

### Die historischen chemischen Originalapparate des „Deutschen Museums von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik“ zu München.

Von Dipl.-Ing. MAX SPETER, Berlin.

(Eingeg. d. 21./1. 1908.)

Das am 12. November 1906 eröffnete Provisorium des am 28. Juni 1903 gegründeten „Deutschen Museums von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik“ enthält, wie in allen anderen Abteilungen, auch in der Gruppe für Chemie eine Fülle des Belehrenden und Interessanten. Besonders sind es die Apparate aus den verschiedensten Zeitabschnitten der chemischen Entwicklungsgeschichte, die unsere volle Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Naturgemäß sind sie nicht alle Originalapparate. Es sind zum Teile Nachbildungen

so treffend zum Ausdruck zu bringen wußte, „ein Zauber, der von solchen historischen Apparaten ausströmt, die einen Markstein in der Geschichte des forschenden Menschengesistes bilden, Ehrfurcht gebietend vor dem, was unsere Altvordern mit weit geringeren Mitteln schufen, wie sie uns heute zu Gebote stehen.“

Betrachten wir daher einige der wichtigsten dieser Originalapparate, indem wir uns die Zeiten, in denen sie entstanden, vergegenwärtigen, und uns die Wirkungen, die sie auf die Fortentwicklung der Chemie ausübten, vor Augen führen.

1. Der Liebigsche Verbrennungsapparat zur Elementaranalyse Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltender organischer Substanzen.

Dieser Originalapparat aus Liebigs Nachlaß ist vom Chem. Laboratorium des Kgl. Bayer. Staates dem Museum überwiesen worden. Abb. 1 zeigt uns denselben.

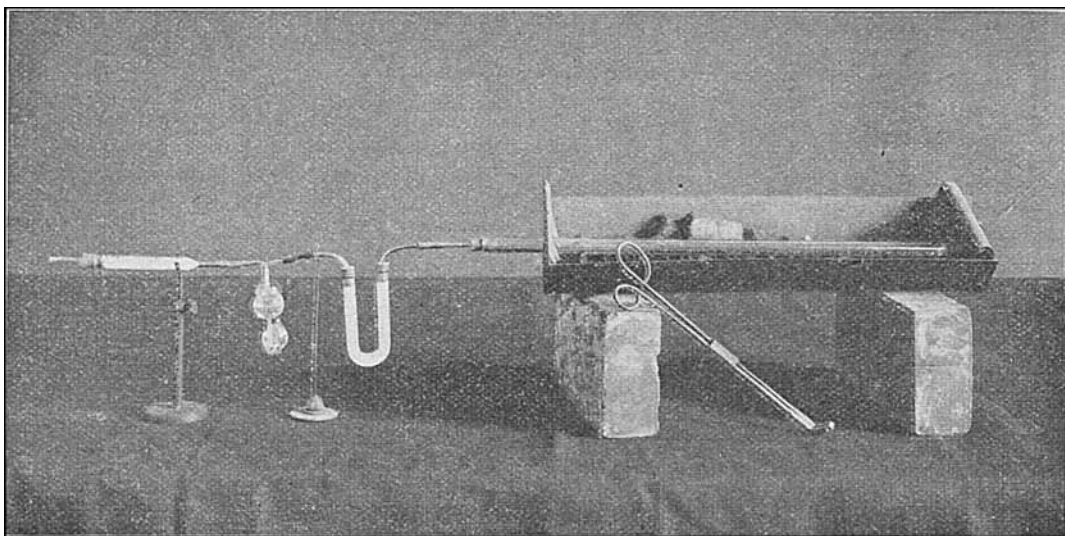


Abb. 1.

nach Originalen, wie sie im South-Kensington Museum zu London, dem Conservatoire des arts et métiers in Paris und in anderen Museen oder Sammlungen vorhanden sind, zum Teile sind es Reproduktionen nach Abbildungen oder Literaturangaben.

Das tiefgehendste Interesse beanspruchen jedoch die historischen Originalapparate aus alter und neuer Zeit. „Es ist“, wie E. Hartmann<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Eugen Hartmann, Rede, gehalten gelegentlich der Stiftung des ersten von Siemens erfundenen elektrischen Telegraphen an das „Deutsche Museum“ zu München durch den Physikalischen Verein zu Frankfurt a. M., am 3./10. 1905.

Schon im Jahre 1823 beschäftigte sich Liebig im Verein mit Gay-Lussac<sup>2)</sup> mit der Verbesserung der Verfahren zur Elementaranalyse von Gay-Lussac, Thénard und Berzelius. Seine Fähigkeiten bewältigten zwar die Schwierigkeiten, die eine Elementaranalyse zu damaliger Zeit erforderte, doch empfand er dieselben ebenso wie den zur Analyse erforderlichen großen Zeitaufwand als Hemmung. Sein Bestreben war daher ständig auf die Verbesserung und Vereinfachung der Methoden gerichtet, besonders seit er sich in Gießen mit aller Macht auf den Ausbau der damals wissenschaftlich noch völlig unent-

<sup>2)</sup> Poggendorffs Annalen 1, 92.

wickelten organischen Chemie warf. Jahrelang beschäftigte er sich damit, bis er die Apparatur so einfach und so sicher gestaltete, daß eine nach seiner Methode ausgeführte Elementaranalyse zu einer leichten Operation für den Chemiker wurde.

In dem am 8. Januar 1831 aus Gießen an Berzelius gerichteten Briefe, dem ersten aus einem sich über den Zeitraum von 1831—1845 erstreckenden Briefwechsel<sup>3)</sup> zwischen beiden, teilt Liebig dem nordischen Meister unter anderem mit: „Ich bin seit drei Monaten mit der Untersuchung der organischen Basen und einiger anderer Körper beschäftigt, sie ist jetzt beendet und wird soeben in Poggendorfs (Liebig schreibt immer Poggendorf) statt Poggendorff) Journal gedruckt“. Und in demselben Briefe heißt es weiter: „Zu meinen Analysen habe ich mich gezwungen gesehen, einen neuen Apparat ausfindig zu machen, welcher erlaubt, daß man nicht, wie es gewöhnlich geschieht, nur einige Dezigrammes, sondern jede möglichst große Quantität der Verbrennung unterwerfen kann. Die Kohlensäure wird in einem eigens konstruierten Gefäße aufgefangen, in welchem die Absorption vollkommen ist, und in welchem man sie unmittelbar und ohne den geringsten Verlust wägen kann“.

