauchbares Resultat erhalten. Die Holzkohle enthält auch nach scharfem Ausglühen soviel Wasserstoff, dass eine sichtbare Wasserbildung erfolgt und eine erhebliche Volumverminderung beobachtet wird. Gaskohle ist zu schwer verbrennlich. Am besten eignen sich kleine Stäbchen, welche leicht erhalten werden, indem man sich einen steifen Teig von Kienruss mit etwas Gummiwasser bereitet und diesen durch ein Glasrohr treibt. Die so erhaltenen Stäbchen werden bei 100° getrocknet und in einem Kohlensäurestrom ausgeglüht. Solche Stäbchen liefern beim Verbrennen kaum eine Spur von Wasser. Gleichwohl wird nach der Herstellung der ursprünglichen Temperatur mitunter eine minimale Volumverminderung beobachtet, welche wohl daher rührt, dass das Stäbchen durch die Verbrennung verschwindet.

Der Gedanke lag nahe, auch die Gleichvolumigkeit des Schwefel-dioxyds mit dem in ihm enthaltenen Sauerstoffe in ähnlicher Weise zur Anschauung zu bringen. Allein der Apparat ist für diesen Zweck zu empfindlich. Bei der Verbrennung des Schwefels selbst in gut getrocknetem Sauerstoff (auch in Luft) bildet sich stets etwas Schwefel-trioxyd, welches sich alsbald durch das Auftreten weisser Nebel zu erkennen giebt. Ich schrieb diese Bildung zunächst dem Einflusse

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 251.

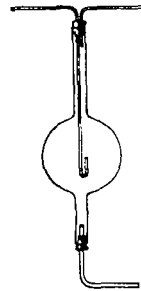
des zum Aufhängen des Schwefeltiegels verwendeten Platindrahtes zu. Allein auch in Abwesenheit von irgend welchen Metallen entstehen diese Dämpfe. Die Folge ist, dass stets ein etwas zu kleines Gasvolum beobachtet wird.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass dieselbe Fehlerquelle auch den Versuch in dem früher beschriebenen Apparate<sup>1)</sup> beeinträchtigt. Da dieser Apparat aber eine geringere Empfindlichkeit besitzt, so macht sich die Volumverminderung nicht in demselben Maasse bemerklich.

#### Verbrennung von Sauerstoff im Wasserstoff. [42]

Voreine Reihe von Jahren habe ich der Gesellschaft eine einfache Vorrichtung beschrieben<sup>2)</sup>, welche gestattet, ein Gas in einem anderen, z. B. Sauerstoff in Wasserstoff oder Chlor in Schwefelwasserstoff u. s. w., zu verbrennen. Bei Anwendung dieser Vorrichtung tritt der Wasserstoff oder der Schwefelwasserstoff oben ein und unten aus, während die Röhre, welche den Sauerstoff oder das Chlor liefert, von unten nach oben durch die an der unteren Mündung brennende Flamme des Gases geschoben wird, an welcher sich das andere Gas entzündet. Der Versuch ist ungleich leichter und ganz gefahrlos, ebenso wird das häufige Abspringen des unteren Röhrenansatzes beseitigt, wenn man einen starken Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrom durch eine Glaskugel (von etwa 500—600 ccm Inhalt) mit offenen Röhrenansätzen von unten nach oben leitet und den Sauerstoff oder das Chlor, aus einer umgebogenen Röhre ausströmend, durch die an der oberen Mündung brennende Flamme einführt. Die eingeschaltete Figur (Fig. 2) bedarf keiner näheren Erläuterung.

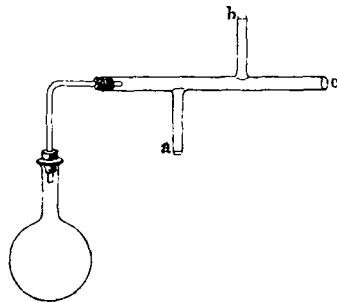
Fig. 2.



#### Volumgewicht des Wassergases. [43]

Dass der Wasserdampf leichter ist als die Luft, ergibt sich allerdings schon aus dem Aufwärtssteigen eines aus einer horizontalen Röhre ausströmenden Dampfstrahls. Zur Veranschaulichung des Volumgewichtes dient aber noch zweckmässiger eine Glasröhre mit zwei Ansätzen in entgegengesetzter Richtung (Fig. 3). Im Anfange des Versuchs ist die Röhre *a* offen, während die Röhren *b* und *c* mit Korken

Fig. 3.



<sup>1)</sup> Hofmann, loco cit. supra.

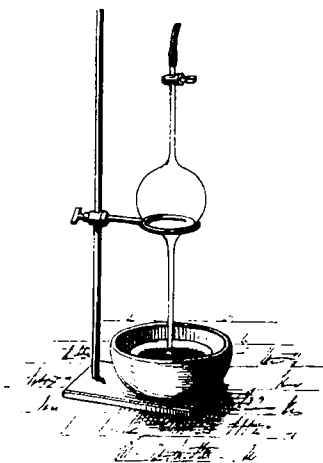
<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte III, 437.

geschlossen sind. Das Wassergas hat keinen anderen Ausweg und entweicht bei *a* nach unten. Nun wird die Röhre *c* geöffnet, alsbald entweicht bei *a* kein Gas mehr, welches nunmehr bei *c* austritt. Endlich wird auch der Kork bei *b* entfernt, so dass alle drei Röhren geöffnet sind. Das Wassergas entweicht alsdann nur noch aus der Röhre *b*.

#### Volumetrische Beziehung zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser. [44]

Unter den mannichfachen Formen, welche man dem zur Veranschaulichung dieser Beziehung bestimmten Apparate geben kann, empfiehlt sich die folgende durch Einfachheit und Eleganz. Eine starke Glaskugel von etwa 300 ccm Capacität ist mit zwei einander gegenüber stehenden engen Glasröhren versehen, von denen die obere mittelst eines Glashahnes geschlossen werden kann (Fig. 4.) Die Kugel ist so aufgehängt, dass die offene Röhre in einer Entfernung von etwa 1 cm von dem Spiegel einer Quecksilberwanne mit der Atmosphäre communicirt. Nun wird ein kräftiger Wassergasstrom, aus einem Dampfkessel entwickelt, durch den Glashahn in die Kugel geleitet. Nach 5—6 Minuten ist jede Spur von Luft aus der Kugel entfernt. Man senkt nunmehr den Apparat, so dass die Mündung des unteren Rohrs

Fig. 4.



in das Quecksilber eintaucht, indem man gleichzeitig den Glashahn schliesst. Alsbald beginnt das Quecksilber in der Kugel aufzusteigen, und nach wenigen Augenblicken hat sich das verdichtete Wasser als kurzer, dünner Faden unter dem Glashahn angesammelt, während die Kugel von Quecksilber erfüllt ist.

