

Indessen weichen die Eigenschaften des Aethylenimins von denen des reinen Diäthylendiamins doch auch in so hohem Grade ab, dass an eine Identität beider Körper wohl kaum gedacht werden kann.

Der Schmelzpunkt des Diäthylendiamins sowie auch der mir von Hrn. Dr. Holtz übersendeten Base liegt bei  $104^{\circ}$ , während Ladenburg und Abel den Schmelzpunkt des Aethylenimins zu  $159-163^{\circ}$  angeben. Auffallend ist es auch, dass die Genannten bei den Angaben über das Aethylenimin einer Eigenschaft nicht gedenken, welche ich für das Diäthylendiamin als die am charakteristischsten hervortretende bezeichnen möchte. Es ist dies die ungewöhnliche Krystallisationsfähigkeit des letzteren. Bei der Destillation selbst ganz minimaler Mengen überzieht sich die Wand des Siedekolbens mit einem Krystallnetz von oft zolllangen Nadeln. Das Aethylenimin wird als eine porcellanartige Masse beschrieben.

Ich habe weder die Schreiner'sche Base noch das Aethylenimin in Händen gehabt, sondern nur die nach einem noch unbekanntem Verfahren fabrikatorisch dargestellte Base mit dem Diäthylendiamin vergleichen können, deren Identität nach den oben beschriebenen Versuchen nicht zu bezweifeln ist.

#### 550. A. W. v. Hofmann: Ueber Dissociationserscheinungen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCCII.]

##### Dissociation der Kohlensäure.

Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Versuche ist eine Beobachtung gewesen, welche der Verfasser in Gemeinschaft mit seinem verstorbenen Freunde Heinrich Buff vor vielen Jahren gemacht hat. In einer Abhandlung<sup>1)</sup>: »Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen« bemerken wir über die Kohlensäure folgendes:

»Die unvollkommene Spaltung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff unter dem Einflusse der Elektrizität ist von W. Henry

<sup>1)</sup> Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 129. (1860.)

und von Dalton beobachtet worden. Sie lässt sich sehr leicht durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine zeigen. Der Strom schlägt mit violetterm Lichte durch die Kohlensäure. Im Anfang ist die Volumvermehrung sehr auffallend; 30 ccm Kohlensäure hatten sich schon nach einigen Minuten bis auf 35 ccm ausgedehnt, dann aber erfolgte die weitere Zersetzung sehr langsam, bis nach etwa einer halben Stunde das angesammelte Kohlenoxyd mit dem frei gewordenen Sauerstoff explodirte und sich das wiederhergestellte Kohlensäurevolum von Neuem zu zersetzen begann. Leider findet diese interessante Zersetzung und Wiederbildung der Kohlensäure zu langsam statt, um sich für einen Demonstrationsversuch zu eignen.«

Die Zerlegung der Kohlensäure durch den Funkenstrom des Inductionsapparates ist seitdem mehrfach studirt worden, so von Deville<sup>1)</sup>, gelegentlich seiner schönen Arbeit über die Dissociation, und später von Berthelot<sup>2)</sup> im Laufe seiner umfassenden Untersuchungen über denselben Gegenstand, allein ich finde in der Literatur nicht, dass der Versuch mit demselben Ergebnisse, welches wir beobachtet haben, wiederholt worden ist.

Deville beobachtete, dass sich bei 72stündigem Durchschlagen des Funkens die Kohlensäure bis zu 28 Volumprocenten dissociirt hatte.

Berthelot erhielt bei Anwendung sehr kurzer und schwacher Funken folgende Zahlen:

Dauer des Versuches in Minuten	Volumprocente an Dissociationsgasen
15	6
35	13.5
60	29
82	2

»Diese Zahlen«, sagt Berthelot, »lassen die progressive Zerlegung der Kohlensäure und die darauf folgende Rückbildung derselben erkennen. Nach Buff und Hofmann soll diese Rückbildung unter Explosion stattfinden. Ich habe diese Erscheinung nie beobachtet, aber ich glaube, dass sie mit noch schwächeren Funken, als diejenigen, welche in den beschriebenen Versuchen angewendet wurden, wohl eintreten kann, insofern die Zahl 29 der Grenze der explosiven Verbrennung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in Gegenwart von Kohlensäure sehr nahe liegt.«

Berthelot theilt in der That gleichzeitig Versuche mit, nach denen der Funke in einer Kohlensäure-Atmosphäre, welche 35—40 pCt. einer Mischung von 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff enthält, explosive Verbrennung hervorruff.

<sup>1)</sup> Deville, Compt. rend. LX, 317. (1865.)

<sup>2)</sup> Berthelot, Bull. Soc. chim. XIII, 1, 90. (1870.)

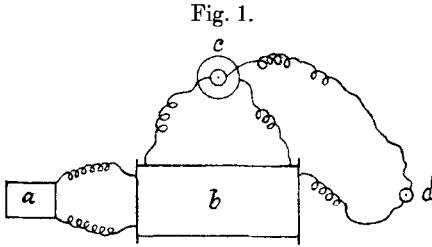
Neuerdings ist mir auch von Anderen privatim mitgetheilt worden, dass es ihnen nicht gelungen sei, die alternirende Zerlegung und Rückbildung der Kohlensäure durch den elektrischen Funkenstrom zu bewerkstelligen. Ich habe daher geglaubt, diese Untersuchung wieder aufnehmen zu sollen, um die Bedingungen, unter denen die früher beobachtete Erscheinung eintritt, schärfer zu präcisiren.

Bei einer Wiederholung des Versuchs hat sich nun allerdings sofort herausgestellt, dass derselbe keineswegs so leicht ausführbar ist, wie man nach unseren oben citirten Angaben erwarten sollte. Und dies kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass hier derselbe Funke nach einander zwei ganz verschiedene und zwar entgegengesetzte Wirkungen auszuüben hat, nämlich die Spaltung einer Verbindung und die Wiedervereinigung der Spaltungsproducte zu der ursprünglichen Verbindung. Es ist daher auch wohl nur einem glücklichen Zufalle zuzuschreiben, dass sich in unseren früheren Versuchen sofort die Bedingungen vereinigt hatten, welche erforderlich sind, um die Doppelercheinung hervorzurufen. Dieser glückliche Zufall hat aber die unliebsame Folge gehabt, dass wir damals keine Veranlassung fanden, auf die Verhältnisse, unter denen wir experimentirten, näher einzugehen, so dass es mir nunmehr oblag, dieselben wieder aufzufinden. Es ist dies, wie aus dem Folgenden erhellt, nicht ganz mühelos gewesen. Für das Gelingen des Versuches ist es nöthig, eine ganze Reihe nicht eben leicht erfüllbarer Bedingungen einzuhalten. Ist dies aber geschehen, so tritt auch die Erscheinung der alternirenden Zerlegung und Rückbildung genau so wieder auf, wie wir sie beschrieben haben, oft aber weit schneller, als dies bei den früheren Versuchen der Fall gewesen war.