In der Abhandlung in Poggendorfs Annalen<sup>4)</sup> sind die Resultate zahlreicher Analysen mit diesem Apparate besprochen, der Apparat selbst aber ist ganz kurz beschrieben. Die gegen die früher gebräuchlichen Apparate erkennbaren Neuerungen beziehen sich nur auf drei Punkte: den Kohlenofen, die bajonettförmige Spitze des Verbrennungsrohres und vor allem, den Kaliapparat. Der kleine Kohlenofen, ein Kasten aus Blech, ist durch quergelegte Blechplatten in einzelne Abteilungen gegliedert. Dadurch können einzelne Teile des Verbrennungsrohres mehr oder weniger mit glühenden Kohlen umgeben, andere Teile dagegen kalt gehalten werden, so daß eine verhältnismäßig empfindliche Temperaturregulierung und eine damit parallel gehende Regulierung der Schnelligkeit der Verbrennung erreicht werden kann. Das Verbrennungsrohr mit einer bajonettförmig ausgezogenen Spitze beseitigt in einfacher Weise einen bis dahin als unvermeidlich angesehenen Fehler. Die Entfernung oder Berücksichtigung des nach Beendigung der Verbrennung im Rohre zurückbleibenden Gasrestes machte nämlich Schwierigkeiten. Durch Abbrechen der Spitze und Durchsaugen von Luft mit dem Munde ist diese Fehlerquelle bei Liebig beseitigt. Die wichtigste Neuerung ist aber zweifellos das „Kalirohr“, später (1837) „Kaliapparat“ genannt. Liebig konstruierte dieses Kohlensäureabsorptionsgefäß, um die bei der Verbrennung entbundene Kohlensäure gravimetrisch bestimmen zu können. In einem vom 14. September 1833 aus Darmstadt datierten

Schreiben<sup>5)</sup> an Berzelius bemerkt er ausdrücklich, daß er hierin der Methode von Berzelius gefolgt sei: „Nachdem ich angefangen habe, mich vorzugsweise mit der organischen Analyse zu beschäftigen, gewann ich sehr bald die Überzeugung, daß nur Ihre Methode, den Kohlenstoff durch das Gewicht der Kohlensäure zu bestimmen, ganz zuverlässige Resultate unter allen Umständen versprach, und mein Bestreben ist nun dahin gerichtet gewesen, dieses Verfahren leichter zugänglich zu machen; auf diese Weise ist mein Apparat entstanden“.

Liebig war sich der Bedeutung seiner Methode vollständig bewußt, doch überschätzte er diese nicht und äußerte sich über seinen Apparat einfach: „An diesem Apparat ist nichts neu als seine Einfachheit und die vollkommene Zuverlässigkeit, welche er gewährt“<sup>6)</sup>. Gegen Berzelius äußert er sich ebenso: „Die organischen Analysen scheinen mir dadurch so bequem und einfach gemacht worden zu seyn, als es die der anorganischen Substanzen mit aller Precision nur seyn kann. Sie werden freylich sagen, daß ein Vater seine Kinder so leicht nicht schilt, und daß ich vielleicht mehr zum Lobe des Apparats sage, als er verdient“<sup>6)</sup>. Er ist nun begierig, das Urteil Berzelius' zu vernehmen: „Ich bin deshalb sehr begierig, Ihre Meinung darüber zu hören, nachdem sie die Beschreibung davon, welche viel zu langweilig für einen Brief sein würde, aus Poggendorfs Journal kennen“<sup>6)</sup>. Berzelius enthielt sich jedoch eines Urteils. Auch als er einen auf Mitscherlichs Veranlassung ihm von Liebig angebotenen und zugesandten Apparat erhielt, begnügt er sich unter Dankversicherung mit den Worten: „Möchte ich vom Apparate einen würdigen Gebrauch machen können“<sup>6)</sup>.

Rasch fand der Verbrennungsapparat, von Gießen aus, in allen Laboratorien Eingang. Der Liebigsche Kaliapparat wurde zum Wahrzeichen des Gießener Laboratoriums. „Die Studenten trugen ihn im verkleinerten Maßstabe als Emblem auf Busennadeln und Knöpfen, und auf Liebigs lithographierten Bildnissen figurierte er als Facsimile“<sup>7)</sup>.

Am 9. Februar 1837 schreibt Liebig an Wöhler<sup>8)</sup>: „Ich bearbeite soeben den Artikel organische Analyse für das Wörterbuch. Ich habe den ursprünglichen Apparat in seiner ganzen Einfachheit beibehalten mit der geringen Modifikation, daß die Ofenluft nicht mehr in das Rohr gelangen kann.“ In diesem Artikel werden die seit 1831 gemachten Erfahrungen gesammelt dargestellt und mit Abänderungen sowie Methoden von anderer Seite in Parallele gesetzt. Liebig verfährt hierbei sehr unglimpflich mit Mitscherlich und Berzelius. Er ist empört darüber, daß Mit-

<sup>5)</sup> Siehe Literaturnachweis <sup>3)</sup> Seite 5.

<sup>6)</sup> Siehe Literaturnachweis <sup>3)</sup> Seite 68; ferner Seite 146.

<sup>7)</sup> Max von Pettenkofer, Rede zum Gedächtnis des Dr. Justus Freiherrn von Liebig, Braunschweig 1874, S. 14.

<sup>8)</sup> A. W. Hofmann, Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhlers Briefwechsel in den Jahren 1829—1873, Braunschweig 1888, 2 Bde., Bd. I, S. 99.

<sup>3)</sup> Justus Carrière, Berzelius und Liebig Ihre Briefe von 1831—1845. 2. Aufl., München 1898, Seite 3.