#### Dichtigkeitsmaximum des Wassers. [45]

Der Glasschwimmer zur Veranschaulichung dieser Erscheinung, welchen ich früher<sup>1)</sup> beschrieben habe, muss, da das Gewicht durch umwickelten Platindraht eingestellt ist, vor dem Gebrauche stets noch

<sup>1)</sup> Hofmann, Diese Berichte IV, 532.

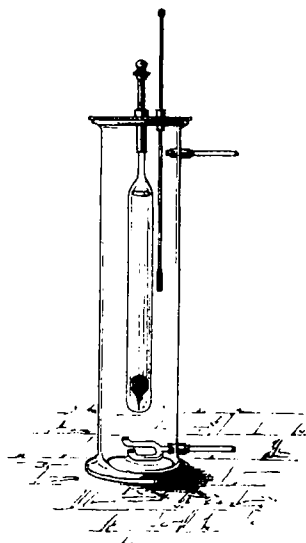
einmal adjustirt werden, da kleine Mengen Staub u. s. w., welche sich zwischen den Drahtwindungen ansetzen, das Ergebniss des Versuches schwankend machen können. Ich bediene mich daher neuerdings noch eines anderen Apparates.

Eine unten geschlossene Glasröhre von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser ist mit destillirtem Wasser gefüllt, in welchem ein gefärbter Glaskörper bei 4° gerade noch schwimmt (Fig. 5). Steigt die Temperatur über oder fällt sie unter die genannte, so sinkt der Glaskörper. Sobald das Gewicht des Glaskörpers in geeigneter Weise eingestellt ist, wird auch das obere Ende des Rohrs zugeschmolzen. In dieser Form ist der Apparat ein für alle Mal fertig.

Man stellt den Versuch am besten in der Art an, dass man das Maximumdichtigkeitsrohr, — so werde der Apparat genannt, — in einem Cylinder mit Eiswasser umgiebt. Der Glaskörper liegt in diesem Falle am Boden.

Nun lässt man langsam einen Strom Wasser von gewöhnlicher Temperatur von unten nach oben durch den Cylinder fließen. Nach einiger Zeit steigt der Glaskörper bis zur Oberfläche, um bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf den Boden des Cylinders zurückzufallen. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Temperatur, welche das Wasser in dem äusseren Cylinder in dem Augenblicke zeigt, in welchem der Glaskörper oben anlangt, nicht die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums sondern eine um einige Grade höhere ist. Bei meinem Apparate hat das Wasser des äusseren Cylinders in jenem Augenblicke etwa 7—8°.

Fig. 5.



#### Zerlegung des Wassers durch metallisches Natrium. [46]

Einige sehr unliebsame Explosionen, welche mir in letzter Zeit vorgekommen sind, legen mir die Pflicht auf, eine Quelle der Gefahr anzudeuten, welche der bezeichnete Versuch bietet, wenn er in der Form ausgeführt wird, die ich angegeben habe. Ich pflegte die auf dem Wasser schwimmende Kugel mit einem kleinen, löffelförmig gebogenen Drahtnetze zu fangen und unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten, über der Wanne aufgehängten Cylinders zu bringen. (Vergl. Einleitung in die moderne Chemie 6. Aufl., S. 4.) Es kommt



vor, dass unter dem Löffel eine Luftblase zurückbleibt; wenn nun gleichzeitig eine etwas grössere Natriumkugel mit dem Löffel gefasst wird, so kann sich diese, an der freien Bewegung auf dem Wasser gehindert, bis zum Glühen erhitzen; das gebildete Knallgas wird dann mit grosser Heftigkeit verpuffen. Es sind mir mehrfach Wanne und Cylinder in Stücke zerschmettert worden, ehe die Bedingungen der Explosion festgestellt wurden. Wenn die Luft sorgfältig ausgeschlossen wird und die Natriumkugeln die Grösse einer mässigen Erbse nicht übersteigen, so ist der Versuch ganz ungefährlich.

Man kann indessen den Löffel vollständig entbehren. Einfacher, eleganter und ganz sicher gestaltet sich der Versuch, wenn man die Natriumkugel an einer gewöhnlichen Packnadel aufspiesst und unter die Mündung des Cylinders bringt, wo sie sich alsbald von der Nadel ablöst, um in dem Wasser aufzusteigen. Das Einbringen der Nadel muss rasch geschehen, damit sich die Kugel nicht früher ablöse und für den Versuch verloren gehe.

#### Alternirende Zerlegung und Wiederbildung des Wassers. [47]

Der bekannte Versuch, das Wasser in einem Eudiometer durch den elektrischen Strom zu zerlegen und die entwickelten Gase durch den Funken wieder zu vereinigen, welcher gewöhnlich mit der Zertrümmerung der Röhre endigt, lässt sich sehr bequem und ganz sicher in der U-Röhre ausführen. Der geschlossene Schenkel des Apparates ist in diesem Fall oben mit Funkendrähnen, etwas tiefer mit Polplatten versehen. Der Bug der U-Röhre wird bis in die Nähe der Polplatten mit Quecksilber gefüllt; der obere Theil des geschlossenen Schenkels enthält das angesäuerte Wasser. Man verschliesst den offenen Schenkel mit einem Kork, lässt das Quecksilber aus dem Ablasshahn abfliessen, bis es in dem lufterfüllten Schenkel 5—6 cm niedriger steht als in dem anderen, hängt alsdann die Polenden einer Inductionsmaschine in die Oesen der Funkendrähne und setzt den an den Polplatten zur Wirkung kommenden elektrischen Strom in Bewegung. Sobald das Niveau der Flüssigkeit bis unter die Funkendrähne herabgedrückt ist, springt der Funke der Inductionsmaschine über und entzündet das Knallgas, und zwar, in Folge der Luftverdünnung auf der anderen Seite, ohne allen Stoss. Die Entwicklung beginnt von Neuem, und das Spiel dauert fort, so lange die Anordnung des Apparates dieselbe bleibt.

