

Das »Wassergas« wird entweder über dem Kolben an einem zur Spitze ausgezogenen Rohr entzündet, oder, wie vorher, im Gasometer oder in der pneumatischen Wanne aufgefangen. Ist es Einem nur darum zu thun, die Bildung des Gases zu zeigen, so kann man sich damit begnügen, die Kohlen, deren Kupferstangen in diesem Falle zur isolirten Handhabung durch Glasröhren gesteckt sind, unter einer in der pneumatischen Wanne mit Wasser gefüllten Glocke im Wasser zur Berührung zu bringen, worauf sich dieselbe alsbald mit Wassergas anfüllt. Zur besseren Einstellung des Lichtbogens werden in diesem Falle die Elektroden von zwei Statifen gehalten.

Ueber ähnliche Reductionen anderer Flüssigkeiten werde ich demnächst berichten.

Frankfurt a./Main, im Mai 1890.

Chemisches Laboratorium des physikalischen Vereins.

254. B. Lepsius: Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Valenz.

[III. Abhandlung ¹⁾.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper.

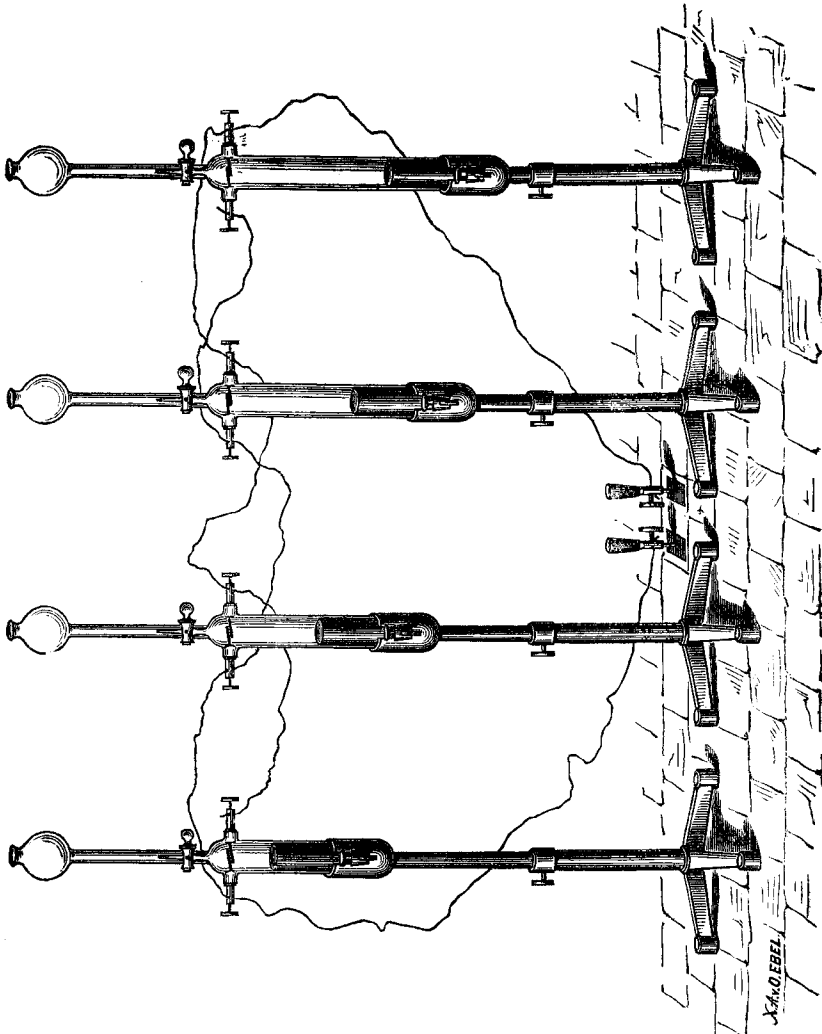
Unabhängig von jeder Theorie lässt sich der Begriff der Valenz definiren, wenn man diejenigen Wasserstoffvolumina mit einander vergleicht, welche aus gleichen Raumtheilen der leichtesten gasförmigen Hydride verschiedenwerthiger Elemente erhalten werden. Bezeichnet man das kleinste so zu erhaltende Wasserstoffvolumen mit 1, so lassen sich alle übrigen durch ganze Zahlen ausdrücken, welche die Valenz des hydrirten Elementes bestimmen.

Auf dieser Betrachtungsweise ist das System der heutigen Chemie begründet. Die Demonstration derselben gehört somit zu den Fundamentalversuchen der chemischen Vorlesung.