<sup>4)</sup> Ann. d. Physik und Chemie. Herausgeg. von J. C. Poggendorff, 21, 1 (1831): Über einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper und über die Zusammensetzung einiger organischer Substanzen von Justus Liebig.

schwerlich an Liebig's Methode einige Abänderungen getroffen und nunmehr von seiner eigenen Methode spreche. Den Vorschlag von Berzelius, das Durchsaugen von Luft mit dem Munde durch das Verfahren mittels eines Aspirators zu ersetzen, verwirft er: „Diese Einrichtung ist unbequem, macht unnötige Arbeit und ersetzt nicht entfernt den Willen und die Empfindlichkeit eines menschlichen Organs“<sup>9)</sup>. Hierin hat die Folge Liebig naturgemäß Unrecht gegeben. Statt der Kautschukstopfen, wie sie Berzelius zur Verbindung der Verbrennungsröhre mit dem Chlorealciumrohre gebraucht, nimmt Liebig in heißem Sande getrocknete Korkstöpsel. Verschiedene andere Methoden von Berzelius lehnt Liebig in stark polemischem Tone ab. Berzelius wendet sich in einem Briefe vom 20. Februar 1838<sup>10)</sup> gegen ihn in einem Tone, der hier zum ersten Male eine nicht ungerechtfertigte Verstimmung gegen Liebig erkennen läßt: „Ich komme nun zu einer mir recht unangenehmen Sache. Sie betrifft Ihre treffliche Anleitung zur Analyse organischer Körper. Sie haben darin von dem wenigen, was ich für diese Art Analyse gemacht habe, wenn ich den Gebrauch eines röhrenförmigen Verbrennungsapparates ausnehme, alles verworfen, entweder als unnötig oder fehlerhaft, und Sie sind damit öffentlich aufgetreten, während daß wir in dem freundlichsten Briefwechsel begriffen sind. Sie hätten mir Ihre Zweifel melden können, ich hätte Ihnen darüber Aufklärungen geben können, und Sie haben vorgezogen, mich in die peinliche Lage zu versetzen, mich gegen so einen geschätzten Freund wie Sie öffentlich verteidigen zu müssen. Bester Liebig, ich spreche dies, ohne die geringste Spur von Groll zu hegen, Sie müssen aufhören, chemischer Scharfrichter zu seyn, Sie stehen hoch genug, um gesehen zu werden, ohne zu gebrauchen, andere ringumstehende niederzudrücken, um besser in die Augen fallend zu werden“. Hiermit beginnt die lange Reihe von Verstimmungen und Mißverständnissen zwischen den beiden Meistern, die das Bild der Freundschaft von Liebig und Berzelius bis zum Tode des letzteren in so unerfreulicher Weise trüben sollten.

Dieser Artikel aus dem Handwörterbuch erschien 1837 als besonderer Abdruck<sup>10)</sup>. Eine zweite Auflage<sup>10)</sup> wurde 1853 in Gemeinschaft mit A. W. Hofmann und Streckere in Kristiania herausgegeben. Schon 1838 erschien eine französische Ausgabe<sup>11)</sup> in Paris, eine englische besorgte A. W. Hofmann.

Zum Schlusse muß darauf hingewiesen werden, daß die Zusammenstellung des Apparates, wie ihn die Abb. zeigt, in einem Punkte unrichtig ist. Das

Chlorealciumrohr darf nicht durch ein Kautschukröhrchen mit einem in das Verbrennungsrohr eingesetzten Glasröhrchen verbunden sein, sondern muß direkt in den Dichtungsstopfen des Verbrennungsrohres eingeschoben sein, da ja möglicherweise ein Wasserverlust zu befürchten wäre. Jedenfalls hat Liebig das Chlorealciumrohr unmittelbar an das Verbrennungsrohr angeschlossen.

## 2. Der „Weigelsche“ Kühlapparat.

Dieser aus Liebig's Nachlaß stammende Apparat — es sind zwei fast gleiche Exemplare vorhanden — ist ebenfalls vom Chem. Laboratorium des Kgl. Bayer. Staates dem Museum überlassen worden. Wie aus der Abb. 2 zu ersehen, ist dieser Kühler auf dem am Fuße des Statives angebrachten Täfelchen als Weigel'scher bezeichnet, ferner als Erfindungsjahr 1773 angegeben. Diese Angaben sind, wie aus nachfolgender Gegenüberstellung der hier in Frage kommenden Apparate hervorgeht, unzutreffend.

Christian Ehrenfried Weigel beschreibt seine Kühlvorrichtung in seiner zu Göttingen am 27. März 1771 verteidigten und ebendort erschienenen Doktordissertation<sup>12)</sup>. Die von Weigel selbst angefertigte Zeichnung<sup>13)</sup> dieses Kühlers zeigt uns am unteren Ende des Kühlmantels ein Trichterrohr zur Aufnahme des Kühlwassers aus dem Wasserzuleitungsrohre; das obere Ende des Kühlmantels ist offen, so daß das Kühlwasser frei, ohne Ableitungsrohr abfließt. Im zweiten Teile seiner „Observationes chemicae et mineralogicae“ beschreibt Weigel eine Kühlvorrichtung mit gläsernem Kühlrohr<sup>14)</sup> und einen zum Halten derselben dienenden Gabelhalter (sustentaculum).

J. Fr. August Goettling, Prof. extraord. der Chemie, Pharmazie und Technologie in Jena, empfahl in seinem Taschenbuche von 1794<sup>15)</sup> den Weigelschen Kühlapparat; die beigegebene Abbildung weist jedoch eine vorteilhafte Verbesserung auf. Anstatt das Kühlwasser am oberen Ende frei abfließen zu lassen, ist bei der Goettling'schen Anordnung ein Verschlussblech, wie am unteren Ende des Kühlmantels angelötet und zum Abflusse des erwärmten Wassers eine kleine Abflussschleife an diesem Verschlussbleche angebracht.

Justus Liebig empfiehlt in seinem Handbuche der Chemie<sup>16)</sup> ebenso den Goettling-

<sup>12)</sup> Observationes chemicae et mineralogicae quas inelyti ordinis medijs consensu in Academia Georgia Augusto pro grado Doctoris legitime impetrando publice defendet auctor Christianus Ehrenfried Weigel, Sundensis Pomeranus, Goettingae 1771.

<sup>13)</sup> Facsimilien dieser Zeichnung siehe: Berl. Berichte 29, 60 (1896); Chem.-Ztg. (Cöthen) 32, 4, Abb. 2 (1908).

<sup>14)</sup> Observationes etc. (s. Literaturnachweis <sup>12)</sup>) Pars secunda, Gryphiae 1773, S. 41 u. 42.

Die beiden Teile der Observationes wurden von Johann Theodor Pyl, approb. prakt. Arzt in Berlin, übersetzt und 1779 in Breslau herausgegeben.

<sup>15)</sup> Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker auf das Jahr 1794. Fünfzehntes Jahr. Weimar. S. 129.

<sup>16)</sup> Justus Liebig, Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf Pharmazie 1, 173 u. 175 (1843).

<sup>9)</sup> Justus Liebig und J. C. Poggendorff, Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. Braunschweig, Bd. 1 (1837), S. 369.

<sup>10)</sup> Justus Liebig, Anleitung zur Analyse organischer Körper. Braunschweig 1837, 2. Aufl. ebenda 1853.

