

Das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl verbindet sich auch leicht mit Halogenalkylen und zwar mit 2 Molekülen derselben zu Ammoniumsalzen.

Das Jodmethylat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$, entsteht aus der Base und Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer dagegen löslich in Alkohol. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt es beim Abkühlen ziemlich vollständig wieder aus in glänzenden, gelblichen Nadeln, die in höherer Temperatur ohne zu schmelzen sich allmählich unter Verkohlung zersetzen.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$	Gefunden
J 54.04	53.95 pCt.

Mit Jodcadmium bildet das Jodmethylat ein schwer lösliches, schön krystallisirendes Jodcadmiumdoppelsalz.

670. Victor Meyer: Beiträge zur Kenntniss des Knallgases.
(Eingegangen am 28. December.)

Im Laufe der Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen, über welche Dr. A. Krause und ich (Ann. Chem. Pharm. 263, 85) in einer ersten Publication vor einiger Zeit in Liebig's Annalen berichteten, während die zweite abschliessende Abhandlung von P. Askenasy und mir sich gegenwärtig im Drucke befindet, wurde eine Anzahl Beobachtungen über das Knallgas gemacht, von denen einige, wie mir scheint, zur Charakterisirung dieses Gasgemisches in den Vorlesungen über unorganische Chemie experimentell vorgeführt werden sollten. Nachdem ich kürzlich im Laufe meiner Wintervorlesung Gelegenheit hatte, diese Versuche meinen Zuhörern zu demonstrieren, scheint es mir angemessen, über die Ausführung derselben einige kurze Mittheilungen zu veröffentlichen, da manche dieser Experimente sich recht wohl in den Rahmen der üblichen Vorlesungsversuche einfügen lassen.

Bisher pflegte ich, ähnlich wie wohl die meisten Lehrer der Experimentalchemie, zur Charakterisirung des Knallgases die folgenden Versuche auszuführen:

1. Mit Knallgas gefüllte Seifenblasen werden zur Explosion gebracht;
2. ein starkwandiger Cylinder von 25 cm Höhe, 3.5 cm Weite und 7 mm Wandstärke wird mit Knallgas gefüllt, mit einem

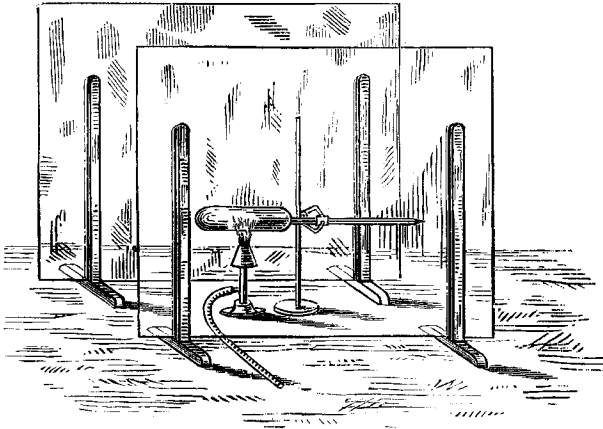
- dicken Stück Pappe, das ein Loch von 15 mm Durchmesser hat, bedeckt und dem Loche eine Flamme genähert. Unter heftiger Explosion wird das Pappstück zur Decke geschleudert;
3. ein Kolben von 400 ccm Inhalt, welcher mit Knallgas gefüllt ist und in welchem sich, mittelst Gummistopfen luftdicht eingepasst, ein Funkenzünder befindet, wird unter einem schützenden Drahtgehäuse dem Inductionsfunken ausgesetzt und zerschmettert;
 4. Knallgas wird über Quecksilber abgesperrt, mittelst Kügelchen aus Eisendraht und Platinmohr behandelt und so ohne Entflammung in Wasser verwandelt.

Diese Versuche, welchen wohl mancher Experimentator noch diesen oder jenen ähnlichen anfügt, geben ohne Zweifel von einigen Eigenthümlichkeiten des Knallgases ein recht anschauliches Bild, während sie ebenso viele derselben, die freilich zum Theil bisher wenig beachtet oder ganz unbekannt waren, unbeleuchtet lassen.