Da der Ruhmkorff des chemischen Laboratoriums, ein Apparat von mittlerer Grösse (30 cm Länge und 10 cm Durchmesser der Rolle), welcher mir zur Verfügung steht, nicht sofort zum Ziele führte, so haben meine verehrten Freunde Hr. Dr. Werner von Siemens und Hr. Prof. Kundt die Güte gehabt, mich sämmtliche in ihrem Besitze befindliche Inductionsapparate durchprobiren zu lassen. Meine Hoffnung, die früher beobachteten Erscheinungen wieder hervorzurufen, hat sich aber nicht sofort verwirklicht. Der gewonnene Funke zerlegte zwar die Kohlensäure, bewirkte aber in den meisten Fällen auch alsbald wieder deren Rückbildung aus den Zerlegungsproducten, so dass es zu einer Verpuffung nicht kommen konnte.

Es blieb also nichts anderes übrig, als zu experimentiren, um durch Verstellung der Funkendrähte, durch Veränderung der den Ruhmkorff speisenden Batterie u. s. w. den Funken in geeigneter Weise zu modificiren.

Im Verlaufe dieser Versuche, bei deren Ausführung mir die reiche Erfahrung der genannten Freunde jeder Zeit belehrend zur Seite stand, wurde unter Anderem auch eine kleine Leydener Flasche



*a* Batterie. *b* Ruhmkorff. *c* Leydener Flasche. *d* Dissociationsrohr.

den Stromlauf eingeschaltet, wie dies in der beigelegten Zeichnung (Fig. 1) angedeutet ist. Nach dieser Einschaltung zeigte sich die Erscheinung genau, wie wir sie in unserer Abhandlung beschrieben haben.

Bei den mit Prof. Buff gemeinschaftlich angestellten Versuchen war, soweit ich mich erinnern kann, eine Leydener Flasche nicht in Anwendung gekommen, die Erscheinung wird also auch ohne dieselbe hervorgerufen werden können; indessen habe ich mich, einmal im Besitze dieses einfachen Hilfsmittels, nicht mehr dabei aufgehalten, die ohne die Flasche erforderlichen Bedingungen aufzusuchen, zumal auch unter Mitwirkung derselben der Erfolg immer noch von mancherlei Umständen abhängt, die nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Von wesentlicher Bedeutung ist vor Allem die Entfernung der Platindrähte, zwischen denen der Funke durch die Kohlensäure überspringt.

Fig. 2.



Bedient man sich der Eudiometer mit eingeschmolzenen Funkendrähnen, so kann man in die Lage kommen, ein halbes Dutzend Apparate anzuwenden, ohne die Erscheinung eintreten zu sehen. Ich bin deshalb auch wieder zu der einfachen Vorrichtung mit verschiebbaren Funkendrähnen zurückgekehrt, welche bei den früheren Versuchen gedient hatte. Es ist dies eine dünne, U-förmig gebogene Glasröhre, in deren kürzeren, oben geschlossenen Schenkel man einen mässig feinen, einige Centimeter langen Platindraht so eingeschmolzen hat, dass sein äusseres Ende nur wenig hervorragt. Ein zweiter Platindraht ist mit einer Schlinge in einer Entfernung von einigen Millimetern von der Spitze des anderen auf der Schenkelröhre befestigt, und sodann ausserhalb beinahe bis zum Buge um die Röhre gewickelt (Fig. 2). Die Röhre ist mit Quecksilber gefüllt, und der kurze Schenkel derselben lässt sich in einer Cylinderwanne mit Leichtigkeit in das Glasrohr, welches das zu dissociirende Gas enthält, einbringen. Der Stromschluss wird bewerkstelligt, indem man den einen Pol in das Quecksilber der Wanne, den anderen in den

offenen Schenkel der U-Röhre einführt. Die Anordnung des Apparates ist im Uebrigen aus Fig. 3 ersichtlich.

Bei Anwendung der kleinen U-Röhre lässt sich die Entfernung der Funkendrähte beliebig ändern, — für die im Folgenden näher bezeichneten Versuchsbedingungen wurde ein Abstand von  $2\frac{1}{2}$ —3 mm geeignet befunden; — auch bietet sie den Vortheil, dass man den Funken an jeder beliebigen Stelle der Gassäule überspringen lassen kann; es ist in der That nicht ganz gleichgültig, wo dies geschieht. Am besten schienen die Versuche zu gelingen, wenn der Funke in etwa  $\frac{1}{4}$  der Höhe der abgesperrten Gassäule über dem Quecksilberspiegel übergang. Endlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich die Einrichtung

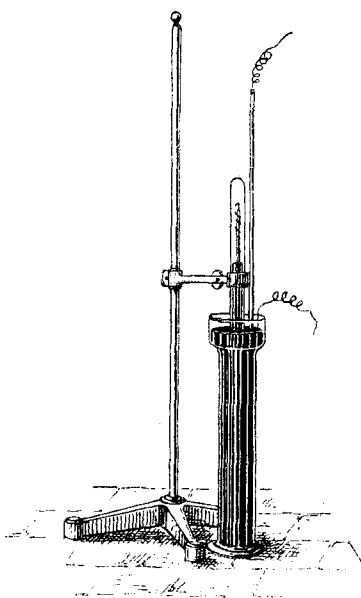
auch aus ökonomischen Gründen empfiehlt, da die Eudiometer mit eingeschmolzenen Drähten bei dem langen Durchschlagen des Funkens nur allzu häufig an den Einschmelzstellen springen.

Eine zweite Bedingung ist die geeignete Speisung des Ruhmkorff's. Für den oben näher bezeichneten Apparat sind zwei Bunsen'sche Elemente von mittlerer Grösse (145 mm Höhe, 55 mm lichte Weite des Thoncyinders) gerade genügend; nimmt man nur ein Element, so wird hierdurch die Erscheinung wesentlich verzögert, bei Anwendung von drei und vier Elementen konnte sie bei geringen Gasmengen häufig nicht mehr beobachtet werden.

