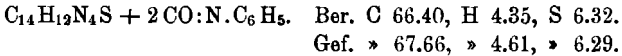


dem Erkalten hat sich ein starker, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Die Verbindung kann aus ihrer Benzollösung durch Zusatz von Ligroin in undeutlichen Krystallen erhalten werden. Schmp. 168°.



Der Versuch, auch in diesen isomeren Körpern Imidgruppen abzuspalten, misslingt. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure werden sie nicht angegriffen; erst nach 7-stündigem Kochen tritt eine plötzliche Verharzung ein. Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 140° zersetzt sie vollkommen. Selbst 15-stündiges Kochen mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge greift die Körper nicht an. Bei der Reduction mit Eisessig, Salzsäure und granulirtem Zink entsteht kein disubstituirtes Guanidin.

Die Frage nach der Constitution dieser Körper ist vorläufig eine offene.

Der Versuch, die Körper zu erhalten, die den Oxydationsproducten des *o*- und *m*-Tolyl-, sowie des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyl-Thioharnstoffs isomer sind, führte zu keinem Erfolg.

Berlin C., Chemisches Laboratorium, früher Dr. B. Kühn.

## 127. O. Ohmann: Ueber Schlagwirkungen bei chemischen Elementen, insbesondere bei Leichtmetallen.

(Eingegangen am 19. Februar 1906.)

Das von Hrn. L. Doermer beschriebene<sup>1)</sup> Aufleuchten des elektrolytischen Calciums beim Schlagen — das auch Hr. J. Goodwin<sup>2)</sup> schon im November 1904 bemerkt hat — wurde von mir, unabhängig von den beiden Genannten, im Juni 1905 beobachtet. Von einer vorläufigen Veröffentlichung nahm ich damals Abstand, da ich die Sache gleich weiter verfolgte und zu Erscheinungen gelangte, welche die interessante Schlagwirkung beim Calcium weit übertrafen und eine eingehendere Untersuchung verdienten; ich halte es jedoch nunmehr für geboten, die Ergebnisse meiner bisherigen Untersuchung kurz mitzuthellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 211 [1906].

<sup>2)</sup> Proceed. of the Americ. Philos. Soc., Philadelphia, 43, 381—392, bereits von Hrn. Doermer citirt; die bezügliche Stelle befindet sich S. 388.

1. Calcium. Als ich die Härte des elektrolytischen Calciums neu prüfte, beobachtete ich unerwarteter Weise, dass das Metall am Stahle vereinzelt Funken giebt. Nach Farbe und Form konnten diese nur vom Calcium stammen. Ich bearbeitete demnach ein Stück des Metalles auf dem Amboss mit dem Hammer und erhielt die im wesentlichen von Hrn. Doermer beschriebene Erscheinung: von einer gewissen Dünne des Calciums an schoss bei jedem gut geführten Schläge ein kräftiges Funkenbüschel aus dem Metall hervor.

Die Masse des Metalles nahm bei fortgesetztem Schlagen mehr und mehr ab, die Funkenbüschel nahmen jedoch vorerst noch an Lebhaftigkeit zu und zeigten mitunter deutlich den Charakter von Flammenbüscheln. Selbst kleine, cg- bis mg-schwere Platten gaben, im Halbdunkel beobachtet, noch ein 40- 50-maliges Aufleuchten.

Hinsichtlich der Deutung der Erscheinung kann ich den von Hrn. Doermer allerdings nur ganz zurückhaltend gemachten Aeusserungen im allgemeinen nicht beistimmen. Hr. Doermer fasst die Erscheinungen im wesentlichen unter dem Gesichtspunkt einer Explosion an, und es scheint ihm »jetzt schon festzustehen, dass die Explosivität sehr viel geringer oder, was die weitere Untersuchung vielleicht ergibt, überhaupt nicht vorhanden ist, wenn man von Rost und Eisenoxyd möglichst oder völlig freie Werkzeuge benutzt« (S. 212). Hierzu erlaube ich mir zu bemerken, dass ich schon im Herbst vorigen Jahres dazu überging, das Eisen bei den Versuchen ganz zu eliminiren; ich beobachtete das Verhalten des Metalles zwischen zwei Quarzstücken und sodann zwischen zwei grösseren Granitsteinen: die Funkenbüschel traten auch hierbei, zuweilen mit schwachem Knall verbunden, deutlich auf, wenn auch naturgemäss in etwas abgeänderter Weise. Hr. Doermer ist ferner geneigt, das Explosionsartige der Erscheinung auf occludirte Gase zurückzuführen. Meine Deutung dagegen sucht die ganze Erscheinung mit sonstigen Funkenbildungen in Zusammenhang zu bringen.