Von Interesse erscheint es zunächst, zu zeigen, wie sich Knallgas, welches in einer zugeschmolzenen Glaskugel abgeschlossen ist, beim Erhitzen verhält. Wie ich a. a. O. mitgetheilt habe, zeigt dasselbe unter solchen Umständen ein bei verschiedenen Versuchen sehr verschiedenartiges Verhalten. Zur Illustration desselben stelle ich folgende Versuche an:

Eine längliche Birne von der in der beifolgenden Fig. 1 abgebildeten Gestalt wird mit Knallgas gefüllt. Die Birne ist 9 cm lang,

Fig. 1.



3 cm weit und ist aus mässig starkem Glase gefertigt. Das angesetzte enge Rohr hat eine Länge von 22 cm und einen Durchmesser von 2 mm. Um dasselbe mit Knallgas gefüllt zuzuschmelzen zu können,

wird, nachdem die Füllung mittelst einer in die Kugel geführten Capillarröhre bewirkt ist, das Ende des Stieles bis auf eine Länge von einigen Centimetern mit einer im Munde gehaltenen Capillare ausgesaugt und dadurch mit Luft gefüllt. Nun kann das Zuschmelzen, da die Spitze der engen Röhre kein Knallgas mehr enthält, bei raschem Operiren leicht bewirkt werden. Die Explosion wird, wie stets in ähnlichen Fällen, zwischen 2 Glasscheiben ausgeführt, welche sowohl dem Experimentator, wie das Auditorium gegen umhergeschleuderte Splitter völlig sichern. Die Röhre wird, am Stiel durch eine Klammer gehalten, horizontal eingespannt. Wird dieselbe nun mit einer Bunsen'schen Flamme erhitzt, so ist es zunächst in hohem Maasse überraschend, zu sehen, wie ausserordentlich lange und stark man erhitzen muss, bis Explosion stattfindet. Das Eintreten derselben fällt zusammen mit dem Erweichen des Glases und starker Gelbfärbung der Flamme durch verdampfende Glasbestandtheile. Der Erfolg ist entweder Zerschmetterung des Gefässes unter starkem Knall, häufig aber Lichterscheinung und mässiger Knall ohne Verletzung des Gefässes, welches nur an der erhitzten Stelle entweder ausgebaucht oder eingesogen (!) wird. Die letztere Erscheinung findet statt, wenn das bei der Explosion gebildete Wasser sich rasch condensirt und dadurch ein Vacuum im Innern der nur an einer Stelle stark erhitzten Röhre entsteht. — Welches aber auch der Verlauf der Explosion ist, eintritt jedesmal ein: die Spitze des Stiels wird durch die Explosionswellen abgeschleudert.

Da der Stiel im Uebrigen in jedem Falle unverletzt bleibt, so kann man sich von dieser Erscheinung bei jeder der Verlaufsarten des Versuchs leicht überzeugen. — Ueberraschend wirkte auf mich, als ich sie zum ersten Male beobachtete, die Erscheinung des Einsaugens an der erhitzten Glasröhre im Momente der Explosion. Will man diese eigenthümliche Erscheinung sicher hervorrufen, so wähle man eine starkwandige Glasröhre (Wandstärke ca. 1.5 mm) und bewirke das Erhitzen des Knallgases zunächst durch längeres Bestreichen der Röhre mit einer grossen Bunsen'schen Flamme, erst dann durch Erhitzen einer Stelle mittelst der darunter gestellten Flamme. Während des Bestreichens mit der Flamme hat sich dann schon ein Theil des Knallgases zu Wasser verbunden und condensirt, und das explodirende Knallgas befindet sich daher unter vermindertem Druck. Eine starke Einbiegung des Glasrohres an der erhitzten Stelle ist dann jedesmal die Folge.

Wird statt der starkwandigen Birne eine dünnwandige Kugel von 3.8 cm Durchmesser angewandt, so findet meist Knall und Explosion, zuweilen aber auch hier nur Aufbauchung oder Einsaugung der Wandung statt. Auch bei diesem Versuch wird fast regelmässig die Spitze des Stiels abgeschleudert.

Nachdem durch die beschriebenen Experimente das Verhalten des Knallgases beim Erhitzen in zugeschmolzenen Gefässen erläutert, ist es wünschenswerth zu zeigen, dass das Verhalten durch die Anwesenheit einer kleinen Menge Platindraht völlig modificirt wird. Zu diesem Zwecke bringt man in eine, in zwei Capillarstiele ausmündende Glasröhre (Fig. 2), vor dem Ansetzen der Capillaren, etwas

Fig. 2.