<sup>11)</sup> Manuel pour l'analyse des substances organiques par J. Liebig, traduit par A. J. L. Jourdan suivi de lexamen critique des procédés et des résultats de l'analyse des corps organisés par F. V. Raspail.

schen Kühlapparat und beschreibt dann einen Apparat zu Destillationen, wo die Dichtung der beiden Röhren gegeneinander, der inneren Destillationsröhre und der äußeren Kühlröhre, durch Korkstöpsel bewerkstelligt ist. Jedoch ist am unteren Ende der Kühlröhre, zum Eintritt des Kühlwassers, noch immer ein, wenn schon engeres, Trichterrohr eingelötet.

Betrachten wir nunmehr den hier abgebildeten Kühlapparat (Abb. 2), so fällt uns gleich auf, daß im Gegensatz zu den beschriebenen Konstruktionen, an Stelle des Trichterrohres, ein enges Zuleitungsrohr am unteren Ende in den Kühlmantel eingelötet ist. Die Zuleitung des Kühlwassers erfolgt hier durch

richtungen konstruiert haben. Der eine von diesen, ein seine Anonymität wahrender „französischer Chemist“<sup>18)</sup>, hatte schon 1770 die Idee zur Ausführung eines Gegenstromprinzipdestillationsapparates, jedoch erst 1773 im Auftrage des damaligen Marineministers M. de Boynes in Paris einen solchen in großem Maßstabe ausgeführt. In der Abhandlung<sup>19)</sup>, worin dieser Apparat beschrieben wurde, ist weder in der ersten Auflage von 1778, noch in der zweiten von 1781 Weigels Erwähnung getan. Jedenfalls erscheint seine Angabe in der Vorrede: „La première idée de la Machine distillatoire, dont il sera question dans cet Ecrit, remonte à l'année 1770“ glaubwürdig. Der andere,

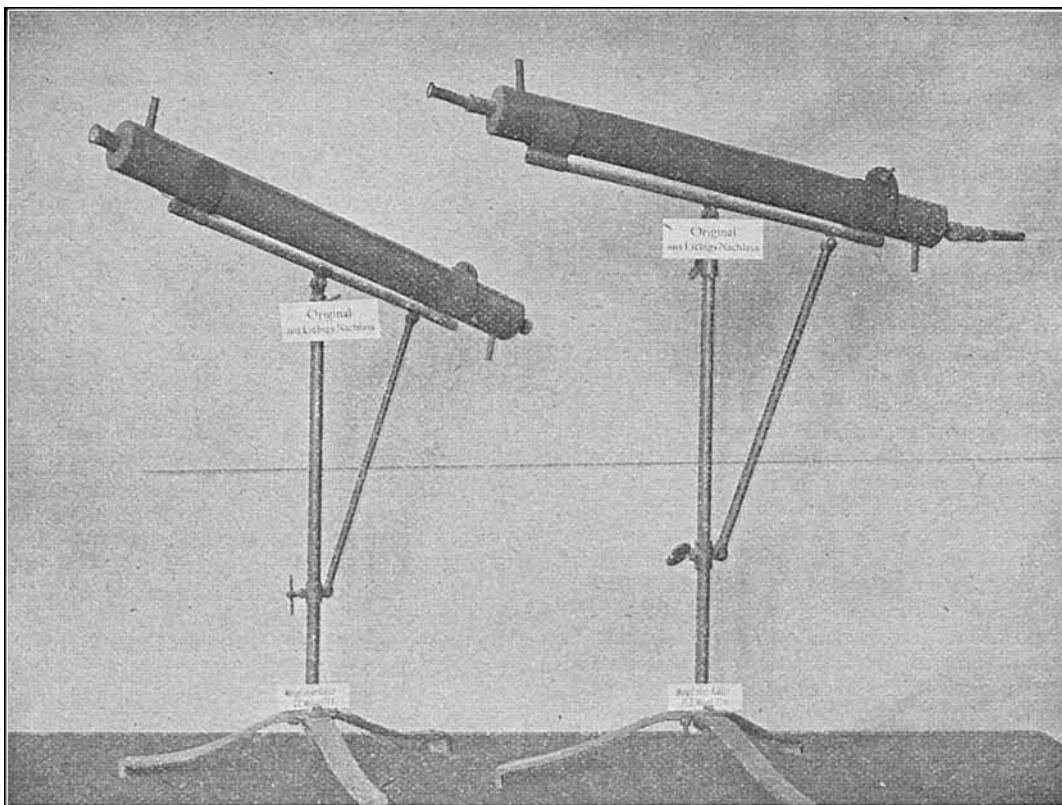


Abb. 2.

einen Schlauch, der das Kühlwasser aus dem Wasserbehälter in den Kühlmantel leitet.

Auf Grund dieser vergleichenden Übersicht wäre der hier besprochene Kühler als ein Weigel-Goettling-Liebig'scher Kühlapparat zu bezeichnen.

Georg W. A. Kahlbaum<sup>13)</sup> wies darauf hin, daß die Bezeichnung des Gegenstromkühlers als „Liebig'scher“ unrichtig sei, da Christian Ehrenfried Weigel schon 1771 eine auf diesem Prinzip beruhende Kühlvorrichtung veröffentlicht habe. Neuere Quellenstudien des Verfassers erweisen<sup>17)</sup> nunmehr, daß noch zwei andere Erfinder auf dem Gegenstromprinzip beruhende Kühlvor-

richtungen konstruiert haben. Der eine von diesen, ein seine Anonymität wahrender „französischer Chemist“<sup>18)</sup>, hatte schon 1770 die Idee zur Ausführung eines Gegenstromprinzipdestillationsapparates, jedoch erst 1773 im Auftrage des damaligen Marineministers M. de Boynes in Paris einen solchen in großem Maßstabe ausgeführt. In der Abhandlung<sup>19)</sup>, worin dieser Apparat beschrieben wurde, ist weder in der ersten Auflage von 1778, noch in der zweiten von 1781 Weigels Erwähnung getan. Jedenfalls erscheint seine Angabe in der Vorrede: „La première idée de la Machine distillatoire, dont il sera question dans cet Ecrit, remonte à l'année 1770“ glaubwürdig. Der andere,

<sup>18)</sup> Lorenz von Crell, Chemische Ann. 1, 373 (1792), Fußnote.

<sup>19)</sup> Nouvelle Construction D'Alambic Pour Faire Toute Sorte De Destillation En Grand, Avec Le Plus D'Economie Dans L'Operation Et Le Plus D'Avantage Dans Le Resultat, En Deux Parties 1781.