Ausser den allbekanntesten Funken des Eisens entstehen Funken, wenn zwei harte Mineralien gegen einander gestreift werden, z. B. Schwefelkies gegen Schwefelkies. Der in diesem Falle auftretende Schwefelgeruch weist deutlich auf eine chemische Action, verbunden mit einer Verdampfung, hin. Werden ferner zwei Quarze gegen einander geschlagen, so zeigt sich im Dunkeln ein deutliches Aufleuchten, ohne dass es immer zur Loslösung eigentlicher Funken kommt; in diesem Falle scheint mehr eine einfache physikalische, durch die Erschütterung hervorgerufene Phosphorescenzerscheinung vorzuliegen, ähnlich wie beim Zerbrecen krystallinischen Zuckers, beim sogenannten Trennungslicht, obgleich auch hier ein eigenthümlicher Ge-

ruch auf einen chemischen Vorgang, wenigstens auf irgend eine Verdampfung, hinweist. Die Natur der verschiedenartigen Eisenfunken ist meines Wissens wissenschaftlich noch nicht untersucht. Nach meiner Ansicht handelt es sich hier, wenigstens in gewissen Fällen, von vornherein um eine Verdampfung von Metall. Hierfür sprechen besonders die voluminösen Flammen, wie sie mitunter beim Hufschlag zu beobachten sind. Andererseits beweisen die Versuche Georg W. A. Kahlbaum's über die Destillation der Metalle<sup>1)</sup>, sowie die Arbeiten F. Krafft's<sup>2)</sup>, wie verhältnissmässig leicht die Metalle Dämpfe bilden. Auch kommt hinzu, dass man die Umwandlung der Energie des Schlages in Molekularbewegung des getroffenen Stoffes bei sehr hartem Hammer- und Amboss-Material ziemlich hoch bewerthen muss. Gleichviel ob diese Anschauung von der Dampfbildung für gewisse Funken des Eisens zutrifft oder nicht, für das bei viel niederer Temperatur schmelzende und gewiss auch siedende Calcium scheinen die Bedingungen dazu vollkommen vorzuliegen. Ich sehe demnach die Ursache der Flammenbildung beim Calcium in der Umwandlung von Bewegungsenergie in Wärme und Aggregatzustandsänderung; an der Stelle des grössten Druckes findet eine partielle Verdampfung von Calcium statt; bei der grossen Neigung des Metalles, sich sowohl mit dem Sauerstoff wie mit dem Stickstoff zu verbinden, erfolgt dann, speciell veranlasst durch die momentane Temperatursteigerung beim Schlage, die chemische Action unter Erglühen.

Diese Annahme wird durch nachfolgende Beobachtungen gestützt. a) Wurde ein Calciumstück mit einer Atmosphäre von Sauerstoff umgeben, so waren die Lichterscheinungen sichtlich intensiver. Beiläufig sei erwähnt, dass man Wasserstoff oder Leuchtgas durch ein kräftiges Funkenbüschel entzünden kann. b) Wenn man das Metall mehr mit einer Kante oder Ecke des Hammers schlägt, sodass eine kleine Stelle eine concentrirte Schlagwirkung erfährt, so erfolgen die Funkenbüschel mit grosser Sicherheit; ist dagegen Hammer oder Amboss etwas abgerundet oder ist das Material nicht sehr hart, so findet ein Aufleuchten nur in geringem Maasse statt. c) Wird andererseits — hartes, ebenes Material vorausgesetzt — mit der ganzen Fläche des Hammers ein kräftiger Schlag ausgeführt, so wird der entstehende Dampf gleichsam gepresst und bricht nun gewaltsam, mit gewissem Knall hervor. Hiermit erklärt sich das Explosionsartige der Erscheinung; es sind nicht Explosionen im chemischen, sondern mehr solche im physikalischen Sinne. d) Durch die in Folge mehrerer erfolgloser Schläge eintretende Wärmeaccumulation wird, zuweilen bei einem nicht

<sup>1)</sup> Verh. d. Naturf. Ges. in Basel, Bd. XII, Heft 2 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1690 [1903]; 38, 242 [1905].

besonders heftigen Schlag, eine kräftige Entladung mit intensiv leuchtender, mehr circumscripiter Flamme bewirkt.

Die vorstehende Deutung führte mich sehr bald auf den Gedanken, dass ähnliche Erscheinungen auch bei anderen, verwandten Elementen zu beobachten sein müssten. Es wurden leichte und schwere Metalle, schliesslich auch Nichtmetalle zu der Untersuchung — die noch nicht abgeschlossen ist — herangezogen. Es genüge die einfache Beschreibung der bisher beobachteten Erscheinungen, da sich die obige Deutung auf alle in gleicher Weise anwenden lässt.

2. Natrium. Bearbeitet man ein etwa erbsengrosses Stück reinen Natriums auf dem Amboss mit dem Hammer, so zeigt sich bei einzelnen Schlägen ein besonders im Halbdunkel deutliches Aufleuchten, indem kurze, gelbe Stichflammen aus der breiigen Platte, meist nur nach einer Richtung hin, hervorbrechen.