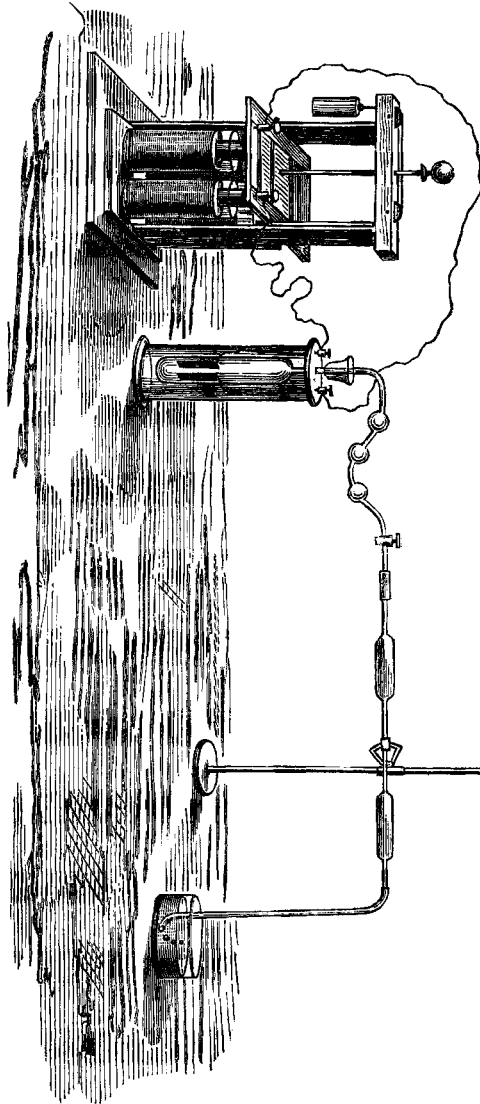


feinen Platindraht von solcher Stärke, dass 1 dcm davon 0.066 g wiegt. Die Röhre wird mit Knallgas gefüllt, beide Capillaren zugeschmolzen und nun durch Bestreichen mit einer Bunsen'schen Flamme erhitzt. Nach ganz mässiger Erwärmung, welche weit unter der Erweichungstemperatur des Glases und der Gelbfärbung der Flamme liegt, erglüht plötzlich der Platindraht, eine Flamme durchzuckt das Innere des Rohres und unter kaum hörbarer Explosion ist das Knallgas in Wasser verwandelt.

Gewiss wird es jeden Zuhörer interessiren, sich von der eigenartigen Erscheinung zu überzeugen, welche Krause und ich (l. c.) konstatirt haben, dass man Gefässe, welche mit völlig reinem (also nicht, wie vorher, mit etwas Luft versetztem) Knallgas gefüllt sind, leicht und sicher zuschmelzen, und dass man die mit Knallgas gefüllten Capillaren vor der Lampe biegen und in jede beliebige Form bringen kann, wenn die capillaren Stiele einen Durchmesser von nicht über $\frac{1}{3}$ mm haben. Um diese Demonstration mit einem weiteren instructiven Versuch zu verbinden, leitet man durch 2 mit capillaren Stielen versehene und mittelst Capillaren verbundene Gefässe (Fig. 3) einen Strom Knallgas, bis das am Ende austretende Gas, in Seifenblasen entzündet, heftige Explosion erzeugt und schmilzt darauf mit der Stichflamme des Gebläses die beiden Enden der Capillaren zu. Dann kann man durch Erhitzen im Gebläse das Verbindungsstück der Capillare erweichen und nach langsamem Ausziehen abschmelzen. Die Stiele der erwählten Kugeln werden dann in der Gebläseflamme erweicht und zu Haken umgebogen. Alle diese gefährlich erscheinenden Versuche können sicher und mit aller Ruhe ausgeführt werden. Zweckmässig ist es immerhin, sie hinter einer Glasscheibe und mit behandschuhten Händen sowie durch Brille geschützten Augen auszuführen. Ich empfehle diese Vorsicht, obwohl ich niemals in die Lage kam, sie wirklich nothwendig zu finden. — Mit den so hergerichteten Kugeln kann man nun zeigen, dass Knallgas sich beim Erhitzen unter seine Entzündungstemperatur langsam und allmählich

zu Wasser verbindet. Die Kugeln werden mittelst der aus den Capillaren erzeugten Haken in einen, mit kochendem Phosphorpenta-

Fig. 3.