#### Volumetrische Analyse des Ammoniaks. [48]

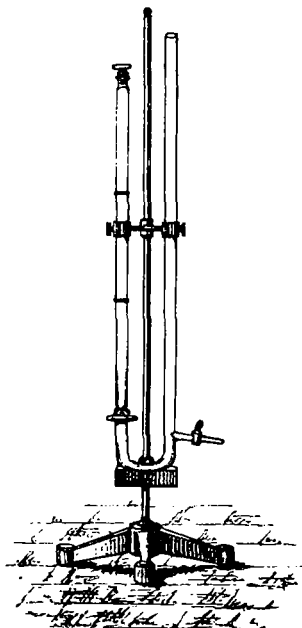
Schon vor vielen Jahren habe ich einen Versuch beschrieben, in welchem man die volumetrische Analyse des Ammoniaks in der Weise durch Chlorgas bewerkstelligt, dass der Stickstoff direct gemessen wird,

der Wasserstoff in dem verbrauchten Chlorvolumen gegeben ist. Der Versuch ist in dem Werkchen: Einleitung in die moderne Chemie (6. Auflage S. 64) eingehend beschrieben.

Ich bediene mich zur Anstellung dieses Versuches neuerdings einer U-Röhre von besonderer Anordnung, welche, da sie sich auch für manche andere Versuche eignet, (vergl. [38]) hier kurz erwähnt werden mag. Wie ein Blick auf die eingeschaltete Zeichnung (Fig. 6) lehrt, unterscheidet sie sich von den gewöhnlichen U-Röhren nur dadurch, dass der eine oben mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehene Schenkel in der Nähe des Buges, dem Ablasshahn im anderen Schenkel gegenüber, aber etwas höher, gleichfalls einen Glashahn trägt, welcher des besseren Verständnisses halber als Scheidehahn bezeichnet werden mag. Der Stöpsel muss öfters aufgebunden werden und ist deshalb mit einer Kerbe versehen. Mit diesem Apparate gelingt der Versuch ungleich sicherer und schärfer als nach der bisher üblichen Weise und geht überdies wesentlich schneller von Statten.

Zunächst wird der Raum zwischen Scheidehahn und Stöpsel, der durch Kautschukringe in 3 gleiche Volume getheilt ist, von dem offenen Schenkel aus mit reinem Chlorgas gefüllt. Man lässt das Gas zu dem Ende so lange durch das Rohr strömen, bis es beim Entweichen von Natronlauge völlig absorbiert wird. Nun wird das Chlor (3 Volume) durch Aufsetzen des Glasstöpsels und Umdrehen des Scheidehahnes abgesperrt, und der offene Schenkel, nachdem durch wiederholtes Eingiessen von Wasser alles Chlor entfernt ist, mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt, welche mit Lacmustinctur dunkelblau gefärbt ist. Man öffnet zweckmässig den Glasstöpsel noch einmal, um das Chlor die Tension der Atmosphäre annehmen zu lassen, dreht nun den Apparat um, damit eine unter dem Scheidehahn haftende Luftblase entweiche, und lässt alsdann durch vorsichtiges Öffnen dieses Hahnes etwa 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (nicht mehr) in das Chlor eintreten; man schliesst wieder, lässt das überschüssige Ammoniak durch den Ablasshahn ausfliessen und schüttelt 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Nun wird der offene Schenkel mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum Schwefelsäure auf 20 Volume

Fig. 6.



Wasser) gefüllt, die am Scheidehahne sitzende Luftblase durch Umdrehen entfernt und der Schwefelsäure durch Oeffnen des Hahnes Zutritt zu dem Ammoniak gestattet. Die blaue Lösung röthet sich und erfüllt, nach dem Adjustiren der Flüssigkeit in beiden Schenkeln, zwei Drittheile des Compartimentes zwischen Stöpsel und Scheidehahn. An die Stelle von 3 Volumen Chlor ist 1 Volum Stickstoff getreten.

Volumetrische Beziehung des Ammoniakgases zu dem in ihm enthaltenen Stickstoff. [49]

Wenn die Einwirkung eines gemessenen Chlorvolums auf eine Ammoniaklösung erwünschten Aufschluss über das Verhältniss giebt, in welchem Wasserstoff und Stickstoff im Ammoniak vereinigt sind, so gestattet die Entwicklung des Stickstoffs aus Ammoniaksalzen mit alkalischer Bromlösung, nach dem Vorgange von W. Knop, eine elegante Veranschaulichung auch des Stickstoffvolums, welches in einem abgemessenen Volume Ammoniakgas enthalten ist. Der Versuch wird mit demselben Apparate (Fig. 6) ausgeführt, der auch für das Studium der Einwirkung des Chlors auf eine Ammoniaklösung Verwerthung findet.

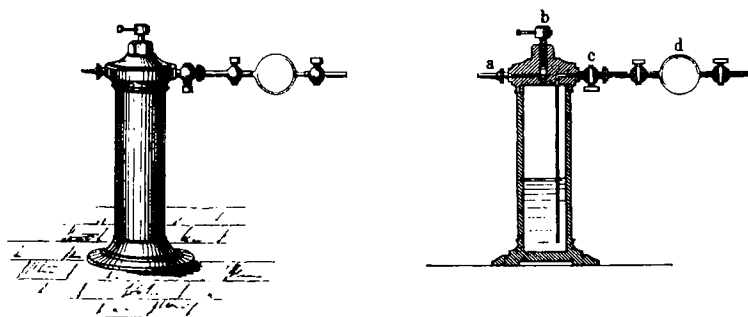
Der zwischen Glasstöpsel und Scheidehahn befindliche Raum der Röhre, welcher durch einen Kautschukring in 2 gleiche Volume getheilt ist, wird zunächst mit reinem, trockenem Ammoniakgas gefüllt, indem man dasselbe bei geöffnetem Scheidehahne von dem offenen Schenkel aus durch die ganze Röhre streichen lässt, bei fortdauerndem Strome den Glasstöpsel aufsetzt und nach dem Oeffnen des anderen Schenkels den Scheidehahn schliesst. Nun wird das Ammoniak aus dem offenen Schenkel durch mehrmaliges Ausspülen mit Wasser entfernt und dieser Schenkel mit einer frisch bereiteten Lösung von 20 cem Brom in 300 cem 10 procentiger Natronlauge gefüllt. Man lässt durch Umdrehen des Apparates die an dem Scheidehahn sitzende Luftblase entweichen und gestattet alsdann durch Oeffnen des Hahnes der Bromlösung in das Ammoniakgas einzufliessen. Nunmehr wird der Hahn geschlossen und der Apparat geschüttelt; alsbald sieht man, wie die Flüssigkeit nach dem Wiederöffnen desselben in den Ammoniakschenkel eintritt, bis sie die Hälfte des Compartimentes zwischen Stöpsel und Scheidehahn erfüllt hat. An die Stelle von 2 Volumen Ammoniakgas ist 1 Volum Stickstoff getreten.