Was endlich das Volum der zu dissociirenden Kohlensäure anlangt, so sollte man sich innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen halten. Je grösser das Gasvolum ist, um so länger die Zeit zwischen zwei Verpuffungen. Besonders gut gelangen die Versuche bei Anwendung von 6—10 cc unter einem Druck von 650—700 mm. Noch darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Kohlensäure stets schwefelsäuretrocken verwendet ward. Gegenwart von Feuchtigkeit beeinträchtigt das Gelingen des Versuches.

Arbeitet man, soweit als möglich, unter den vorstehend angegebenen Bedingungen, so erfolgt die erste Verpuffung in 15—20, seltener schon nach 8—10 Minuten, und in diesem Tempo setzt sich der Versuch dann einige Zeit lang fort. Unter ganz besonders

Fig. 3.



günstigen Verhältnissen, die man aber nicht in der Hand hat, ist die erste Verpuffung schon nach 4—5 Minuten, die zweite nach 2—3 Minuten beobachtet worden. Die Flamme geht von den Funkendrähnten aus und durchzieht mehr oder weniger langsam das ganze Gasvolum; bei der ersten Verpuffung mit bläulichem, bei der ferneren in Folge des in dem Raume bereits verbreiteten Quecksilberdampfes mit grünlichem Lichtschein. Die Ursache, weshalb die Zeit zwischen den späteren Explosionen eine kürzere ist, als die, welche der ersten vorhergeht, ist die, dass die dissociirten Gase bei der unter diesen Umständen erfolgenden Verpuffung nicht wieder vollständig zusammen-treten. Lässt man nach einer Verpuffung die Kohlensäure durch Kalilauge absorbiren, so bleibt stets eine kleine Menge brennbaren Gases zurück.

In dieser Weise ausgeführt, gestaltet sich der Versuch zu einem ebenso überraschenden, wie belehrenden, welcher das Wesen der Dissociationserscheinungen in erwünschter Weise zur Anschauung bringt.

Ich habe im Vorstehenden die Bedingungen, unter denen sich die Kohlensäure unter dem Einflusse des Funkenstroms dissociirt und wiederum zurückbildet, etwas eingehender behandelt, als dies bei Beschreibung von Versuchen zu geschehen pflegt. Diese Umständlichkeit schien aber angezeigt, weil der Factoren so viele sind, deren Zusammenwirken erforderlich ist, und weil zu diesen Factoren zumal zwei zählen, über die man nicht mit Sicherheit gebietet, nämlich die Beschaffenheit des Ruhmkorff's und die Elektrizitätsquelle. Zwei Ruhmkorff's von derselben Grösse und aus derselben Werkstätte stammend zeigten sich bei derselben Speisung gleichwohl von ganz verschiedener Wirkung. Ebenso können die Ergebnisse durch die allmähliche Abnahme der Stromstärke sehr wesentlich beeinträchtigt werden. Es ist daher empfehlenswerth, stets einige Vorversuche anzustellen, um empirisch festzustellen, ob in einem gegebenen Falle Ruhmkorff und Batterie geeignet functioniren. Gelegentlich und zumal wenn man reichliche Elektrizitätsquellen, z. B. Accumulatoren, in Anwendung bringt, zeigt sich, dass die Dissociation ungemein leicht von Statten geht, dass aber die Wiedervereinigung der Gase fast ebenso schnell wieder eintritt, was man an dem fortwährenden Schwanken der Quecksilbersäule, welche durch die rasch aufeinander folgenden kleinen Explosionen bedingt wird, sofort erkennt. Durch Verschiebung der Funkendrähnte, durch Veränderung der Schlagweite des Ruhmkorff's, durch Modification der Batterie wird man diese und ähnliche Schwierigkeiten, auf welche man bei Ausführung der Versuche gelegentlich stösst, unschwer beseitigen.

Handelt es sich nur darum, den Zerfall der Kohlensäure zu zeigen, so kann dies auf die Weise geschehen, dass man einen mässigen Strom Kohlensäure durch ein an beiden Enden offenes Glasrohr

streichen lässt, in dessen Mitte einander gegenüber Platindrähte eingeschmolzen sind, zwischen denen man nunmehr einen kräftigen Funkenstrom überspringen lässt. Das aus der Röhre tretende Gas wird in einem Cylinder über Kalilauge aufgesammelt; ganz vortrefflich eignet sich hierzu der Schiff'sche Sammelapparat für die Dumas'sche Stickstoffbestimmung. In wenigen Minuten hat sich ein durch das Alkali nicht mehr absorbirbares kleines Gasvolum angesammelt, welches man aus dem Hahn des Apparates austreten lassen und an der Spitze desselben entzünden kann. In dieser Form ist der Versuch zumal auch für die Zwecke der Demonstration besonders zu empfehlen. Hat man den Funkenstrom längere Zeit, — etwa eine Viertelstunde — im Gang gelassen, so ist das über der Kalilauge angesammelte Gasvolum ein so erhebliches, dass es sich nicht mehr empfiehlt, dasselbe bei seinem Austritt aus dem Hahn direct zu entzünden; man führt es durch eine kleine, mit Quecksilber gefüllte S-Röhre, welche man mittelst eines Kautschukschlauchs an dem Hahn befestigt, in ein Eudiometer über, in welchem man es ohne Weiteres verpuffen kann.

Bei diesen Versuchen ist die Mitwirkung der Leydener Flasche b<sup>z</sup>weifellich nicht unbedingt erforderlich. Die Dissociation wird aber doch mit Hülfe derselben wesentlich beschleunigt. Bei Anwendung des oben (S. 3305) näher bezeichneten Ruhmkorff's, welcher durch zwei Bunsen'sche Elemente gespeist wurde, erhielt man in 10 Minuten ohne Mitwirkung der Flasche 4.5 cc, unter Mitwirkung derselben 12 cc (auf 0<sup>0</sup> und 0.76 m berechnet) dissociirten Gases. Bei Versuchen mit einem dem Kaiserlichen Gesundheitsamt gehörigen kolossalen Ruhmkorff (Länge der Rolle 55 cm, Durchmesser 20 cm), dessen Benutzung ich der Güte des Hrn. Director Köhler verdanke, wurde bei einer Schlagweite von 2 cm (ohne Leydener Flasche) in 10 Minuten 16—17 cc Dissociationsgas erhalten.