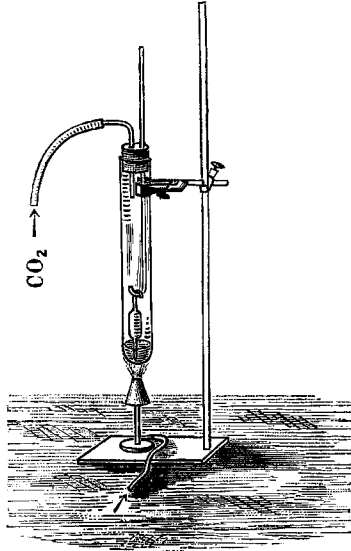


sulfid erfüllten Mantel gehängt (Fig. 4) und darin 1—2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten und Herausnehmen (für die letztere Operation ist die von Krause und mir ¹⁾ beschriebene Vorsichtsmaassregel

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 85.

anzuwenden) werden die Kugeln mit Kalilauge abgewaschen, um sie von anhängendem Phosphorsulfid zu säubern, unter Wasser getaucht, und es wird die eine, zuvor angefeilte Spitze abgekniffen. Das eindringende Wasser giebt ein Maass für die gebildete Wassermenge an, welche, wie in der citirten Abhandlung beschrieben, bei gleichartiger und gleich langer Erhitzung eine innerhalb sehr weiter Grenzen schwankende ist.

Fig. 4.

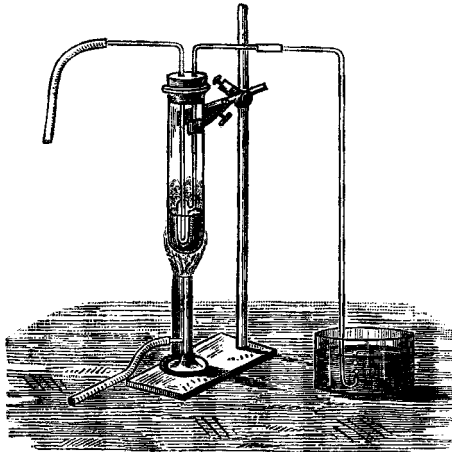


Wie ich loc. cit. mitgetheilt habe, liegt die Explosionstemperatur des in Gefässe eingeschlossenen, also unter erhöhtem Drucke befindlichen Knallgases zwischen den Siedepunkten des Phosphorpentasulfids und demjenigen des Zinnchlorürs (518° bzw. 606°). Das Eintreten der Reaction beim Erhitzen auf 606° lässt sich — freilich in einer Vorlesung nur, wenn ein vorzüglicher Abzug zur Verfügung steht — demonstrieren, wenn man eine mit 2 mm weitem Ansatzrohr versehene und zugeschmolzene Kugel, die mit Knallgas gefüllt ist, am Stiele mit der behandschuhten Hand fasst und in sehr heftig kochendes Zinnchlorür einführt. Die Explosion verläuft unter Feuererscheinung, fast ohne Knall und völlig gefahrlos; auch hier wird zuweilen die Spitze des Stiels abgeschleudert, die Kugel aber nicht verletzt. — Zum Gelingen dieses Versuches ist es nothwendig, dass das Zinnchlorür sich in äusserst heftigem Kochen befindet. Solches kann man sicher erreichen, wenn man dasselbe in einen dünnwandigen Tiegel aus Eisenblech — wie sie für viele chemische Zwecke nützlich sind

und von C. Desaga in Heidelberg in allen Grössen vorrätig gehalten werden — bringt, diesen mit einem Fünfzehn-Brenner und ausserdem noch mit der Stichflamme der Gebläselampe erhitzt. Die dabei entwickelten lästigen Zinnchlorürdämpfe können nur von einem sehr gut ziehenden Abzuge einigermaassen bewältigt werden. Lässt man das Gebläse fort, so siedet das Zinnchlorür zwar ebenfalls, aber nicht heftig genug, um die durch das Einführen der Kugel hervorbrachte Abkühlung unschädlich zu machen, und die Explosion tritt daher in solchem Falle nicht, oder jedenfalls nicht sicher ein.