#### Verflüssigte Gase [50].

Schon seit vielen Jahren bediene ich mich für Vorlesungszwecke fast ausschliesslich des verflüssigten Schwefeldioxyds, welches das Gas momentan und in beliebigem Strome zur Verfügung stellt und daher auch schon aus ökonomischen Gründen zu empfehlen ist. Die Ver-

flüssigung des Dioxyds geschah früher in einem Glasapparate<sup>1)</sup>, der etwa 300 ccm der Flüssigkeit fasst. Der Apparat ist 16 Jahre im Gebrauche gewesen, ohne dass sich ein Uebelstand geltend gemacht hätte. Die äusserst heftige Explosion einer mit flüssigem Schwefeldioxyd beschickten Glasflasche in der chemischen Abtheilung der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1879 hat indessen gezeigt, dass die Handhabung des flüssigen Schwefeldioxyds in gläsernen Apparaten immerhin mit einiger Gefahr verbunden ist. Die explodirte Flasche war allerdings von wesentlich anderer Construction als der von mir verwendete Apparat; ich habe es gleichwohl für angezeigt erachtet, das Glasgefäss durch einen Metallapparat zu ersetzen.

Fig. 7.



Dieser Apparat ist in Kupfer ausgeführt; seine Anordnung ergibt sich aus einem Blick auf die angefügte Zeichnung Fig. 7. Der Cylinder hat eine Höhe von 18 cm und einen Durchmesser von 5.2 cm. Die Dicke des Metalls ist 0.60 cm, so dass jede Gefahr einer Explosion ausgeschlossen ist. Der massive Deckel des Apparates ist aufgeschraubt. Die Mündung *a*, welche durch die Schraube *b* verschlossen wird, liefert einen Strom gasförmiger Säure. Die Beschickung erfolgt durch die Mündung *c*, welche nach Innen mit einem bis unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchenden Rohre in Verbindung steht; sie liefert daher auch beim Oeffnen einen Strahl des verflüssigten Gases. Zur Aufsammlung begrenzter Mengen der Flüssigkeit dient eine Glaskugel *d* mit zwei angekitteten Metallhähnen, welche an die Mündung *c* angeschraubt werden kann.

Ein Apparat von den angegebenen Dimensionen hat eine Capacität von 382 ccm. Wenn er mit 350 g flüssigen Schwefeldioxyds gefüllt ist, so bleiben 139 ccm frei, da 350 g der flüssigen Säure (Vol.-Gew. = 1.44) nur 243 ccm erfüllen; man hat daher  $\frac{350}{2.87} = 122$  Normalliter Gas zur Verfügung, welcher Vorrath mehr als den Jahresbedarf deckt.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 263.

Der Apparat ist seit etwa zwei Jahren im Gebrauch und hat sich trefflich bewährt. Nachdem er 12 Monate lang mit dem Dioxyd beschickt gewesen war, wurde der Deckel abgeschraubt: die innere Kupferwand zeigte sich noch ebenso spiegelblank wie sie bei der Füllung gewesen war. Man hat nur Sorge zu tragen, dass das Gas vollkommen trocken in den Apparat gelange.

In ähnlicher Weise lässt sich Ammoniakgas bequem im flüssigen Zustande aufbewahren. Ich habe für diesen Zweck bisher keinen besonderen Apparat herstellen lassen sondern die schmiedeeiserne Flasche des Natterer'schen Apparates verwendet, welche gewöhnlich zur Verdichtung der Kohlensäure dient. Eine solche Flasche fasst beiläufig 500 g flüssigen Ammoniaks; man hat also bei voller Beschickung der Flasche einen Vorrath von nicht weniger als  $\frac{500}{0.762} = 656$  Normalliter Ammoniakgas in Bereitschaft.

Die im Vorstehenden angedeutete Verwerthung verflüssigter Gase für Laboratoriumszwecke ist zunächst durch die in stetigem Wachsen begriffene Verwendung derselben in der Industrie veranlasst worden. Gelegentlich eines der wissenschaftlichen Deputation im Unterrichtsministerium bezüglich dieser Verwendung erstatteten Berichtes, hab' ich eine Reihe mannichfach zerstreuter Notizen über diese Frage gesammelt, welche vielleicht dem einen oder dem anderen Fachgenossen von Interesse sein dürften.

Bekannt ist, dass das Stickstoffoxydul innerhalb weniger Jahre das vorwaltende Anästheticum der Zahnarzneikunde geworden ist. Nur verhältnissmässig selten stellen sich indessen die Zahnärzte das Gas selber dar; in der grossen Mehrzahl von Fällen wird es ihnen von der chemischen Industrie im verflüssigten Zustande geliefert. Die schmiedeeisernen Flaschen enthalten in der Regel 850 g flüssiges Stickoxydul oder  $\frac{850}{1.97} = 431$  Normalliter Gas, welche für gewöhnliche Temperatur zu 450 L gerechnet werden. Diese Flaschen, welche zu einem Preise von 25 Mark pro Stück im Handel sind, werden zum grossen Theil von der Firma George Barth & Co. in London, theilweise aber auch von der Firma Losse in Berlin erzeugt. Interessant war es mir, von den HHrn. Dr. Grohnwald und O. Maass zu erfahren, dass sich nach zuverlässigen Angaben die Quantität des jährlich in Deutschland verbrauchten Stickoxyduls auf wenigstens 1000 Flaschen beläuft und dass, da eine Flasche, allerdings nur mit geeignet construirten Apparaten zu 50 bis 60 Narcosen ausreicht, etwa 50—60 000 Zahnoperationen unter dem Einflusse des Stickoxyduls ausgeführt werden.

Eine noch ausgebreitetere Anwendung hat die flüssige Kohlensäure gefunden, seit Hr. F. A. Krupp <sup>1)</sup> in letzter Zeit begonnen hat,

<sup>1)</sup> Friedrich Alfred Krupp, Reichspatent No. 17056, 30. Juni 1881.

dieselbe der Eisenindustrie dienstbar zu machen. Vorübergehend ist dieselbe dem Vernehen nach zu Versuchen verwendet worden, durch Abkühlung die Verstärkungsringe, welche durch Aufziehen im glühenden Zustande und Erkaltenlassen auf den Geschützröhren »aufgeschumpft« werden, wieder abzulösen. Von ungleich grösserer Bedeutung ist die Verwendung des Druckes der flüssigen Kohlensäure zur Dichtung von Stahlgüssen in geschlossener Form. Nach Mittheilungen, die ich Hrn. C. Gerstner verdanke, wird die Kohlensäure für den gedachten Zweck in Gussstahlgefässen aufbewahrt, welche 100 Kilo des verflüssigten Gases enthalten. Diese Kohlensäurebomben stehen auf kleinen Wagen, welche mit geeigneten Heizvorrichtungen versehen sind, um die durch Vergasung der Flüssigkeit verbrauchte Wärme zu ersetzen. Auf diese Weise kann der Druck in enormer Weise gesteigert werden; derselbe soll sich nach Angaben in dem Krupp'schen Patente bei 200<sup>0</sup> auf etwa 800 Atmosphären belaufen.<sup>1)</sup>

Wenn man einmal flüssige Kohlensäure im Grossen zur Verfügung hat, so ergeben sich zahlreiche Anwendungen, welche auf den ersten Blick allerdings befremdlich erscheinen. Dass die Krupp'schen Werke ihren Bedarf an Blockeis durch eine mit comprimierter Kohlensäure continuirlich betriebene Eismaschine erzeugen, nimmt uns nicht Wunder. Seltsamer klingt, was uns über die neueste Evolution dieser Industrie berichtet wird, dass nämlich für die Krupp'schen Consumanstalten das Sodawasser, wenn auch nicht ausschliesslich, mit flüssiger Kohlensäure bereitet wird.