<sup>20)</sup> Kongl. Vetenskaps Academiens Nya Handlingar Tom 12 Foer Ar 1791, Stockholm. S. 193: Beskrifning pa en forbattrad Afkylnings-Anstalt vid Branvins-Branneries. Siehe Übersetzung von A. G. Kästner und H. Fr. Linck, Leipzig 1792, 178; ferner Auszug von Crell in Literaturnachweis<sup>18)</sup>.

<sup>17)</sup> Max Speter, Geschichte der Entstehung des „Liebig'schen“ Kühlapparates; Chem.-Ztg. 1908, 3.

erst nach Veröffentlichung derselben Kenntnis von den Konstruktionen der beiden anderen Erfinder erhalten. Bei dem damaligen Zustande des Publikationswesens darf es uns nicht weiter wundern, daß die einzelnen Erfinder von den Konstruktionen der anderen nicht oder nur verspätet Kenntnis erhielten.

### 3. Das Bunsen-Roscoesche Chlorknallgasphotometer.

Robert Bunsen hatte mit Hilfe seiner Kohlenzinkkette den von Davy entdeckten elektrischen Lichtbogen der dauernden Beobachtung zugänglich gemacht und, unter anderen Metallen, auch das Magnesium elektrolytisch abzuscheiden vermocht, bei dem er die blendende Lichtentwicklung beim Verbrennen neben der starken photochemischen Wirksamkeit entdeckte. Diese Lichterscheinungen ließen in ihm den Plan reifen, die chemische Wirksamkeit des Lichtes zum Gegenstande wissenschaftlicher Messungen zu machen. Im Vereine mit seinem Schüler, dem Engländer Henry Roscoe, mit dem ihn bis zu seinem 1899 erfolgten Tode herzliche und ungetrübte Beziehungen verbinden sollten, machte er sich zunächst an die Lösung der Aufgabe, ein geeignetes und durchaus zuverlässiges Meßhilfsmittel zu schaffen. Er knüpfte hierbei an die von Gay-Lussac und Thénard bereits 1809 entdeckte Tatsache an, daß ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff, das sogen. Chlorknallgas, sich bei Belichtung zu Salzsäure vereinigt, und an das auf diesem Prinzip beruhende aktinometrische Instrument, das Tithonometron von Draper an. Bunsen und Roscoe zeigten<sup>21)</sup> in ihrer zweiten photochemischen Abhandlung über „Maßbestimmung der chemischen Wirkung des Lichtes“, die am 20. November 1856 vor der Royal Society in London gelesen wurde, zunächst, daß die Empfindlichkeit des Chlorknallgases gegen Licht sich äußerst abhängig von der Zusammensetzung desselben erweist. In einer „zeitraubenden und an Schwierigkeiten überreichen Vorarbeit“ stellten sie fest, daß durch mehrstündige Elektrolyse reiner Salzsäure von 1,148 spez. Gew. zwischen Kohlenelektroden, ein konstant zusammengesetztes Gas aus gleichen Volumenteilen Cl und H resultiere.

Mit diesem reinen Chlorknallgas stellten sie nun die Versuche an. Sie leiteten durch den eigentlichen aktinometrischen Apparat das Gasgemisch 3–6 Tage lang hindurch. Die ganze Anordnung läßt uns die Abb. 3 erkennen. Links ist das Gefäß für elektrolytische Gasentwicklung, etwa in der Mitte das Isolationsgefäß, das in seinem unteren, geschwärzten Teile Wasser enthält und durch einen Schliff mit dem Skalenrohr, weiter rechts, in Verbindung steht. An seinem rechten Ende trägt das Skalenrohr ein kleines, mit Wasser gefülltes Gefäß. Wenn alle Flüssigkeit dieses Apparates sich mit dem durchgeleiteten Chlorknallgas gesättigt hat, wird der Hahn vor dem Isolationsgefäß geschlossen. Läßt man nun einen Lichtstrahl auf das im Isolationsgefäß befindliche Gasgemisch fallen, so wird HCl gebildet, das vom Wasser des Gefäßes absorbiert

wird. Dementsprechend bewegt sich ein Wasserfaden im Skalenrohr von rechts nach links, welcher die Menge des gebildeten Wassers und damit die Lichtmenge zu messen gestattet.

Bunsen und Roscoe gelang es, mit diesem Apparate u. a. zwei Erscheinungen zu konstatieren, die photochemische Induktion und die photochemische Extinktion. Die erstere äußert sich darin, daß die Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas nicht gleich in ihrer vollen Stärke einsetzt, sondern mit der Dauer der Einwirkung erst bis zum Maximum gelangt. Die Extinktion ist eine Folge der Arbeit bei der photochemischen Verbindung, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet.

Die ferneren Untersuchungen mit diesem Chlorknallgasphotometer zu verfolgen, würde zu weit führen. Es erübrigt nur, die vielfach zitierten

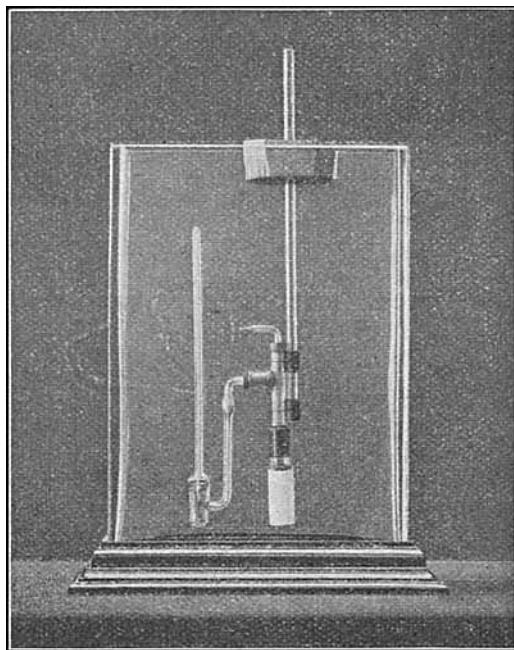


Abb. 3.

Worte W. Ostwalds über die photochemischen Abhandlungen Bunsens und Roscoes, die er vor etwa 18 Jahren gesprochen, in Erinnerung zurückzurufen: „Eine gleiche Summe von chemischer, physikalischer und rechnerischer Geschicklichkeit, von Scharfsinn im Ersinnen der Versuche und von Geduld und Ausdauer in ihrer Durchführung, von eingehendster Sorgfalt an jeder kleinsten Erscheinung und ausgiebigstem Weitblick den größten meteorologisch-kosmischen Verhältnissen gegenüber findet sich in keiner anderen wissenschaftlichen Arbeit auf diesem Gebiete wieder“<sup>22)</sup>.