3. Kalium. Behandelt man in gleicher Weise Kalium, so ruft fast jeder Schlag eine lebhafte Reaction hervor. Bereits bei ganz mässigen Schlägen schiessen, nach mehreren Seiten gleichzeitig, kräftige violette Flammen heraus und führen zu leicht erklärlichen kleinen Rauchwolken von stechendem Geruch. Bei einem stärkeren Schlage sprühen glühende Kugeln umher und eine einzelne Kugel wird gelegentlich mehrere Meter weit schussartig fortgeschleudert. An einem Stück Kalium der erwähnten Grösse kann man 40–50 erfolgreiche Schläge ausführen, etliche davon mit ziemlich starkem Knall verbunden. Dass die eigenartige Erscheinung bisher übersehen wurde, beruht vielleicht darauf, dass die weiche, teigige Beschaffenheit dieser Metalle den Gedanken, dass sie sich gegebenenfalls ähnlich wie das funkengebende, harte Eisen verhalten könnten, nicht leicht aufkommen liess.

4. Lithium. Ein Lithiumstückchen von nur wenigen Cubicmillimetern Inhalt liefert schon etwa vom fünften schwachen Schlage an bei fast jedem weiteren Schlage helleuchtende Flammenbüschel, die auffallend häufig von einem Knall begleitet sind. Die Färbung der Flamme ist zwar vielfach röthlich, doch ebenso oft ganz weiss und, besonders bei kräftigerem Schlage, blendend. Neben diesen Flammenwirkungen sind noch öfters kleine, mehrere Decimeter weit springende, echte Funken zu beobachten, welche grosse Aehnlichkeit mit gewissen Eisenfunken haben. Die bei jedem grösseren Flammenbüschel sich bildenden Lithiumwolken sind für die Athemorgane sehr lästig. Die Flammenbüschel lassen sich beim Lithium übrigens viel häufiger als beim Kalium herbeiführen; ein Stückchen der erwähnten Grösse gab gegen 200 Mal die Lichterscheinung.

5. Beim Aluminium wurden sehr vereinzelt und nur ganz kleine Funkenbüschel erhalten, als das Metall in Pulverform ange-

wandt wurde und sich daraus bald eine zusammenhängende Platte gebildet hatte. Mancher Hammer versagte jedoch ganz. Vom Magnesium gilt fast genau das Gleiche. Die Bedingungen für das Zustandekommen oder Ausbleiben der Erscheinung bedürfen bei beiden Metallen noch weiterer Untersuchung.

Elektrolytisches Baryum wird vermuthlich die Erscheinung ebenfalls zeigen; mit aus dem Amalgam gewonnenem Baryum trat sie jedoch nicht ein. — Bei der Doppelnatur des Thalliums schien ein Versuch nicht absolut aussichtslos; er führte indessen zu keinem Ergebniss. — Die weiteren, bisher negativen Versuchsergebnisse seien nicht aufgeführt.

Von Nichtmetallen ergab bisher nur ein Element ein positives Resultat:

6. Phosphor. Die zunächst erwartete Wirkung, dass der Schlagversuch das Element sogleich entzünden und somit weiter nichts beweisen würde, trat nicht ein; vielmehr bildete sich, ähnlich wie beim Natrium, aus einem wenige Cubicmillimeter grossen Stück eine teigige Platte, der sich über 50 kleinere und grössere Funkenbüschel entlocken liessen, deren Habitus etwa die Mitte hielt zwischen den Funkenbüscheln des Natriums und des Kaliums. Rother Phosphor gab vereinzelte kurze Lichtgarben.

Wenn auch die vorstehend beschriebenen Erscheinungen im ganzen viel Uebereinstimmendes zeigen, so bedürfen immerhin noch manche Punkte der Aufklärung. Im allgemeinen scheint die Erscheinung nur bei solchen Elementen einzutreten, die entweder für sich allein oder unter der Wucht des Schlages einen zähen, beginnendem Schmelzfluss ähnlichen Massenzusammenhang zeigen, und die gleichzeitig grosse Affinität zum Sauerstoff besitzen.

#### Zusammenfassung.

1. Das elektrolytische Calcium giebt am Stahl vereinzelte gelbrothe Funken, ferner beim Schlagen kräftige Funken- und Flammenbüschel.

2. Die Erscheinung wird mit anderen Funkenbildungen in Zusammenhang gebracht und auf eine Verdampfung des Metalles mit nachfolgender chemischer Action zurückgeführt.

3. Die beim Calcium auftretende Erscheinung wird als eine allgemeiner verbreitete Eigenschaft besonders der Leichtmetalle hingestellt; es wird ihr Vorhandensein für Natrium, Kalium, Lithium — ferner noch für den Phosphor — nachgewiesen, für Magnesium und Aluminium wahrscheinlich gemacht.

Berlin, im Februar 1906.