Ebenso scheint sich das Verfahren des Hrn. Dr. Raydt<sup>2)</sup>, das Bier durch mit flüssiger Kohlensäure erzielten Druck zum Ausschank zu bringen, nicht geringen Beifalls zu erfreuen.

Eine der interessantesten Anwendungen der flüssigen Kohlensäure endlich ist neuerdings von dem Berliner Branddirector Hrn. Major Witte gemacht worden. Derselbe hat die Dampfspritzen der hiesigen Feuerwehr mit Kohlensäurebomben versehen, mit deren Hülfe der Motor so lange betrieben wird, bis der Dampf die nöthige Spannung angenommen hat, um die Maschine in Bewegung zu setzen. Die comprimerte Kohlensäure strömt bei dieser Einrichtung direct in den Dampfraum ein. Bei Abfahrt der Spritze von der Station

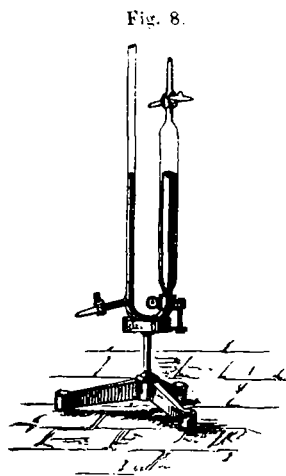
<sup>1)</sup> Die Krupp'sche flüssige Kohlensäure ist bereits im Handel. Damit dieselbe mit »Feuerzug« versendet werden könne, schreibt die Behörde vor, dass die Gefässe vor der Füllung und dann einmal im Jahre, auf 250 Atmosphären Widerstand geprüft werden. Die aus Gussstahl oder Schmiedeeisen hergestellten cylindrisch geformten Behälter für 8 kg flüssiger Kohlensäure müssen bei 1 m Höhe und 11.7 cm Durchmesser eine Wandstärke von 9 mm haben. Für die grossen birnförmigen Behälter zur Aufnahme von 340 kg Kohlensäure ist bei einer Länge von 2.75 m und einem Maximal-Durchmesser von 75 cm eine Wandstärke von 6.4 cm vorgeschrieben.

<sup>2)</sup> Wilhelm Raydt, Reichspatente No. 15039 und 16826, 21. October 1880.

wird der Dampfkessel alsbald angeheizt; bei ihrer Ankunft auf der Brandstätte ist man aber doch noch vorzugsweise auf die Kohlensäure, als bewegende Kraft angewiesen, dann kommt eine Zeit, in welcher Kohlensäure und Wasserdampf zusammen fungiren, endlich ist die Temperatur hoch genug, um die Kohlensäure abzustellen und mit Dampf allein zu arbeiten. Durch diese Einrichtung kann die Spritze um 4 bis 5 Minuten früher in Thätigkeit kommen, als wenn sie nur mit Dampf betrieben würde, ein Zeitgewinn, welcher bei einem Brande schwer in's Gewicht fällt. Der Verbrauch an flüssiger Kohlensäure ist beiläufig 8 Kilo; es muss aber die doppelte Menge, und zwar in zwei Flaschen, mitgeführt werden, weil etwa die Hälfte des Flascheninhaltes durch die Abkühlung gefriert. Ein höchst gelungener Versuch des Hrn. Major Witte, dem Verfasser in letzter Zeit beiwohnen durfte, liess die hohe Bedeutung dieser Neuerung in ihrem ganzen Umfange erkennen. Dem Vernehmen nach beabsichtigt die Firma Kunheim & Co., in deren Besitz die Rayd't'schen Patente übergegangen sind, die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure im Grossbetriebe zu veranstalten, und es lässt sich nicht bezweifeln, dass die Entfaltung dieses neuen Industriezweiges nicht ermangeln wird, auch der Wissenschaft zu Gute zu kommen.

#### Schwefelsäurefabrikation. [51]

In den chemischen Lehrbüchern sind mehrfach ziemlich complicirte Apparate verzeichnet, welche den Process der Schwefelsäurefabrikation in der Bleikammer veranschaulichen sollen. Ich habe mich Jahre lang in meinen Vorlesungen gleichfalls eines solchen Apparates bedient,



ohne aber an den mit demselben angestellten Versuchen besondere Freude zu haben. Das wesentliche Moment der alternirenden Oxydation und Reduction des Stickoxyds, d. h. die Rolle, welche es als Träger des Schwefelsäureprocesses spielt, kommt bei der Handhabung solcher Apparate nur sehr unvollkommen zur Anschauung. Ein quantitativer Einblick in die Reaction ist völlig ausgeschlossen.

Ich habe versucht, diesen Mängeln durch die Construction eines besonderen Apparates zu begegnen.

Derselbe besteht in einer U-Röhre (Fig. 8), deren Schenkel verschiedene Durchmesser haben. Der enge, offene Schenkel hat unten den gewöhnlichen Ablasshahn, der weite Schenkel ist oben mittelst eines Dreiwegehahnes

geschlossen. Man kann den weiten Schenkel graduiren lassen; es ist dies aber keineswegs nöthig.

Der Apparat lässt sich auch so anordnen, dass beide Schenkel durch eine etwas längere starke Kautschukröhre verbunden sind; man erspart auf diese Weise den Ablasshahn des engen Schenkels.