Bei der Verpuffung der aus der Kohlensäure erhaltenen Dissociationsgase bleibt immer eine kleine Menge nicht brennbaren Gases zurück; dies ist nicht anderes als Luft, von der Kohlensäure herührend, welche man durch das Rohr geleitet hat. Wer sich mit derartigen Versuchen beschäftigt hat, weiss in der That, welche Noth man hat, luftfreie Kohlensäure zu beschaffen. Aus einem mit ausgekochtem Marmor und zum Sieden erhitzter verdünnter Salzsäure beschickten Kipp'schen Apparat hatte man einen ganzen Tag lang Kohlensäure ausströmen lassen; das Gas schien luftfrei, als man aber alsdann eine grössere Menge desselben durch Kalilauge streichen liess, zeigten sich gleichwohl immer noch einige Luftblasen. Bei mässigem Strome wurden in der Stunde etwa 0.5 ccm Luft erhalten. Wesentlich bessere Resultate liefert der von Robert Müncke <sup>1)</sup> umgestaltete, aber

<sup>1)</sup> Rob. Müncke, Dingl. Journ. 1884, S. 497.

etwas complicirt gewordene Kipp'sche Apparat; absolut luftfreie Kohlensäure konnte aber auch mit diesem nicht erhalten werden. Weit weniger günstige Ergebnisse wurden beobachtet, als man einen mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Cylinder als Kohlensäurequelle benutzte. Selbst nachdem man das Gas stundenlang und mit Heftigkeit hatte ausströmen lassen, war die Kohlensäure nicht absolut luftfrei geworden.

Im Anschluss an die vorstehend beschriebenen Versuche ist auch die Wirkung einer glühenden Platinspirale auf die Kohlensäure studirt worden. Dass die Kohlensäure durch glühendes Eisen in Kohlenoxyd verwandelt wird, ist bekannt. Wir haben aber, Prof. Buff und ich <sup>1)</sup>, gezeigt, dass die Reduction der Kohlensäure selbst durch elektrisch bis zum Schmelzen erhitztes Eisen nur mit der allergrössten Schwierigkeit von Statten geht. Versuche, die Kohlensäure durch eine Platinspirale, deren Temperatur bis nahe zur Weissgluth gesteigert worden war, zu zerlegen, sind ohne Erfolg geblieben. Als die Spirale in einem über Quecksilber abgesperrten Kohlensäurevolum glühte, gerieth das Quecksilber in eine regelmässig oscillirende Bewegung, offenbar von rasch auf einander folgender partialer Zerlegung und Rückbildung hervorgerufen. Allein nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge blieb nur ein ganz minimaler Gasrückstand, der sich nicht entzünden liess, mithin aus Luft bestand. Auch beim Durchleiten eines Kohlensäurestromes durch eine Röhre, in welcher eine Platinspirale glühte, konnte Zerlegung nicht beobachtet werden.

#### Dissociation des Wasserdampfs.

Nachdem die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen die Bedingungen näher festgestellt hatten, unter denen sich die alternirende Zerlegung und Rückbildung der Kohlensäure bewerkstelligen lässt, lag es nahe, zu versuchen, ob sich bei dem Wasserdampfe ähnliche Erscheinungen würden beobachten lassen.

Die schönen Versuche, durch welche Henry Ste. Claire-Deville die Dissociation des Wassers nachgewiesen hat, sind bekannt. Aus Wasserdampf, welchen er durch ein glühendes, unglasirtes Thonrohr leitete, diffundirte mehr Wasserstoff als Sauerstoff und liess sich gesondert aufsammeln. Oder es wurde ein rascher Strom von Wasserdampf, mit einem indifferenten Gase gemischt, durch ein glühendes Rohr getrieben, in welchem Falle die durch Dissociation getrennten Elemente des Wassers, theilweise wenigstens an der Wiedervereinigung behindert, in dem austretenden indifferenten Gase nachgewiesen werden konnten. Noch ein anderer schöner Versuch Deville's bestand darin, dass er in der Axe eines Porzellanrohrs eine Metallröhre anordnete, durch welche ein Strom kalten Wassers floss, während das Porcellan-

<sup>1)</sup> Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 140.



rohr zum Glühen erhitzt wurde. Indem er nun durch den zwischen beiden Röhren gebildeten Raum Wasserdampf streichen liess, dissociirte sich das Wasser an dem rothglühenden Rohr und ein Theil der getrennten Gase, in Berührung mit der kalten Wasserröhre schnell abgekühlt und so gehindert, sich wieder in Wasser zurückzuverwandeln, konnte in dem ausgetretenen Wasserdampf ohne Schwierigkeit erkannt werden.

Alle diese geistreich ausgedachten Versuche lehren überzeugend die Spaltung des Wassermoleculs bei hoher Temperatur in seine Elementar-Bestandtheile und haben für die Klarlegung der Dissociationserscheinungen die dankeswerthesten Dienste geleistet. Allein diese Versuche sind nicht ganz leicht auszuführen, sie bedürfen umständlicher Vorbereitungen und nehmen einen nicht unerheblichen Zeitaufwand in Anspruch; auch hat sich keiner derselben als Demonstrationsversuch eingebürgert. Viel leichter lässt sich die Dissociation des Wasserdampfs durch den Funkenstrom des Inductionsapparates zur Anschauung bringen. Dass sich der Wasserdampf mit Hilfe des Ruhmkorff'schen Funkens zerlegen lässt, ist von Berthelot<sup>1)</sup> gelegentlich seiner umfassenden Untersuchungen bereits nachgewiesen worden.

Im Anschlusse an die Versuche über die Kohlensäure habe ich auch wiederholt mit dem Wasserdampfe experimentirt. Die Dissociation desselben lässt sich mit den einfachsten Hilfsmitteln hervorrufen.