### 4. Der Hittorfsche Apparat zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Den vom Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hittorf in Münster selbst dem Museum gestifteten Apparat

<sup>21)</sup> Bunsen u. Roscoe, Poggendorffs Ann. 10, 43–88 (1857); Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 34, S. 23.

<sup>22)</sup> W. Ostwald, R. W. Bunsen, Leipzig 1905, S. 19.

stellt die Abb. 4 dar. Er unterscheidet sich von dem in der Abhandlung<sup>23)</sup> Hittorfs veröffentlichten nur durch die Anordnung der Stromzuführungen, indem bei letzterem diese

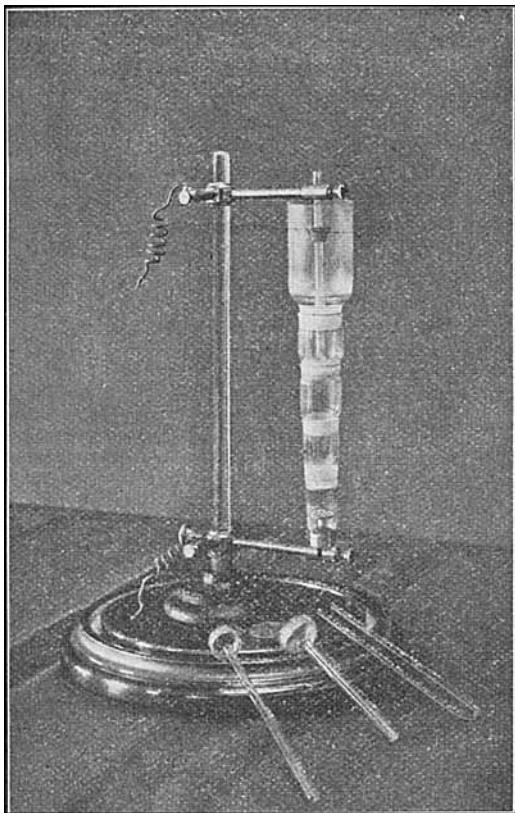


Abb. 4.

durch den Boden des Statives geführt sind. Die Stativstange ist bei dem Apparate des Museums

gen des Hittorfschen Apparates verknüpften geschichtlichen Momente derart ausführlich und übersichtlich erörtert, daß von einer Schilderung der geschichtlichen Zusammenhänge hier abgesehen werden kann.

##### 5. Das Pfeffersche Osmometer.

Mit pflanzenphysiologischen Arbeiten beschäftigt, beobachtete Wilhelm Pfeffer, damals Professor der Botanik zu Bonn, daß durch Einwirkung von reinem Wasser gelegentlich an Pflanzenzellen auffallend hohe hydrostatische Druckkräfte entstehen. Dies führte ihn dazu, sich mit der Frage im allgemeinen zu beschäftigen, „welche osmotische Druckkraft gelöste Körper erzeugen, speziell die sogen. Krystalloide, wenn sie nicht diosmieren?“ Nach Muster der Pflanzenzelle konstruierte er sich auf Basis des Prinzips der Niederschlagsmembrane, das zuerst Moritz Traube angegeben hatte, einen Apparat, der es ihm gestattete, die ersten Messungen auf diesem Gebiete zu erzielen.

Untenstehende Abb. 5 ist fast genau so, wie die in den „Osmotischen Untersuchungen“<sup>25)</sup> Pfeffers abgedruckte Darstellung des Apparates. Dem Apparate sind noch außerdem zwei Zellen beigegeben. Diese drei Zellen dienen Pfeffer zu den osmotischen Versuchen, die 1877 veröffentlicht wurden<sup>25)</sup>. Nach Beendigung der Versuche wurden die Zellen ausgewaschen und getrocknet. Die eine derselben ist aufgeschnitten und zeigt die aufgelagerte Ferrocyanokupfermembran. An der zweiten Zelle befindet sich noch das eingekittete gläserne T-Stück, in das in dem mittleren Zweigrohr das Manometer, oben aber ein gebogenes Glasröhrchen eingesetzt ist. Letzteres ist in eine Kapillare ausgezogen, durch deren Abschmelzen der Abschluß der gefüllten Zelle hergestellt wird. Endlich die in der Abbildung sichtbare Zelle; diese ergab mit 4%iger Rohrzuckerlösung einen osmotischen Druck von 208 cm Quecksilberhöhe.

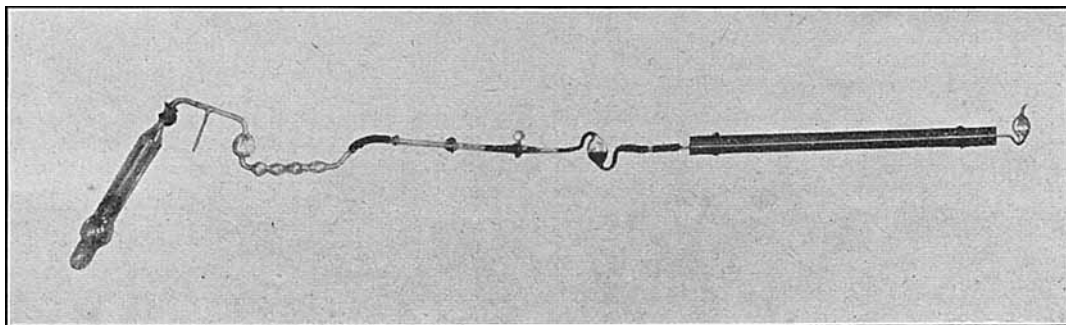


Abb. 5.

aus Glas hergestellt. Der Apparat dient zur Untersuchung von Salzen aller Art.

Ostwald hat in seinen leicht zugänglichen größeren Lehrbüchern<sup>24)</sup> die mit den Untersuchun-

<sup>23)</sup> W. Hittorf, Poggendorffs Ann. 98, 1856. Siehe auch Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 21, S. 43.

<sup>24)</sup> W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Ge-

Pfeffer<sup>25)</sup> ließ „in den physikalischen Untersuchungen den Faden gelegentlich gerade da fallen, wo der Physiker von seinem Standpunkte aus die

schichte und Lehre, Leipzig 1896, 832 ff., Fig. S. 843; Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2,1, Leipzig 1893, 598, Fig. 27.