Bei Anstellung des Versuches beschickt man den mit Quecksilber gefüllten Apparat zunächst mit etwa 40 ccm Stickoxyd und bezeichnet den Stand des Quecksilbers mit einem Papierstreifen. Dann lässt man etwa 60 ccm reinen Schwefeldioxyds, — am besten aus einem Apparate, welcher das verflüssigte Gas enthält (vergl. [50]), — eintreten; beide Gase mischen sich ohne Veränderung. Der reine trockne Sauerstoff, welcher nunmehr in den Apparat gelassen wird, muss genau das halbe Volum des zugelassenen Schwefeldioxyds, also in dem angenommenen Falle 30 ccm, betragen. Man hat dieses Volum in einem gewöhnlichen Vorlesungs-Eudiometer<sup>1)</sup> bereits abgemessen, und es handelt sich nur noch darum, dasselbe ohne Verlust und ohne dass Luft mit eintrete überzuführen, was am besten erreicht wird, wenn man die Oeffnungen des Hahnes und des Verbindungsschlauches mit Quecksilber gefüllt hat.

Beim Eintreten des Sauerstoffs bilden sich rothe Dämpfe, während sich das Gasvolum vermindert; es ist jetzt noch nöthig, die Reaction durch Wasserdampf zu vollenden. Um den Apparat zu schützen, ist es zweckmässig, den Dampf einen Augenblick von Aussen vorsichtig auf den weiten Schenkel, zumal aber auf den Dreiwegehahn, zu leiten. Beim Eintreten des Dampfes zeigen sich vorübergehend die Bleikammerkrystalle, welche sich aber schnell unter Aufbrausen zersetzen; nachgerade sind die rothen Dämpfe verschwunden, und nach der Abkühlung und dem Adjustiren des Quecksilbers hat man wieder das ursprüngliche Volum des farblosen Stickoxyds, während auf dem Quecksilber eine dünne Schicht von Schwefelsäure schwimmt. Es darf nicht zuviel Wasserdampf eingelassen werden, weil sich etwas Stickoxyd in der Flüssigkeit löst.

Man kann den Versuch auf dieselbe Weise wiederholen; es ist aber bequemer, nunmehr eine bereits vorbereitete Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (im Verhältniss von 2 Vol. zu 1 Vol.) einzulassen und diese alsdann durch Wasserdampf in Schwefelsäure zu verwandeln. Auch jetzt zeigt sich nach dem Erkalten und Adjustiren wieder nahezu das ursprüngliche Volum Stickoxyd. Indessen vermindert sich das Volum allmählich, wegen der Löslichkeit des Stickoxyds in der Flüssigkeit, um ein Geringes.

---

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 250.



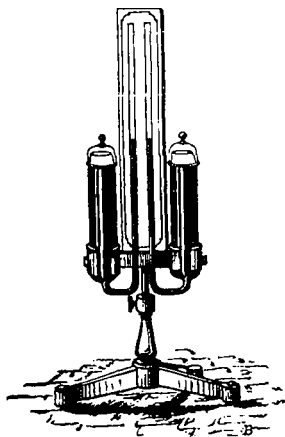
Zum Schlusse treibt man zunächst durch Eingiessen von Quecksilber das rückständige, durch die Bildung rother Dämpfe leicht erkennbare Stickoxyd aus dem oberen und alsdann die gebildete Schwefelsäure aus dem horizontalen Arme des Dreiwegehahnes aus; letztere braucht dann nur noch durch Barytlösung identificirt zu werden.

### Experimentale Demonstration des Dulong-Petit'schen Gesetzes. [52]

Seitdem die Ermittlung der specifischen Wärme behufs Bestimmung der Atomgewichte wiederum so sehr in den Vordergrund getreten ist, habe ich mich öfters bemüht, einen Apparat zu construiren, mit dessen Hilfe sich in der Vorlesung ein Fundamentalversuch zur Veranschaulichung der Gleichheit der Atomwärme anstellen liesse.

Nacheinander habe ich die verschiedenen Principien, welche der Untersuchung der specifischen Wärme, der Verbrennungswärme u. s. w. zu Grunde liegen, für den gedachten Zweck zu verwerthen gesucht; in den meisten Fällen aber wurden die Erscheinungen durch äussere Einflüsse bis zur Unkenntlichkeit entstellt oder sie waren nicht auffallend genug, um sich in erwünschter Weise für die Demonstration zu eignen.

Fig. 9.



Der Apparat (Fig. 9), welcher sich nach mancherlei Modificationen schliesslich als zweckmässig erwiesen hat, besteht im Wesentlichen aus zwei grossen, gleichgehenden Quecksilberthermometern, deren Gefässe so angeordnet sind, dass sie die hinsichtlich ihrer Atomwärme mit einander zu vergleichenden Metalle aufnehmen können. Die am unteren Ende dieser Gefässe angeschmolzenen, im Lichten etwa 2 mm weiten Glasröhren, in denen die Ausdehnung des Quecksilbers zur Anschauung gelangt, sind umgebogen, so dass jedes Thermometer eine Art U-Röhre bildet. Die cylindrisch geformten Gefässe haben eine Höhe von 15 bis 16 cm und einen Durchmesser von 3.5 cm; in die-

selben sind oben offene, unten geschlossene Glasröhren von etwa 2.5 mm Durchmesser eingeschmolzen, welche beinahe bis auf den Boden reichen. Nur der oben geschlossene Raum zwischen den beiden Glaswänden ist mit Quecksilber gefüllt; auf diese Weise sind zwei von Quecksilberwänden umfängene Hohlcylinder entstanden, welche zur Aufnahme der

erwärmten Metallstäbe bestimmt sind. Um Luftströmungen zu verhindern, sind diese Gefässe mit übergreifenden Glasdeckeln versehen<sup>1)</sup>.

Man kann diese Thermometer mit Hülfe gewöhnlicher Retortenhalter einspannen. Bequemer ist es, sie ein für alle Mal auf einem besonders angeordneten Stativ zu befestigen. Zu dem Ende trägt die vertical bewegliche Stange, welche in dem Fusse sitzt, einen horizontalen viereckigen Arm, auf welchem sich zu beiden Seiten eine entsprechend geformte Hülse einschieben und befestigen lässt. An diesen Hülsen sitzen geschlitzte Metallnäpfe, in denen die Thermometergefässe bequem Platz finden. Um die directe Berührung mit dem Metall zu verhindern, sind die Glasgefässe in eine Lage Watte gehüllt. Ueber dem horizontalen Arme des Apparates erhebt sich schliesslich, in einem Metallrahmen gefasst, eine Platte von Milchglas, welche, von hinten beleuchtet, den Gang der Thermometer, selbst aus erheblicher Ferne, zu beobachten gestattet.