Nachdem über diesen Versuch berichtet, eventuell nachdem derselbe angestellt worden, wird es den Zuhörer interessiren, sich zu überzeugen, dass die Explosionstemperatur des nicht eingeschlossenen, sondern frei strömenden Knallgases keineswegs bei 606° , sondern erheblich höher liegt — bei den bezüglichen Angaben von Mallard und Le Chatelier ist, wie in meiner zweiten Abhandlung erörtert, ohne Zweifel die ungenaue Temperaturschätzung die Ursache für die entgegenstehende Angabe. — Man bringt ein Gefässchen mit Zu- und Ableitungsrohr (Figur 5) in ein weiteres Reagenrohr mit

Fig. 5.



siedendem Zinnchlorür und leitet elektrolytisch entwickeltes Knallgas durch dasselbe. Um gegen jeden Unfall gesichert zu sein, wird das Zuleitungsrohr aus einer der hier stets benutzten engen Capillaren gefertigt, welche das Zurückschlagen einer allfällig eintretenden (mir aber niemals vorgekommenen und wahrscheinlich hierbei ganz aus-

geschlossenen) Explosion unmöglich machen würde. Das aus dem Gefässchen austretende Knallgas wird in Seifenwasser geleitet und die dort gebildeten Blasen können von Zeit zu Zeit entzündet werden, um die Anwesenheit des heftig explosiven Gasgemisches zu demonstrieren. Ist bei den Versuchen das Zimmer nur mässig erhellt (völlige Dunkelheit ist durchaus unnöthig), so wird der, mit diesen Erscheinungen nicht Vertraute, nicht wenig überrascht sein, das Erhitzungsrohr in deutlicher Kirschrothgluth leuchten zu sehen, während das Knallgas ohne Detonation, ja selbst ohne erhebliche Wasserbildung, dasselbe langsam durchströmt. Um unzweideutig zu beweisen, dass bei diesen Versuchen das Knallgas im Zinnchlorür bei genau derselben Temperatur nicht explodirt, bei welcher es, wenn in eine Kugel eingeschmolzen, mit Feuererscheinung detonirt, habe ich diesen Versuch ebenfalls in dem vorher erwähnten Eisentiegel angestellt. Das Zinnchlorür wurde dabei, wie beschrieben, mittelst Fünfzehn-Brennens und Gebläseflamme in das heftigste Kochen versetzt, so dass in wenigen Minuten die Hälfte desselben verdampfte. Auch hier durchströmte das Knallgas den glühenden Apparat völlig unbehelligt, obwohl das Glas bei der Erhitzung so weich wurde, dass die Anfangs parallel stehenden Capillaren sich ziemlich stark verbogen und einen spitzen Winkel mit einander bildeten. Das glühende Glasgefäss selbst bleibt dabei übrigens stets ohne jede Deformation. — Diese Versuche zeigen deutlich, welchen Einfluss unter gewissen Umständen scheinbar geringfügige Bedingungen auf den Verlauf und das Zustandekommen chemischer Reactionen ausüben.

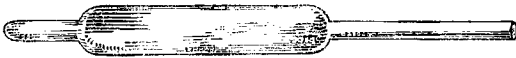
Dass bei noch höherer Temperatur — in siedendem Chlorzink — auch frei strömendes Knallgas explodirt, wird demnächst in einer besonderen Abhandlung gezeigt werden.

In Bezug auf den Einfluss der Gefässwände und die katalytische Wirkung fremder Stoffe, welche zuweilen bei langsamen Verbrennungen eine wesentliche Rolle spielen, ist der folgende Versuch von Interesse: Wie Krause und ich gezeigt haben, findet die Wasserbildung aus Knallgas in zugeschmolzenen Gefässen noch nicht bei 305° (Diphenylamindampf) statt; die ersten Anfänge der hier noch äusserst langsam verlaufenden Reactionen zeigen sich bei 448° (Schwefeldampf), während eine relativ rasche Wasserbildung erst bei 518° (Phosphor-pentasulfid) vor sich geht. Diese Angaben beziehen sich aber, wie in der zweiten Abhandlung von P. Askenasy und V. Meyer ausführlich behandelt, nur auf Versuche, welche in Glasgefässen angestellt sind. Wird das Gefässmaterial verändert, so treten völlig abweichende Erscheinungen ein.