Unter Benutzung der in der ersten Abhandlung bereits beschriebenen Zersetzungsapparate lässt sich dieser Versuch mit Hülfe des Lichtbogens ohne Schwierigkeit und mit geringem Zeitaufwande in folgender Weise zur Ausführung bringen.

¹⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1418 und die vorige Abhandlung.

In der beigefügten Skizze sind vier dergl. Apparate neben einander angeordnet. Damit nicht zu viel Quecksilber für den Versuch benöthigt werde, haben dieselben nicht einen Rohrdurchmesser von 40 mm, sondern nur von 35 mm, was für den vorliegenden Fall genügt, da die Zerlegung der Hydride nur geringe Stromstärke bean-



sprucht und daher eine Ueberhitzung der Glaswände nicht zu befürchten ist. Der Rauminhalt ist den aufzunehmenden Gasmengen angepasst und beträgt ungefähr 150, 200, 250 bzw. 300 ccm.

Wie die Abbildung zeigt, sind die Apparate mit den Polen der Accumulatorenatterie oder der Dynamomaschine in der Weise ver-

bunden, dass sie neben einander geschaltet sind, wodurch eine gleichzeitige Zersetzung der Gase ermöglicht wird. Damit kein »Kurzschluss« in der Leitung stattfindet, müssen die leitenden Drähte oder Schnüre gut isolirt sein und die Apparate nicht zu nahe an einander gestellt werden.

Man füllt die Apparate mit gleichen Raummengen, etwa 100 ccm, von Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Methan, indem man den Gaszuführungsschlauch, aus welchem die Luft bereits verdrängt ist, mit dem bis zur äussersten Hahnspitze mit Quecksilber gefüllten Apparat verbindet und die nöthige Quecksilbermenge ablaufen lässt.

Während die drei letzteren Gase vor der Vorlesung eingefüllt werden können, so wird das Jodwasserstoffrohr, das kleinste, erst kurz vor dem Versuche in der unten angegebenen Weise gefüllt.

Die oberen Hähne und alle Quecksilberniveaus befinden sich in gleicher Höhe, letztere kann durch einen Zeiger markirt werden.

Man entzündet nunmehr den Lichtbogen, zuerst im Jodwasserstoff, dann in den übrigen Apparaten entweder nach einander oder, wenn die Zeit drängt, gleichzeitig. Der ganze Versuch dauert übrigens nur wenige Minuten.

Mit prachtvoll blauviolettem Lichte erglänzt der elektrische Bogen im Jodwasserstoff. Der ganze Raum erfüllt sich sofort mit Joddämpfen. Das Volumen wird trotz der Erwärmung sogleich erheblich geringer, während das in Freiheit gesetzte Jod sich an den Wandungen niederschlägt oder sich mit dem Quecksilber verbindet. Damit durch das Steigrohr keine Luftblasen eingesaugt werden, muss sofort Quecksilber nachgegossen werden. In wenigen Augenblicken ist die Zersetzung beendet.

Im Schwefelwasserstoff ist eine deutlich bemerkbare bläuliche Färbung des hellstrahlenden Lichtbogens zu erkennen. Aehnlich wie bei der Dioxydzerstörung werden sofort reichliche Schwefelwolken ausgestossen, welche die Wandungen mit einem weissen durchsichtigen Niederschlage überziehen. Durch die Erwärmung dehnt sich das Gas beträchtlich aus, das Quecksilber steigt in die Birne, und nach kurzer Zeit ist die Zersetzung beendet. Nach dem Auslöschen des Lichtbogens fällt es wieder in dem Maasse, wie der Apparat sich abkühlt.

Die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs gewährt einen ebenso reizvollen Anblick. Der Lichtbogen ist blendend roth. Unter starker Volumvergrößerung werden rothe Wolken von Phosphor gebildet. Die Glaswände überziehen sich mit einem Anflug von rothem Phosphor, welchem aber viel gelber Phosphor beigemischt ist. Nach längstens einer Minute hat das Quecksilber seinen höchsten Stand erreicht, der Lichtbogen wird unterbrochen.

Aus dem Methangase scheidet der weissglühende Lichtbogen schwarze Wolken von Kohlenstoff ab, welche namentlich den oberen Theil des Gefässes mit einem undurchsichtigen Schleier überziehen und allmählich den Lichtbogen zu verdunkeln beginnen.

Die Raumvermehrung macht sich noch stärker bemerkbar, als beim vorigen Gase, aber nach kurzer Brennzeit ist auch hier das Volum ein constantes geworden.

Man überlässt die Apparate einige Zeit der Abkühlung, füllt, wo es nöthig ist, das überschüssige Quecksilber ab und stellt, wenn die Temperaturen sich ausgeglichen haben, das Quecksilber ins Niveau.