Bei Anstellung der Versuche sind die beiden Thermometer so adjustirt, dass sich die Quecksilbersäulen im Niveau befinden. Die beiden auf ihre Atomwärme mit einander zu vergleichenden Metalle stehen in Form von Cylindern zur Verfügung, welche im Gewichtsverhältnisse der Atomgewichte gearbeitet sind; zur bequemen Befestigung seidener Schnüre endigen dieselben oben in Knöpfen und sind überdies, um die directe Berührung mit dem Glase zu vermeiden, in Flanellhüllen eingenäht. Das Erwärmen geschieht in Glasröhren, welche nebeneinander in einem verschliessbaren kupfernen Paraffinbade stehen. Man erhitzt zweckmässig auf 150 bis 175<sup>o</sup>. Die erwärmten Metallcylinder werden an den seidenen Schnüren gefasst und möglichst schnell und gleichzeitig in die Thermometergefässe gebracht, deren Böden, um Erschütterungen beim Einführen der Metalle zu vermeiden, mit dicken Lagen von Baumwolle bedeckt sind. Das Quecksilber erhebt sich nunmehr in beiden Thermometern auf dieselbe Höhe.

Für die Anstellung des Versuches empfiehlt es sich, Blei und Zink zu wählen. Die Atomgewichte beider liegen hinreichend weit auseinander, um die Verschiedenheit der verglichenen Gewichtsmengen durch einen einfachen Versuch mit der Handwage zur Anschauung zu bringen. Drei Zinkcylinder wiegen noch weniger als ein Bleicylinder. Ueberdies weichen die ermittelten Atomwärmen beider Elemente nicht weit von einander ab. Nähme man Aluminium und Blei, so würde die Differenz der Atomgewichte allerdings weit grösser sein, allein die Atomwärmen beider Elemente liegen weiter ausein-

---

<sup>1)</sup> Die Anfertigung solcher gleichgehender Thermometer bietet selbst dem geübten Glaskünstler nicht geringe Schwierigkeiten; die von mir benutzten sind mit bekannter Geschicklichkeit von Hrn. Florenz Müller, Kronenstr. 71, ausgeführt worden.

ander, anderer Schwierigkeiten nicht zu gedenken. Aber auch bei Anwendung von Blei und Zink müssen einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, ohne welche die Erscheinung nicht in erwünschter Klarheit zur Anschauung gelangt.

Bei den ersten Versuchen mit dem Apparate wurden die beiden Metalle, Blei und Zink, in soliden Stäben beziehungsweise von  $414 = 2 \cdot 207$  g und  $130 = 2 \cdot 65$  g angewendet. Beide Stäbe hatten eine Höhe von beiläufig 12 cm, der Bleicylinder einen Durchmesser von 2 cm, der Zinkcyylinder von  $\sqrt{\frac{65}{207} \cdot \frac{11.35}{7}} \cdot 2 = 1.4$  cm. Allein statt

dass beide Thermometer einen gleichen Gang zeigten, blieb derjenige, welcher das Zink enthielt, weit hinter dem anderen zurück. Diese Verschiedenheit konnte nur durch den Umstand bedingt sein, dass die kleinere Oberfläche des dünneren Zinkcyinders die Wärme langsamer ausstrahlte als die grössere des dickeren Bleicyinders. Man suchte daher eine gleiche Ausstrahlungsfläche zu gewinnen, indem man statt eines zwei Zinkcyylinder in Anwendung brachte, deren Oberflächen zusammengenommen genau so gross waren wie die Oberfläche des Bleicyinders. Zwei derartige Zinkcyylinder werden erhalten, wenn man denselben die ganze Höhe aber nur den halben Durchmesser des Bleicyinders giebt, denn alsdann verhält sich die Grundfläche des Bleicyinders zu der jedes einzelnen Zinkcyinders wie  $1 : \frac{1}{4}$  und also zu der Gesamt-Grundfläche beider Zinkcyylinder wie  $1 : \frac{1}{2}$ , so dass auch das Volum des Bleicyinders zu dem Gesamt-Volum beider Zinkcyylinder sich wie  $1 : 0,5$  verhält, während die Peripherie der Kreisgrundfläche und demnach auch die Oberfläche des Bleicyinders doppelt so gross wie die jedes einzelnen Zinkcyinders und also genau so gross wie die Gesamt-Oberfläche beider Zinkcyylinder ist. Wenn man nun die Atomgewichte der beiden Metalle durch ihre zugehörigen Volumgewichte dividirt, so erhält man die Quotienten

$\frac{207}{11.35} = 18.24$  und  $\frac{65}{7} = 9.30$ ; und das Verhältniss dieser Quotienten zu einander ist  $\frac{9.3}{18.24} = 0.509$ , also nur um 0,009 von dem Werthe

des Verhältnisses verschieden, in welchem das Volum des Bleicyinders zu dem der beiden Zinkcyylinder steht. Man hatte nunmehr zwei Zinkcyylinder, welche zusammen 130 g wogen und zusammen dieselbe Ausstrahlungsfläche besaßen wie der Bleicyylinder. Als man aber den Versuch anstellte, zeigte sich auch jetzt wieder ein sehr erhebliches Zurückbleiben des Thermometers mit der Zinkbeschickung. Der Unterschied musste diesmal offenbar der ungleichen Lage der gleichen Ausstrahlungsflächen zu den Wandflächen der Gefässe zugeschrieben werden. Deshalb wurde jetzt ein hohler Zinkcyylinder construirt von 130 g Gewicht und genau dem Durchmesser und der Höhe des  $414$  g

wiegenden Bleicylinders. Man hatte also nunmehr einen Blei- und einen Zinkeylinder von gleichen Ausstrahlungsflächen, welche sich überdies in gleicher Lage zu den Wandflächen der Gefässe befanden. Alsbald war aber auch der Gang der beiden Thermometer ein gleichmässiger, oder wenn eine Ungleichheit stattfand, so war sie eine kaum in's Gewicht fallende, und es zeigte sich dann stets, dass das zinkbeschickte Thermometer um ein Minimum tiefer stand; bei einer Höhe von 50—60 mm, — um welche sich bei einer Erwärmung der Metallcylinder auf 150° die Quecksilberfäden in dem von mir benutzten Apparate zu heben pflegen, — betrug diese Differenz nicht mehr als 1 bis höchstens 2 mm. Es verdient indessen auch daran erinnert zu werden, dass die Atomwärme des Zinks ( $0.0955 \cdot 65 = 6.2$ ) etwas geringer als die des Bleies ( $0.0314 \cdot 207 = 6.5$ ) gefunden worden ist.