<sup>25)</sup> W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877, S. 22.



interessantesten Angriffspunkte erst gefunden haben würde“. In Bonn versuchte er, seinen physikalischen Kollegen R. Clausius für diese Erscheinungen zu interessieren, fand aber zunächst keinen Glauben, auch als Clausius bei Anstellung dieser Versuche zugegen war, hatte dieser nichts als ein schweigendes Kopfschütteln für die Sache übrig. Clausius hatte noch später, als er sich günstiger äußerte, für diese Erscheinungen kein tieferes Interesse. In Tübingen, wo Pfeffer 1878 ord. Professor wurde, vermochte er Lothar Meyer ebensowenig zu bewegen, sich mit diesen Erscheinungen zu befassen. Erst durch van't Hoff wurden diese Beobachtungen in fruchtbarer Weise für die physikalische Chemie verwertet. Auf einem gemeinsamen Spaziergange mit dem Botaniker Hugo de Vries wurde van't Hoff von diesem auf die Beobachtungen Pfeffers aufmerksam gemacht. van't Hoff, der

zeigt die einfache Vorrichtung, den dünnen Kohlenstab, als Widerstand zwischen zwei dicken, verschiebbaren Kohlenstäben eingesetzt. Der Ofen, der eine Temperatur bis  $3500^{\circ}$  erreichen läßt, ist überall da anwendbar, wo Beschickung und Produkte mit Kohlenstoff in Berührung kommen dürfen.

Versuche von Borchers, die von 1887 bis 1891 ausgeführt wurden, erwiesen, daß alle bis dahin für unreduzierbar gehaltenen Oxyde, u. a.  $\text{SiO}_2$ , durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reduzierbar sind, wenn auch wegen Carbidbildung nicht immer die reinen Metalle erhalten werden.

6b. Der Borcherssche Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium in größerem Maßstabe.

Im Vereine mit seinem damaligen Schüler Lorenz Stockem, stellte Borchers<sup>28)</sup> im Laboratorium der Aachener Hochschule Versuche

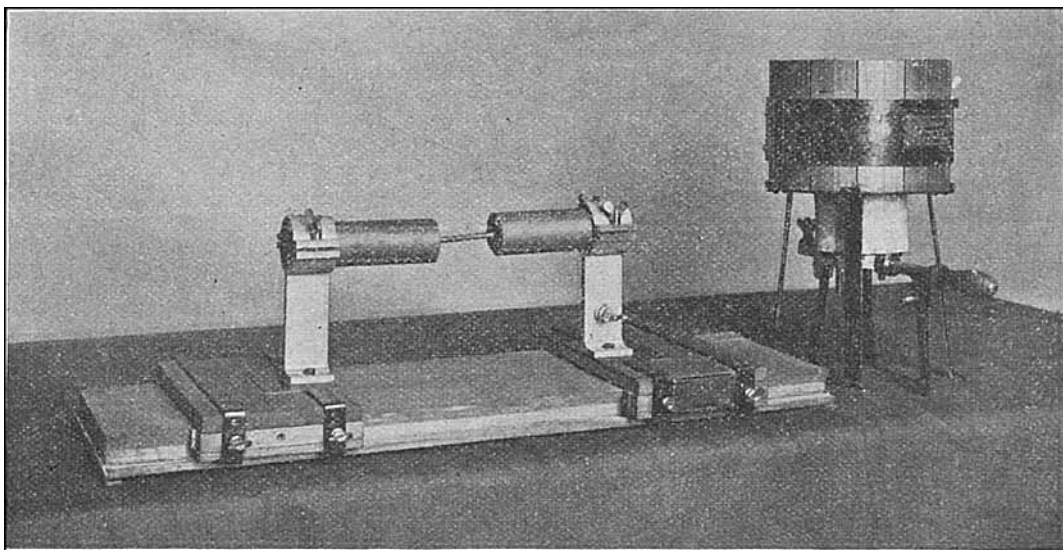


Abb. 6a.

Abb. 6b.

schon früher Anzeichen und Tatsachen dafür gefunden hatte, daß zwischen Gasen und verd. Lösungen Analogien herrschen müßten, hatte nun plötzlich eine Bestätigung seiner Ansichten durch diese den Physikern ganz unverständlichen Erscheinungen gefunden<sup>26)</sup>.

#### 6a. Derelektrische Widerstandsofen von W. Borchers.

Schon im Jahre 1891 veröffentlichte<sup>27)</sup> Wilhelm Borchers, damals an der Bergakademie Clausthal, Beschreibung und Skizze eines Versuchsofens, der ausschließlich nach dem Principe arbeitete, daß die zu erhaltende Substanz in Berührung mit einem elektrisch erhitzten Widerstand, in diesem Falle Kohle, war. Die Abbildung desselben

an zur Gewinnung der Erdalkalimetalle auf elektrolytischem Wege, mittels des in Abb. 6b dargestellten Apparates.

Die Elektrolyse ließ sich mit dem vorliegenden Apparate bei 120–140 Amp. Stromstärke und durchschnittlich 12 Volt Spannung durchführen. Das Calcium schied sich in der Kathodenumgebung als eine weiche, schwammige Masse ab, die bei nahezu 60% Ca, auf den Schnittflächen schon silberweißen Metallglanz zeigte. Wurde der Metallschwamm aber vor dem Herausnehmen aus der Schmelze fest zusammengepreßt, so resultierte ein 90% Ca enthaltendes Produkt, das sich in geschlossenen Eisen- oder Nickelgefäßen leicht zu reinem Ca zusammenschmelzen ließ. Die Temperatur des Bades mußte so niedrig sein, daß ein Schmelzen des Metalls nicht möglich und damit ein Auflösen von Ca-Metall in der Schmelze sowie die Bildung von Calciumchlorür ( $\text{CaCl}$ ) vermieden war.

<sup>26)</sup> Persönliche Mitteilungen Pfeffers an Ostwald; Ostwald, Elektrochemie, Leipzig 1896, S. 1107; Ostwald, Leitlinien der Chemie, Leipzig 1906, S. 101.

<sup>27)</sup> W. Borchers, Elektrometallurgie, Braunschweig 1891, S. 62.

<sup>28)</sup> Z. f. Elektrochem. 8, 757 (1902). W. Borchers u. L. Stockem, Verfahren zur Gewinnung metallischen Calciums.