Ein mit Funkendrähten versehenes Glasrohr von etwa 30 cm Länge und 8 mm Weite wird unter möglichstem Ausschluss der Luft mit Quecksilber gefüllt, auf dessen Oberfläche man einen Tropfen Wasser bringt. Das Rohr wird alsdann in einer Quecksilberwanne umgestülpt und mit einem Glasmantel umgeben. Leitet man nun durch den zwischen Rohr und Mantel verbliebenen Raum aus einem Dampfkessel Wasserdampf, so wird nach wenigen Augenblicken das Quecksilber herabgedrückt, indem sich über demselben ein Wasserdampfvolum von 100<sup>0</sup> und je nach der Länge des aufgestaut gebliebenen Quecksilbersäule von mehr oder weniger vermindertem Atmosphärendruck bildet. Nun lässt man den Funkenstrom eines von 3 Bunsenschen Elementen gespeisten Ruhmkorff's mit eingeschalteter Leydener Flasche durch den Dampf hindurchschlagen, wobei eine schön violette Lichtentwicklung beobachtet wird. In 10—12 Minuten ist der Versuch beendet. Unterbricht man nunmehr sowohl den Funkenstrom, als auch den durch den Mantel gehenden Dampfstrom, und lässt den Apparat erkalten, so füllt sich das Rohr nicht wieder ganz mit Quecksilber; über demselben bleibt vielmehr ein nicht ganz unerhebliches Volum farblos durchsichtigen Gases. 100 ccm Wassergas liefern in

<sup>1)</sup> Berthelot, a. a. O., vergl. S. 3304.

10 Minuten 1.5—1.8 ccm (bei 0° und unter 0.76 m Druck). Das zurückbleibende Gas giebt sich sofort als Knallgas zu erkennen, wenn man einen Funken durch dasselbe hindurchschlagen lässt; es verschwindet mit einer gelinden Explosion, indem sich wieder Wasser bildet. Der Versuch kann alsbald von Neuem angestellt werden.

Bei diesem Versuche wurde eine Beobachtung gemacht, welche auf den ersten Blick, — aber auch nur auf den ersten Blick — befremdlich erschien. Trotz der nicht unerheblichen Menge Knallgas, welche sich bildete, zeigte das Wassergasvolum bei dem Hindurchschlagen der Funken keine Vergrößerung, und doch mussten aus 2 Vol. Wasserdampf 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff = 3 Vol. Knallgas entstehen. Warum beobachtete man keine Vermehrung des Gasvolums?

Der Grund ist einfach dieser. Bei dem enormen Volumen Wasserdampf, welches aus dem flüssigen Wasser entsteht — 1 Vol. Wasser liefert bekanntlich 1696 Vol. Dampf —, kann es nicht auffallen, dass die in das Rohr eingebrachte Wassermenge, selbst wenn man sie auf ein Minimum beschränkt hat, für die Erfüllung des auf 100° erhitzten Theils des Rohres in der Regel nicht vollständig verbraucht wird. In der That beobachtet man, dass das Quecksilber genau bis an die Stelle, an welcher der Dampfmantel beginnt, herabgedrückt wird, und dass sich auf der Oberfläche des Metalls stets eine dünne, oft kaum bemerkbare Wasserschicht angesammelt hat. Man begreift, dass, wenn das in dem Rohr gebildete Wasserdampf-Volum durch die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff vermehrt wird, das Quecksilber also unter die tiefste noch von dem Dampfstrom umspülte Stelle herabsinkt, eine Condensation von Wasser erfolgt, wodurch das ursprüngliche Gasvolum wiederhergestellt werden muss.

Eine andere Erscheinung, für die man aber nach den Erfahrungen mit der Kohlensäure vorbereitet war, zeigt sich nach der Explosion des Knallgases: es bleibt eine minimale Quantität Gas. Die Untersuchung hat gezeigt, dass dies Gas nichts anderes als Luft ist, welche, wie sorgfältig man das Rohr mit Quecksilber gefüllt habe, zwischen Glaswand und Metall stets haften bleibt. Je mehr man bemüht gewesen ist, die Luft bei der Füllung des Rohrs auszuschliessen, desto kleiner erscheint die nach der Verpuffung zurückbleibende Gasblase.

Mit diesem einfachen Apparat lässt sich noch ein Versuch anstellen, welcher für das Wesen der Dissociationserscheinungen recht charakteristisch ist. Hat man das Wassergasvolum, wie oben angegeben ist, durch den Funkenstrom dissociirt und lässt nunmehr den Apparat erkalten, ohne aber den Funkenstrom zu unterbrechen, so steigt das Quecksilber langsam wieder, bis die Röhre erfüllt ist: es könnte scheinen, als sei gar kein Knallgas gebildet worden. Die beiden Gase haben sich allmählich — ohne Explosion — wieder mit einander

vereinigt. Indem sich das Dampfvolum bei der Abkühlung stetig verringert, wächst das Volum der Dissociationsgase in jedem Augenblick über das maximale Verhältniss hinaus, in welchem es sich dem Wasserdampf gegenüber halten kann; der jeweilige Ueberschuss wird daher durch den andauernden Funken in Wasser zurückverwandelt, ohne dass es zu einer Explosion kommen kann.

Ich habe die Dissociation des Wasserdampfes unter sehr verschiedenen Umständen und namentlich unter sehr verschiedenem Druck bewerkstelligt, aber niemals eine ähnliche alternirende Zerlegung und Rückbildung beobachtet, wie sie bei der Kohlensäure auftritt. Der Versuch wurde sowohl in Eudiometern mit eingeschmolzenen Funkendrähnen, als auch unter Zuhülfenahme der U-Röhre mit verstellbaren Funkendrähnen ausgeführt, ohne dass jemals eine explosive Rückbildung des Wassers stattgefunden hätte. Dies kann aber auch, angesichts der geringen Menge Wasserdampf, welche dissociirt wird, nicht befremden. Berthelot<sup>1)</sup> beobachtete, dass sich in 10 Minuten 1.5—1.9 Volumprocente dissociirten Gases bildeten, je nachdem er kleinere oder grössere Funken in Anwendung brachte. Mit diesen Zahlen stimmt das Ergebniss meiner Versuche (vergl. S. 3311) nahezu überein. Ueber die Menge Wasserdampf, welche die Explosion des Knallgases verhindert, finde ich keine Angaben, aber man weiss aus Bunsen's<sup>2)</sup> Versuchen, dass in einer Mischung von Knallgas und Kohlensäure eine Explosion schon nicht mehr stattfindet, wenn der Gehalt an Knallgas unter 25 Volumprocente herabsinkt.