Schliesslich will ich nicht unterlassen, auf den Fehler aufmerksam zu machen, welcher durch Anwendung eines hohlen Zinkeylinders in den Versuch eingeführt wird. Neben dem Metalle wird das in dem Cylinder befindliche Luftvolum erwärmt, und diese Luftwärme kommt bei dem Versuche mit zur Geltung. Aber eine einfache Betrachtung zeigt, welchen geringen Einfluss dieser Fehler üben kann. Das den Hohlraum des Zinkeylinders füllende Luftvolum 20.3 cem wiegt 0.026 g. Da die specifische Wärme der Luft = 0.237, die des Zinks = 0.0955 beträgt, so ist die Zinkmenge, welche denselben Wärmeeffect ausüben würde wie 0.026 g Luft, in dem Quotienten  $\frac{0.026 \cdot 0.237}{0.0955} = 0.063$  g gegeben. Das miterwärmte Luftvolum bewirkt also denselben Effect, welcher eingetreten wäre, wenn statt eines Zinkeylinders von dem Gewichte von 130 g ein solcher von 130.063 g in Anwendung gebracht worden wäre.

Der im Vorstehenden beschriebene Versuch wird zweckmässig mit noch zwei anderen verbunden, von denen der eine den gleichen Gang der beiden Thermometer nachweist, wenn sie mit zwei gleichwiegenden Cylindern desselben Metalls beschickt werden, der andere aber zeigt, wie dieser gleiche Gang alsbald aufhört, wenn die gleichwiegenden Cylinder aus verschiedenen Metallen bestehen. Aus den schon oben erörterten Gründen empfiehlt es sich auch hier, beide Cylinder von gleicher Ausstrahlungsfläche in Anwendung zu bringen, d. h. für das leichtere Metall einen soliden, für das schwerere einen Hohlcylinder zu wählen.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass der im Vorhergehenden beschriebene Apparat für die Veranschaulichung auch der verschiedenen specifischen Wärme der Körper, der Verbrennungswärme etc., mit Nutzen verwerthet werden kann.

## Aequivalenz vom Blei und Zink. [53]

An den Nachweis der gleichen Atomwärme von Blei und Zink, welche der im vorhergehenden Abschnitte beschriebene Apparat gestattet, schliesst sich belchrend ein Versuch über die Aequivalenz der beiden Metalle. Man wendet das Zink in Gestalt eines glatt abgedrehten Cylinders von bekanntem Gewichte an. Der Cylinder wird dann, leicht gefettet, in eine concentrirte Lösung von Bleiacetat gehängt. Im Laufe einer Viertelstunde hat sich eine hinreichende Menge Blei ausgeschieden, welche sich mit dem Finger in Form eines compacten Metallringes abstreifen und zwischen Fliesspapier trocknen lässt. Schon mittelst einer gewöhnlichen Handwage lässt sich zeigen, dass das Gewicht des ausgeschiedenen Bleies mehr als dreimal so viel beträgt als der Gewichtsverlust, welchen der Zinkcylinder erlitten hat. Schmilzt man den Bleischwamm vor dem Löthrohr zu ein Regulus zusammen, so verliert man ein wenig Blei, aber das Verhältniss bleibt nahezu dasselbe.

Wenn man einen hohlen Zinkcylinder anwendet, so lässt sich durch Einwerfen von Zinkstücken oder auch nur von Bleischrot das ursprüngliche Gewicht leicht wieder herstellen.

## Umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch. [54].

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> habe ich auf einen hübschen Versuch aufmerksam gemacht, den man anstellen kann, um die Ursache der bei der Verbrennung des Kaliums und Natriums auf Wasser zuletzt eintretenden kleinen Explosionen zu erklären. Ein Ellipsoid aus reinem Silber wird für diesen Zweck zur vollen Rothgluth erhitzt und in Wasser eingetaucht. Alsbald beobachtet man in umgekehrter Anordnung die Leidenfrost'sche Erscheinung.

Mit ungleich grösserer Wirkung lässt sich dieser Versuch mit dem kleinen Platinkolben anstellen, welcher zur Sauerstoffentwicklung aus Salpetersäure und Schwefelsäure dient<sup>2)</sup>, und den ich auch seit einiger Zeit benutze, um die Wasserbildung aus den beiden Componenten in grösserem Maassstabe zu zeigen<sup>3)</sup>.

Ist der Kolben durch gleichzeitiges Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff im geeigneten Volumverhältnisse weissglühend geworden, so kann man ihn nunmehr in kaltes Wasser tauchen, ohne dass auch nur das leiseste Aufzischen stattfindet. Die Kugel des Kolbens hüllt sich alsbald in eine scharf abgegrenzte, durchsichtige Wassergasatmosphäre, innerhalb welcher sie ruhig weiter glüht. Die Dauer der Erscheinung

1) Hofmann, diese Berichte VII, 535.

2) Derselbe, diese Berichte II, 253.

3) Derselbe, diese Berichte XII, 1122.

wechselt je nach der Temperatur, welche das Metall angenommen hat. Ist die Hitze bis zur beginnenden Weissgluth gesteigert worden, so glüht die Kugel unter Wasser 10 Secunden lang unverändert fort. Der Versuch wird am bequemsten in der Art ausgeführt, dass man den Kolben in ein Stativ einspannt und ein unter demselben stehendes, mit Wasser gefülltes Becherglas hebt, bis sich die Kugel unter dem Wasserspiegel befindet. Senkt man das Becherglas wieder, sobald man eine Herabstimmung der Temperatur beobachtet, so hat sich die Kugel schon nach wenigen Augenblicken wieder hinreichend erhitzt, dass man den Versuch wiederholen kann. Lässt man die Kugel zu lange im Wasser, so verschwindet schliesslich die Gluth, und es tritt dann unter Zischen die Berührung mit dem Wasser ein. Die Dampfbildung ist jedoch in diesem Falle minder explosiv als bei dem entsprechenden Versuche mit dem Silberkörper, offenbar weil die Masse erwärmten Metalles eine geringere ist. Man kann das Becherglas ruhig in der Hand behalten.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass sich dieser umgekehrte Leidenfrost'sche Versuch am einfachsten mit der Demonstration der Wasserbildung verbinden lässt.

Füllt man das Becherglas bei dem beschriebenen Versuche mit starker Ammoniakflüssigkeit statt mit Wasser, so beobachtet man dasselbe Fortglühen der Kugel in einer Gasatmosphäre, die Erscheinung gewinnt aber noch an Interesse, indem sich nunmehr eine grünlichgelbe, züngelnde Ammoniakflamme über der wallenden Oberfläche der Flüssigkeit erhebt.

Bei der Ausarbeitung der im Vorstehenden beschriebenen Vorlesungsversuche habe ich mich des Beistandes des Hrn. Dr. Paul Koppe zu erfreuen gehabt, dem ich für seine eben so geschickte wie ausdauernde Betheiligung an dieser Arbeit meinen verbindlichen Dank ausspreche.

Auch die HHrn. Dr. N. Nagai und E. Fröhlich haben mir bei dieser Gelegenheit mehrfach dankenswerthe Hülfe geleistet.

---