Um dies zu beweisen, stellt man sich ein Gefäss mit zwei capillaren Zuleitungsrohren her, dessen innere Fläche stark versilbert ist.

Die Herstellung eines solchen Gefässchens bietet keine Schwierigkeiten, wenn die Capillaren erst nach stattgefundenener Versilberung angefügt werden. Das Gefäss erhält zunächst die in der beistehenden Figur 6

Fig. 6.



dargestellte Form. So wird es mit der Versilberungsflüssigkeit gefüllt, welche nach Bildung des spiegelnden Niederschlages ausgegossen und durch häufiges Nachspülen mit Wasser völlig entfernt wird. Das Gefäss wird nun getrocknet, die beiden engeren Röhren abgeschnitten und Capillaren angefügt, so dass die Gestalt nun die in der folgenden Figur 7 dargestellte wird.

Fig. 7.

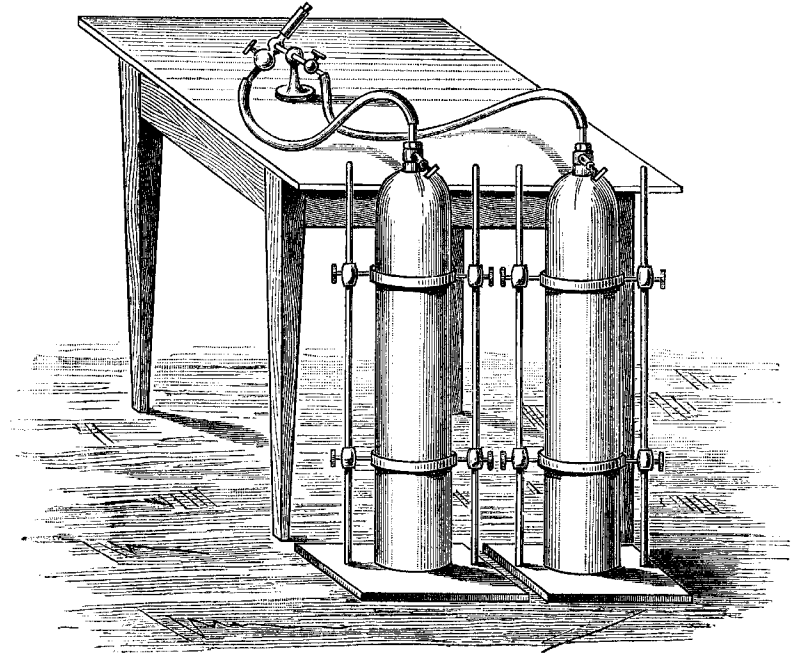


Das Gefäss wird mit Knallgas gefüllt und beiderseitig zugeschmolzen. Hängt man dasselbe in einen Dampfmantel mit siedendem Anilin, so werden in 2 Stunden sehr beträchtliche Mengen — zuweilen über 90 pCt. — des angewandten Knallgases zu Wasser verbunden, so dass beim AbknEIFEN einer Spitze des erkalteten Rohrs unter Wasser eine erhebliche Flüssigkeitsmenge eintritt. Stellt man genau den gleichen Versuch mit einem gläsernen, nicht versilberten Gefässe an, so kann man sich überzeugen, dass beim Erhitzen im Anilindampf keine Spur von Knallgas zu Wasser verbunden wird. —

Für die Speisung des Knallgasgebläses bediene ich mich, seit Bomben mit auf 100 Atmosphären comprimirten Sauerstoff und Wasserstoff im Handel sind, nach einem Vorschlage meines Vorlesungsassistenten Hrn. Dr. E. Knövenagel, ausschliesslich der, diesen Gefässen bequem zu entnehmenden Gase. Die Ausführung der Versuche ist so die denkbar einfachste und dieselben bedürfen kaum einer nennenswerthen Zeit zur Vorbereitung. Anstatt des, gewöhnlich ziemlich kleinen Daniel'schen Hahnes benutze ich die Glasbläserlampe des Laboratoriums und erhalte so, bei den reichlich zuströmenden Gasen, eine Knallgasflamme von beträchtlicher Grösse und Wirksamkeit. Man kann auf diese Weise eine ziemlich grosse Kalkplatte weissglühend machen und als Lichtquelle benutzen. Auch die übrigen, mit der Knallgasflamme gewöhnlich angestellten Versuche (Verbrennen und Schmelzen von Eisen, Schmelzen von Platin etc.) gestalten sich bei Anwendung einer so grossen Flamme besonders wirksam. — Die Anordnung des Apparates ergibt sich aus der beistehenden Figur 8.