In der Aufrechterhaltung einer in der Nähe des Schmelzpunktes des Calciums liegenden Temperatur ist die ganze Lösung der Gewinnung des Metalls in größerem Maßstabe gegeben. Alle später ausgearbeiteten Verfahren stützen sich auf diese Tatsache, besonders auch die von den Elektrochemischen Werken-Bitterfeld gefundene Verbesserung, die Kathode in dem Maße, wie sich Ca an ihr abscheidet, aus der Schmelze zu ziehen, so daß das Calcium in Stabform an das Kathodenende anwächst und in dieser Form mit einer Schutzhülle von  $\text{CaCl}_2$  erstarrt.

Nach Beschreibung dieser Apparate müssen noch von den vorhandenen historischen Originalapparaten erwähnt werden: die Vorlesungsapparate von A. W. Hofmann, wie sie in den Berl. Berichten 2, 237 (1869) beschrieben sind, ein Apparat zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte nach R. Bunsen und die Molekulargewichtsbestimmungsapparate von Beckmann.

Anhangsweise seien von Nachbildungen wichtiger historischer Apparate angeführt: Sublimierapparat nach Geber; Apparate zur Untersuchung der Luft nach Scheele; Apparat zum Wägen von Gasen nach Lavoisier; Apparat zur Zerlegung der Luft nach Lavoisier; App. zur Darst. des Sauerstoffs nach Priestley; App. zur Elementaranalyse nach Gay-Lussac; App. zur Elementaranalyse nach Berzelius; teilweise echte Destillationsapparate nach Liebig; Elektrolysierapp. nach Ritter; Voltameter nach Faraday; App. zur Untersuchung der Flamme nach Kekulé.

Eine dauernde Heimstätte wird das „Deutsche Museum“ in seinem groß angelegten Neubau auf der Kohleninsel in München finden. Hoffen wir, daß bei der hierbei erfolgenden Erweiterung der übrigen Gruppen auch die chemische Abteilung, besonders mit Rücksicht auf historische Darstellung, ausreichende Berücksichtigung findet.

## Über die Darstellung kolloider Elemente.

Vortrag, gehalten vor dem Bezirksverein Sachsen und Thüringen des Vereins deutscher Chemiker in Dresden am 15. Dezember 1907

VON A. LOTTERMOSER.

(Eingeg. d. 4./2. 1908.)

M. H.! Da die kolloiden Elemente heute nicht mehr nur ein rein wissenschaftliches, sondern zum Teil auch ein hervorragendes praktisches, in einigen Fällen sogar technisches Interesse besitzen, so dürfte es wohl nicht überflüssig sein, die allgemeinen Prinzipien ihrer Darstellung etwas näher zu betrachten.

Man unterscheidet allgemein zwei Formen der Kolloide, das Sol und das Gel. Man bezeichnet mit Sol eine scheinbare Lösung (Pseudolösung), welche ein heterogenes zweiphasiges Gebilde, gewöhnlich fest-flüssig, mit enorm gesteigerter Oberfläche zwischen den beiden Phasen darstellt. Diese Steige-

rung der Oberflächengröße kann auf zwei Arten zustande kommen, entweder so, daß das Kolloid in einem flüssigen Medium, dem Dispersionsmittel, äußerst fein, ohne Zusammenhang der Teilchen verteilt ist (Suspensionskolloide), oder so, daß sich eine Emulsion des Kolloides im Dispersionsmittel, eine waben- oder zellenartige Struktur, also mit vollkommenem Zusammenhange des Kolloides ergibt (Emulsionskolloide). Die Sole der Elemente gehören ohne Ausnahme der ersten Klasse an. Aus dem Sole entsteht durch Zusammenballung der kleineren Teilchen zu viel größeren Komplexen (bei den Suspensionskolloiden) oder durch Austritt des Dispersionsmittels und Strukturveränderung der Zellen (bei den Emulsionskolloiden) ein auch mikroskopisch sichtbarer, feinpulveriger bzw. flockiger oder gelatinöser Niederschlag, das Gel. Diese meist irreversible, d. h. durch einfache Wiederzuführung des Dispersionsmittels nicht rückgängig zu machende Zustandsänderung der Kolloide erfolgt entweder durch Entziehung des Dispersionsmittels oder, namentlich wenn es sich um Hydrosole handelt, durch Elektrolytwirkung.

Die Sole, im speziellen die Hydrosole, sind nun dadurch charakterisiert, daß das Kolloid meist in elektrischem Gegensatz zu dem Dispersionsmittel steht. Es wird dies dadurch sichtbar bewiesen, daß bei Anlegung einer Potentialdifferenz an das Hydrosol das Kolloid in dem einen oder anderen Sinne sich gegen das Dispersionsmittel vorschiebt. Diejenigen Hydrosole, deren Kolloide eine negative Ladung besitzen, und hierzu gehören die Edelmetallkolloide ohne Ausnahme, sind nun besonders empfindlich gegen Einwirkung von Elektrolyten, deren Kationen aus  $\text{H}^+$ - oder mehrwertigen Metallionen bestehen. Hydrosole mit positivem Ladungssinne dagegen werden durch  $\text{OH}^-$ - und mehrwertige Anionen besonders leicht und energisch ins Gel verwandelt. Man kann ein Maß für die fällende Kraft eines Elektrolyten einem bestimmten Hydrosol gegenüber finden, wenn man nach dem Vorgange von H. Schulze<sup>1)</sup> 10 ccm der zu untersuchenden Salzlösung mit einigen Tropfen des Hydrosols versetzt und die Konzentration der Salzlösung so lange systematisch variiert, bis man zwei Lösungen von solcher Beschaffenheit gefunden hat, daß die eine keine, die andere eben Fällung des Hydrosols hervorruft. Dann liegt der Schwellenwert der Fällungswirkung dieses Elektrolyten gerade bei einem Mittelwerte, und man besitzt eine mit anderen Elektrolyten an demselben Hydrosol auf dieselbe Weise ermittelten Schwellenwerte vergleichbare Größe.

Die Gewinnung von Elementarsolen kann nun auf zwei prinzipiell voneinander verschiedenen Wegen erfolgen: wir können primäre und sekundäre Darstellungsmethoden unterscheiden, d. h. wir können erstens bei der Isolierung der Elemente aus ihren Verbindungen dafür sorgen, daß diese in dem fein verteilten Zustande, also mit der stark ausgebildeten Oberfläche, die den Hydrosolen eigen ist, erhalten werden, oder wir können zweitens sekundär aus dem schon fertig in kompaktem Zustande erhaltenen Elemente durch nachträgliche allmähliche Zerkleinerung der großen Molenkom-

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882) und 27, 320 (1883).