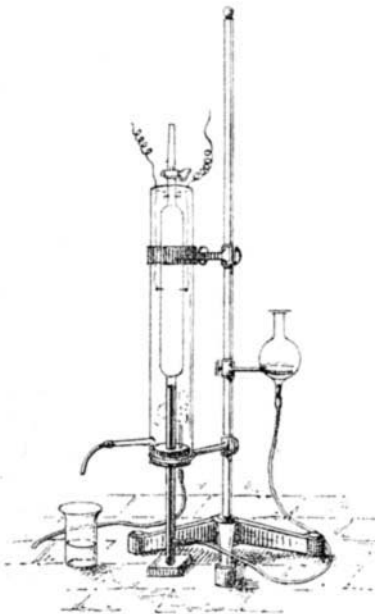
Will man die Dissociation des Wasserdampfs durch den Funkenstrom für den Zweck der Demonstration verwerthen, so gestaltet sich der Versuch eleganter, wenn man statt des einfachen Glasrohrs, wie es oben beschrieben worden ist, eine etwas andere Form wählt. An eine 2½ ccm weite und etwa 20 ccm lange Glasröhre, welche in der Mitte Funkendrähne trägt, ist am oberen Ende eine andere engere von 1 ccm Weite und 5—6 ccm Länge angeschmolzen, welche oben mit einem Glashahn geschlossen und gleichfalls mit Funkendrähnen versehen ist (Fig 4). Am unteren Ende ist ebenfalls eine Röhre von 1 ccm Durchmesser, aber, von 40 ccm Länge angebracht, welche unten geschlossen ist. Etwa 4 ccm über dem Schlusse ist eine seitliche Röhre angesetzt, an welche ein in Leinwand eingewickelter, am Ende eine Glasbirne tragender Kautschukschlauch befestigt ist. Die sogestaltete Röhre wird nun mit feuchtem Quecksilber gefüllt und bis nahe an das Ansatzrohr mit Hülfe eines Glasmantels, durch welchen Wasserdampf strömt, auf 100° erhitzt. Alsbald bildet sich Wasserdampf, indem das Quecksilber in den Schlauch und die

<sup>1)</sup> Berthelot, Bull. Soc. chim. XIII, 104.

<sup>2)</sup> Bunsen, Gasometrische Methoden 260.

Birne tritt. Durch Heben und Senken der Birne ist man im Stande, bei sehr verschiedenem Druck zu arbeiten. Hat man Sorge getragen, nicht zuviel Wasser in den Apparat einzubringen, so wird man bei dem grösseren Volum desselben und der Möglichkeit den Druck zu verändern, leicht alles Wasser in Dampf verwandeln und das Dampf-volum überdies so reguliren können, dass sich das Quecksilber in dem unteren engeren Theil der Röhre einstellt. Setzt man nunmehr den Funkenstrom in Gang, so lässt sich auch die durch Dissociation bedingte Ausdehnung des Gasvolums sofort beobachten. Hat man überdies den ganzen Apparat calibrirt, so kann man in der unteren engeren Röhre sowohl das Volum des gebildeten Wasserdampfs als auch seine

Fig. 4.



durch Dissociation erfolgte Ausdehnung, in der oberen engeren Röhre aber das Volum des gebildeten Knallgases sehr genau ermitteln.

Will man nur die Zerlegung des Wassergases durch den Funkenstrom zur Anschauung bringen ohne die Rückbildung des Wassers sofort in demselben Rohr zu zeigen, so kann dies bequem mit derselben Vorrichtung geschehen, welche für die Kohlensäure oben bereits angegeben wurde (vergl. S. 3308). Man leitet einen raschen Wasserdampfstrom durch die mit Funkendrähten versehene beiderseits offene Röhre, während der Funke zwischen den Platinspitzen überspringt. Lässt man das aus der Röhre austretende Gas in kaltes Wasser treten,

um den Dampf zu verdichten, so sammelt sich in einem über dem Entbindungsrohr aufgestellten, mit Wasser gefüllten Eudiometer eine erhebliche Menge Gas an, welches sich durch Verpuffung als Knallgas zu erkennen giebt. Bei einem Versuch unter den mehrfach angedeuteten Bedingungen wurden in 10 Minuten 2.9 ccm Gas (bei 0° und unter 0.76 mm Druck) erhalten. Auch in diesem Falle bleibt stets eine gewisse Menge Luft zurück — in dem eben erwähnten Versuch 1.15°ccm (bei 0° und unter 0.76 Druck) —, da es in der That ebenso schwer ist, luftfreien Wasserdampf, wie luftfreie Kohlensäure zu erhalten. Wasserdampf, den man zwei Stunden lang aus einem Dampf-

kessel hatte ausströmen lassen. enthielt immer noch ganz bemerkenswerthe Quantitäten Luft. Bei Anwendung des grossen Ruhmkorffs entstanden in 10 Minuten 29 ccm nicht condensirbaren Gases, wovon 4 ccm Luft (auf 0° und 0.76 mm berechnet).

Bei dieser Gelegenheit soll nicht unerwähnt bleiben, dass man die Dissociation des Wasserdampfs auch durch eine glühende Platinspirale bewerkstelligen kann. An das untere Ende eines weiten Glasrohrs ist ein engeres angelöthet. Die obere Mündung ist mit einem Korke verschlossen, welcher von zwei dünnen Glasröhrchen durchsetzt ist. In dem weiten Rohre hängt, einen lang gestreckten Bogen bildend, die Platinspirale. Die Enden der Spirale ragen aus den Röhrchen, in welche sie eingekittet sind, hervor und sind mit den Polen der Batterie verbunden. Bei einer Dicke des Platindrahts von 0.6 mm und einer Länge der Spirale von 16 cm sind 8—10 Accumulatoren erforderlich, um den Draht auf eine der Weissgluth nahe Temperatur zu bringen. Lässt man, sobald diese Temperatur erreicht ist, einen recht starken möglichst luftfreien Wasserdampfstrom durch die Röhre streichen, so sammelt sich in wenigen Secunden in einem mit Wasser gefüllten Eudiometer eine Menge Knallgas an, die man eben noch verpuffen kann, ohne das Instrument zu gefährden. Der glühenden Platinspirale gegenüber verhält sich der Wasserdampf also anders wie die Kohlensäure (vergl. S. 3310).

Die Dissociation des Wasserdampfs durch die glühende Platinspirale nimmt allerdings weniger Zeit in Anspruch als die durch den Funkenstrom bedingte, allein der Versuch ist umständlicher, einerseits wegen des complicirteren Apparates, andererseits wegen des stärkeren Stromes, dessen man bedarf, des häufigen Springens des Rohrs nicht zu gedenken, welches unfehlbar eintritt, wenn die während des Glühens sich krümmende Platinspirale die Glaswand berührt.