Comprimirter Sauerstoff dürfte jetzt wohl in vielen Laboratorien vorrätig gehalten und zu Elementaranalysen etc. verwandt werden, da er durch die chemische Fabrik von Th. Elkan in Berlin bezogen werden kann. Nicht minder bequem ist es natürlich, auch den Wasser-

Fig. 8.



stoff ausschliesslich aus derartigen Behältern zu entnehmen und die Wasserstoffentwickler allmählich in den Laboratorien entbehrlich zu machen. Meines Wissens wird indessen bisher comprimierter Wasserstoff in Deutschland noch nicht hergestellt — ich beziehe meinen Bedarf von der Firma John Orchard, London, 27 Hereford Road, Westbourne Grove. — Auch zur Chlorentwicklung bediene ich mich neuerdings, freilich vorläufig nur probeweise, einer Bombe, welche 5 Kilo flüssiges Chlor enthält, wie solche von der chem. Fabrik Rheinau bei Mannheim bezogen werden können.

Es wäre sehr erwünscht, wenn alle diese Gase, wenn möglich aber auch der Schwefelwasserstoff — dessen Herstellung aus Schwefeleisen, trotz zahlloser Verbesserungen der Entwicklungsapparate, noch immer eine Plage der Laboratorien bildet — in Zukunft ausschliesslich aus Bomben entnommen werden könnten, wie das schon jetzt, ausser für die genannten Gase, für Ammoniak, schweflige Säure, Kohlensäure etc. der Fall ist. Die Herstellung von Bomben mit comprimiertem Schwefelwasserstoff (zu deren Ge-

winnung gegenwärtig, wie ich glaube, Versuche im Grossen in Vorbereitung sind) dürfte gewiss keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten. Auch die Gefahr, dass durch eine eventuelle Zersetzung des Gases der Druck im Apparat nachträglich gesteigert werden möchte, wird sich vermeiden lassen, wenn man nicht mehr Schwefelwasserstoff in das Gefäss zwängt, als dass dasselbe, auch wenn gänzlich zersetzt und in Wasserstoff verwandelt, den vorgesehenen Druck ausübt. Freilich verflüssigter Schwefelwasserstoff, der eine sehr viel grössere Anreicherung in der Bombe gestatten würde, dürfte jedenfalls nur unter Beachtung der eben erwähnten Vorsicht angewandt werden, da eine Bombe, die ganz mit dieser Flüssigkeit gefüllt wäre, bei einer eventuellen Zersetzung zu Schwefel und Wasserstoffgas einem nicht zu bewältigenden Drucke ausgesetzt sein würde.

Meinen Assistenten Dr. E. Knövenagel und P. Askenasy sage ich für die mir bei diesen Versuchen geleistete wesentliche Hülfe meinen wärmsten Dank.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

671. Victor Meyer: Zur Kenntniss der aliphatischen Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 28. December.)

Als ich vor 20 Jahren in der Einwirkung des Silbernitrits auf Alkyljodüre ein Mittel fand, die damals noch unbekanntes Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe darzustellen, habe ich natürlich auch versucht, die Reaction, welche sich in der Reihe der Paraffine als allgemein gültig erwiesen hatte, auf andere Körpergruppen auszudehnen, jedoch ohne Erfolg. Allyljodid, Jodessigäther, Jodbenzyl, Methylenjodid, Aethylenbromid und -jodid, Aethylenchlorojodid u. a. wurden der Einwirkung des Silbernitrits ausgesetzt. Es resultirten stickstoffhaltige Oele, welche mit halogenhaltigen Flüssigkeiten vermenget waren, die aber, da sie weder flüchtig noch krystallisirbar waren, auf keine Weise rein erhalten werden konnten.

Vor 3 Jahren habe ich gemeinschaftlich mit R. Demuth diese Versuche wieder aufgenommen und zunächst das aus Aethylenjodhydrin und Silbernitrit entstehende, sehr complexe Product einer