Das Verhältniss der resultirenden Wasserstoffmengen¹⁾ ergibt sich auf den ersten Blick. Sind 100 ccm angewandt worden, so betragen dieselben bezw. 50, 100, 150 und 200 ccm. Die Volumina verhalten sich wie 1 : 2 : 3 : 4, die hydrirten Elemente haben nach der oben angegebenen Definition dem Wasserstoff gegenüber die Valenzen I, II, III und IV.

Die Ergebnisse des Versuchs sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Hydride von	Jod	Schwefel	Phosphor	Kohlenstoff
1.	Angewandte ccm der Hydride	100	100	100	100
2.	Erhaltene ccm Wasserstoff	50	100	150	200
3.	Verhältniss der erhaltenen Volumina	1	2	3	4
4.	Valenz der hydrirten Elemente	I	II	III	IV
5.	Relative Anzahl und Art der Hydridmolekeln	2 H J	2 H ₂ S	2 H ₃ P	2 H ₄ C
6.	der daraus erhaltenen Wasserstoffmolekeln	H ₂	2 H ₂	3 H ₂	4 H ₂

Die zu diesem Versuche verwendeten Gase müssen möglichst trocken und rein sein. Ihre Darstellung geschieht zweckmässig, zumal bei so kleinen Mengen, wie sie hier benöthigt werden, in folgender Weise.

Zur Bereitung von Jodwasserstoff werden einige Gramme geschmolzener Phosphorsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumjodid, in fein gepulvertem Zustande innig vermischt, im Reagenzrohr über der Bunsenflamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt.

¹⁾ Dass der Wasserstoff kleine Mengen von Acetylen enthält, beeinträchtigt das Resultat selbstverständlich in keiner Weise, da dieses Gas denselben Raum einnimmt.

Man fängt das entweichende Jodwasserstoffgas durch Luftverdrängung in einem Glaszylinder von ca. $\frac{1}{2}$ L Inhalt auf, der durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Das Zuführungsrohr reicht bis auf den Boden. Bis zum Gebrauch in der Vorlesung wird der gefüllte Cylinder, durch Quetschhähne verschlossen, aufbewahrt. Zur Beschickung des Zersetzungsapparates wird schliesslich das bis zum Boden reichende Rohr mit dem oberen Hahn desselben verbunden und das Gas durch Ablaufenlassen von Quecksilber schnell eingesaugt, während durch das kurze Rohr der anderen Bohrung Luft in den Cylinder eintritt.

Wie schon bemerkt, müssen die anderen Apparate bereits gefüllt sein. Die Messung muss sogleich ausgeführt werden, weil das abschliessende Quecksilber das Gas langsam zu zersetzen beginnt. Da diese Zersetzung jedoch in demselben Sinne verläuft, nämlich unter Wasserstoffabscheidung, wie die spätere durch den Lichtbogen, so wird das Resultat des Versuchs dadurch nicht beeinträchtigt.

Der Schwefelwasserstoff wird in bekannter Weise aus Antimon-sulfid und Salzsäure im geräumigen mit Hahntrichter und Ableitungsrohr versehenen Reagenzrohr dargestellt.

Der Phosphorwasserstoff wird, wie dies von Hofmann¹⁾ angegeben ist, in ähnlicher Weise durch die Einwirkung von Kalilauge auf Jodphosphonium bereitet; da das so bereitete Gas nicht selbstentzündlich ist, so ist die Abhaltung der Luft nicht nothwendig. Dieselbe muss natürlich aus Reagenzrohr und Schlauch völlig ausgetrieben sein, ehe das Gas in den Apparat eingesaugt wird, weil ein lufthaltiges Gas beim Entzünden des Lichtbogens zu unangenehmen Explosionen führen würde.

Das Methan wird, wie gewöhnlich, durch Erhitzen von trockenem Natriumacetat und trockenem Natronkalk im schwerschmelzbaren Reagenzrohre dargestellt. Um es völlig zu trocknen, ist es nothwendig, noch ein Röhrchen mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure einzuschalten.

Die Reinigung der gebrauchten Zersetzungsapparate geschieht, wie ich dies bereits früher erwähnt habe, am einfachsten und erfolgreichsten durch anhaltendes Schütteln mit Wasser und Seesand.

Auch bei diesen Versuchen hatte ich mich der eifrigen Unterstützung meines Assistenten, Hrn. E. Sack, zu erfreuen.

Frankfurt a. M., im Mai 1890.

Chemisches Laboratorium des physikalischen Vereins.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IV, 200.