Als die Platinspirale in einem über Quecksilber abgesperrten Wassergasvolum erglühte, konnte ebensowenig wie bei dem entsprechenden Versuche mit Kohlensäure, ein explosives Gas erhalten werden. Die Quecksilbersäule oscillirte auch hier, wie bei der Kohlensäure, in Folge der rasch auf einander folgenden Zerlegung und Rückbildung des Wassers. Nach dem Erkalten des Rohrs blieb eine kleine Menge Gas zurück, welches sich aber als Luft erwies.

Die Versuche mit den elektrisch glühenden Platinspiralen wurden in dem Siemens'schen Laboratorium angestellt, in welchem für derartige Zwecke Hilfsmittel zur Verfügung stehen, wie sie anderwärts kaum zu finden sein dürften. Herr Dr. Oscar Frölich und Herr Dr. Howe hatten die grosse Güte, die für die Glühversuche erforderlichen Apparate *ad hoc* herstellen zu lassen, wofür ich ihnen nicht genug danken kann.

Dissociation von Gasen und Dämpfen bei stiller Entladung  
zwischen grossen Flächen.

Die Zerlegung der Gase durch Einwirkung des elektrischen Funkens wird in der Regel als Wärmewirkung aufgefasst; die Frage, ob die Erscheinungen ausschliesslich der Wärme zuzuschreiben sind, ist aber noch nicht endgültig beantwortet.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch die Elektrizität dabei betheiligt ist; hierfür sprechen wenigstens einige Beobachtungen, welche über den Einfluss der stillen Entladung auf Gase bereits vorliegen. Die zersetzende Wirkung derselben ist schon frühzeitig erkannt worden. Andrews und Tait<sup>1)</sup> führen bereits gelegentlich ihrer grossen Untersuchungen über das Ozon eine ganze Reihe solcher Zersetzungen an, zumal auch die der Kohlensäure. »*Carbonic acid is rapidly decomposed by the spark, slowly by the silent discharge; in both cases expansion takes place*« heisst es in der Abhandlung. Später haben Berthelot<sup>2)</sup> und auch Sir Benjamin Brodie<sup>3)</sup> ausführlichere Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Es schien mir von Interesse, einige dieser Versuche zu wiederholen und ich habe daher zu verschiedenen Malen einen Strom trockener Kohlensäure durch den bekannten Siemens'schen Ozonapparat geleitet. Wie schon Brodie beobachtet hat, wird hierbei immer noch eine nicht unerhebliche Ozonentwicklung wahrgenommen. Im Hinblick auf die Schwierigkeit, luftfreie Kohlensäure zu erhalten, konnte dieses Ozon der noch vorhandenen Luft zugeschrieben werden. Um in dieser Beziehung Gewissheit zu erhalten, sammelte man das aus dem Ozonapparat austretende Gas über Kalilauge auf, wobei wieder der Schiff'sche Apparat mit Vortheil verwendet wurde. Man erkannte sogleich, dass sich über der Kalilauge mehr Gas ansammelte als der in der Kohlensäure enthaltenen Luft entsprach. In ein Eudiometer übergeführt verpuffte es durch den Funken unter Zurücklassung etwa des halben Luftvolums. Die Menge Kohlensäure, welche auf diese Weise dissociirt wird, ist allerdings nicht gross. Bei achtstündigem Durchgang eines langsamen Kohlensäurestromes durch eine solche Ozonröhre wurden 2.4 cc Dissociationsgase (aus der Menge der bei der Verpuffung gebildeten Kohlensäure berechnet) von 0<sup>0</sup> und 0.76 m Druck erhalten. Diese Versuche bestätigen aber gleichwohl unzweifelhaft die von Andrews und Tait erkannte und später von Berthelot beobachtete Zerlegung der Kohlensäure durch die stille Entladung.

<sup>1)</sup> Andrews und Tait, Phil. Trans. 1860, 125 (vergl. auch: The scientific papers of the late Thom. Andrews. 1889, 285).

<sup>2)</sup> Berthelot, Ann. chim. phys. [5], X, 72 (1877).

<sup>3)</sup> Sir Benjamin Brodie, R. Soc. Proc. XXI, 486 (1873).

Ich habe analoge Versuche auch über den Wasserdampf angestellt. Ueber die Einwirkung der stillen Entladung auf denselben liegen nur wenige Angaben vor. Andrews und Tait scheinen keine Beobachtungen in dieser Richtung angestellt zu haben. Auch Berthelot macht keine eingehendere Mittheilung über Versuche mit dem Wasserdampf, er erklärt aber doch im Anschluss an das, was er über das Verhalten einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff angiebt, dass der Wasserdampf, sowohl in einer zugeschmolzenen Röhre, als auch über Quecksilber abgesperrt in mit Platinspiralen umwandener Röhre der stillen Entladung widerstehe. »*La vapeur d'eau*«, sagt er<sup>1)</sup>, »*n'est pas davantage décomposée par l'effluve dans ces conditions.*«

Dagegen haben Dehérain und Maquenne<sup>2)</sup> den *in vacuo* gebildeten Wasserdampf durch die stille Entladung zerlegen können. Meine Versuche haben auch für den Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck zu ähnlichen Ergebnissen geführt. Als Wasserdampf — unter denselben Bedingungen, wie bei dem Versuch mit der Kohlensäure, — durch die Siemens'sche Ozonröhre geleitet wurde, erschien in dem über der Mündung der Austrittsröhre aufgestellten Endiometer jedesmal eine erhebliche Menge Knallgas, welches durch den Funken explodirt werden konnte.

Angeichts der entgegengesetzten Angaben Berthelot's glaubte ich für meine Beobachtungen eine weitere Bestätigung suchen zu müssen. Obige Versuche waren mit dem gewöhnlichen Siemens'schen Ozonapparat angestellt worden, welcher bekanntlich aus einer engeren, mit dem Rande in eine weitere eingeschmolzenen Glasröhre besteht. Die eine Elektrode ist eine Kupferspirale, welche in der inneren Röhre hängt, die andere ein Kupferdraht, welcher die Zinnfoliebekleidung der äusseren Röhre umschlingt. Bei dieser Anordnung lässt sich die elektrische Entladung wegen der undurchsichtigen Metallumhüllung nicht beobachten. Sprängen an irgend einer Stelle in Folge einer Ungleichartigkeit der Oberfläche elektrische Funken über, so wäre der Schluss, dass die stille elektrische Entladung auch den Wasserdampf dissociire, hinfällig geworden. Um diesen Einwand zu entkräften, wurde der Versuch mit einer von Berthelot angegebenen Modification des Siemens'schen Apparates wiederholt, bei welcher die innere Röhre mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt ist, während die äussere Röhre, statt in Zinnfolie eingehüllt zu sein, von einem etwas weiteren Cylinder umgeben ist, welcher ebenfalls schwefelsäurehaltiges Wasser enthält. Die Elektroden tauchen in die mit Wasser gefüllten Röhren. Bei der völligen Durchsichtigkeit dieses

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. chim. phys. [5] XVII 143, 1879.

<sup>2)</sup> Dehérain und Maquenne, Compt. Rend. XC, 895, (1881).

Apparates kann man sich durch directe Beobachtung versichern, dass kein Funke überspringt. Der ganze Apparat zeigte bei dem Durchgange der Elektrizität einen vollkommen gleichartigen bläulichen Lichtschimmer, der indessen nur im Dunkeln sichtbar ist.

Aber auch mit diesem Apparate wurde jedesmal eine erhebliche Menge Knallgas erhalten.

Gegen das so erhaltene Ergebniss konnte indessen noch ein Einwurf geltend gemacht werden. Bei Ausführung des Versuchs verdichtete sich begreiflich zunächst Wasser in dem für den Durchgang des Dampfes bestimmten Raume. Aber bald gerieth die Flüssigkeit in der äusseren diesen Raum umgebenden Röhre ins Sieden, wodurch das zunächst condensirte Wasser wieder gasförmig wurde. Eine kleine Menge flüssigen Wassers wurde aber gleichwohl in dem unteren Theil der Röhre, wo die weitere in die engere übergeht, mit Hartnäckigkeit zurückgehalten. Man könnte einwenden, das beobachtete Knallgas sei durch Elektrolyse des an gedachter Stelle angesammelten flüssigen Wassers entstanden. Eine derartige Elektrolyse ist aber ganz und gar ausgeschlossen. Als der für den Durchgang des Dampfes bestimmte Raum mit Wasser angefüllt wurde, welches beinahe zum Sieden erhitzt war, bildete sich bei stundenlang fortgesetzter Entladung keine Spur von Knallgas.

Die Zerlegung des Wasserdampfes bei der stillen Entladung ist aber noch durch einen anderen Versuch erhärtet worden, bei welchem jede Spur von flüssigem Wasser ausgeschlossen war. Nachdem man festgestellt hatte, dass reines Salzsäuregas beim Durchgang durch den Ozonapparat keinerlei Veränderungen erfährt, wurde ein Strom von Salzsäuregas durch Salzsäureflüssigkeit geleitet, welche auf etwa 50° erwärmt worden war. Das feuchte Gas trat in den Ozonapparat, während das Wasser in der äusseren Glashülle durch einen eingeleiteten Wasserdampfstrom im Sieden gehalten wurde. Bei dieser Anordnung des Versuches konnte in dem Ozonapparat auch nicht der leichteste Anflug von Feuchtigkeit beobachtet werden. Das aus dem Apparate ausströmende Gas liess man in eine mit Kalilauge gefüllte Röhre eintreten; sofort sammelte sich über der Lauge wieder ein erhebliches Volum von Knallgas an, welches beim Durchschlagen des Funkens explodirte.

Berthelot hat auch die Einwirkung der stillen Entladung auf das Ammoniakgas untersucht: Er fand, dass dasselbe in seine elementaren Bestandtheile gespalten wird. Ich habe auch diesen Versuch wiederholt und bin, wie ich nicht anders erwartete, zu genau denselben Ergebnissen gelangt.

Noch sei bemerkt, dass die Dissociation des Dampfes organischer Verbindungen, in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die des Wasserdampfes, vielleicht zu bemerkenswerthen Ergebnissen führen dürfte.



Schon heute will ich erwähnen, dass der Dampf von Methyl- und Aethylalkohol, ebenso von Aethyläther mit der grössten Leichtigkeit dissociirt wird. 100 ccm der bei 100° vergasteten Verbindungen liefern in 5 Minuten etwa 50—60 ccm Gas, welches sich beim Abkühlen der Röhre nicht mehr verdichtet. Auch Benzolgas wird unter reichlicher Ausscheidung von Kohle in ein farblos durchsichtiges Gas verwandelt, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig wird. Diese Erscheinungen verdienen ein eingehenderes Studium, als ich ihnen bislang zu widmen im Stande gewesen bin.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, HHrn. Dr. G. Pulvermacher und Dr. A. Kuhlwein, Assistenten am hiesigen chemischen Laboratorium, für die mir bei dieser Arbeit geleistete treffliche Hilfe meinen besten Dank auszusprechen. Auch möchte ich nicht unerwähnt lassen, wie sehr ich Hrn. Dr. Walth. Wolff, für freundliche Betheiligung bei einigen der beschriebenen Versuche verbunden bin.

#### 551. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Aldoxime. VI.

[Fortsetzung von S. 1692, Bd. XXIII dieser Berichte.]

(Eingegangen am 13. November.)

#### Salicylaldoxim<sup>1)</sup>.

Die bei  $\alpha$ -Benzaldoxim und  $\alpha$ -Anisaldoxim vorhandene Fähigkeit durch Säuren in eine neue Modification überzugehen, findet sich nicht bei allen Aldoximen. Zum Beispiel hat sich Salicylaldoxim gegen umlagernde Agentien selbst bei erhöhter Temperatur seither widerstandsfähig erwiesen. Gleichwohl ist es aber möglich, ausser einem  $\alpha$ -Benzyläther, welcher wie bei Benzaldoxim und Anisaldoxim durch Benzylirung entsteht, einen  $\beta$ -Aether zu erhalten, wenn man Salicylaldehyd mit  $\beta$ -Benzylhydroxylamin behandelt. Es wäre wohl etwas gewagt, aus dem Umstande, dass ein Stickstoffäther existirt, während eine Umwandlung in  $\beta$ -Oxim bis jetzt nicht gelungen ist, folgern zu wollen, dass dieses eine andere Constitution als der Stickstoffäther besitzt.

<sup>1)</sup> Bei Ausführung der folgenden Versuche mit Salicylaldoxim, deren Ergebnisse ich bereits vor längerer Zeit (diese Berichte XXII, 1597) kurz erwähnt habe, bin ich von Hrn. Dr. P. Wegerhoff unterstützt worden.