

Beispiele von Diffusionen mit chemischem Umsatz.

Von RAPHAEL ED. LIESEGANG, Frankfurt a. M.

Vortrag in der Chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M.

am 17. Januar 1923.

(Eingeg. am 26./I. 1923.)

Ferrisulfat, mit Wasser überschichtet, gibt nach einigen Tagen im unteren Teil des Reagensglases eine Braunfärbung, welche so allmählich nach oben abnimmt, daß man die Grenze nicht angeben kann. Das ist auch typisch für die Diffusion ohne chemischen Umsatz bei einer Reihe anderer gefärbter Salze. Überschichtet man dagegen Ätznatron mit Lackmuslösung, die durch eine Spur Salzsäure gerötet ist, so beobachtet man einen ganz scharfen Sprung von Blau zu Rot. Die Natronlauge hat hier erst Säure zu beseitigen, ehe sie weiter vordringen kann. Verhindert man durch Arbeiten mit einer Gallerte jedes Fließen vollkommen, so daß ausschließlich Diffusion möglich ist, so kann man bei geeigneter Konzentration von Alkali und Säure die scharfe Grenzlinie für Tage auf fast den gleichen Ort festlegen. In den Organismen sind derartige dynamische Gleichgewichte möglich. Von jeder Seite treffen gleich viel Ionen ein. Man braucht nicht überall nach Membranen zu suchen.

Und wenn Membranen nachweisbar sind, können solche zuweilen auch durch die Diffusionsverhältnisse bedingt sein. Ein Stück Ätznatron werde in eine kolloide Kieselsäurelösung geworfen, welche durch Zusammen gießen von Wasserglas mit überschüssiger Salzsäure entstand. Man beobachtet nach einiger Zeit in einer gewissen Höhe des Reagensglases eine außerordentlich dünne Membran von fester Kieselsäure. Sowohl darunter wie darüber ist die Flüssigkeit leicht beweglich. Das Sol ist nur durch den Salzsäureüberschuß beständig. Durch Neutralisation scheidet sich die Kieselsäure aus. Ein Überschuß von Natronlauge löst die gebildete Membran wieder auf. So steigt diese unter steter Neubildung allmählich immer weiter nach oben.

Die Nichtbeachtung der Diffusion kann den Analytiker zu falschen Schlüssen veranlassen. Levy fand 1894 im osteomalakischen und rachitischen Knochen ein Verhältnis von 9 Teilen Tricalciumphosphat zu 1 Teil Calciumcarbonat. Das ist das gleiche Verhältnis wie im gesunden Knochen. Dabei war aus dem pathologischen Knochen ein Teil der Kalksalze herausgelöst. Behandelte Levy ein Gemisch von pulverförmigem Calciumphosphat und -carbonat z. B. mit wenig Milchsäure, so fand er bei der Analyse des Restes eine Verminderung an Carbonat, das sich vorzugsweise gelöst hatte. Daraus schloß er, daß die bisher landläufige Säuretheorie des Knochenabbaues falsch sein müsse. Man hat sie daraufhin allgemein verlassen, ohne eine andere an ihre Stelle zu setzen. Im Knochen liegen aber die Verhältnisse doch anders als bei dem Pulvergemisch: Verteilt man das Phosphat und Carbonat in einer Gelatinegallerte und läßt eine Säure eindiffundieren, so behält der übrige Rest, noch nicht gelöste Rest von Kalksalzen immer das Verhältnis von 9:1. Denn die Säure kann ja gar nicht an das tieferliegende Carbonat heran, wenn sie nicht das davorliegende Phosphat gelöst hat. Dieser (einzige) Einwand gegen die Säuretheorie des pathologischen Knochenabbaues besteht also nicht zu Recht, weil die Diffusion unberücksichtigt blieb.

Welcher Art die Säure sei, möge hier unerörtert bleiben. Für die Diffusionschemie ist wichtiger, daß lokal, z. B. durch Abbau organischer Verbindungen Phosphorsäure, Milchsäure usw. (ich erinnere an Embdens Laktazidogen) in einer Konzentration entstehen kann, welche wir auf Grund von Bauschanalysen eines größeren Gewebeteils nicht ahnen. Und ein Zweites: Verbreiten sich solche lokalen Säure- oder auch entsprechende Alkalianhäufungen durch Diffusion, so erlangt jeder Punkt der Umgebung nacheinander eine Wasserstoffionenkonzentration, welche das Optimum für eine Fermentwirkung oder der isoelektrische Punkt für ein Zellkolloid usw. sein kann.

Diffusionsvorgänge, wie wir sie hier im kleinen sehen, scheinen im Kupferschiefermeer, dem wir die Mansfelder Erzlagertstätten verdanken, im größten Umfang möglich gewesen zu sein. Und dieses Meer läßt sich, wie es seltenerweise noch keiner der Sediments-theoretiker (Pompeckj, Lang, Schneiderhöhn) versucht hat, im Reagensglas nachahmen: Unten im spezifisch schweren Salzwasser Schwefelwasserstoffentwicklung durch verwesende Organismen und Schwefelbakterien. Darüber verbreitet sich, von Flüssen gebracht, Süßwasser mit so geringem Kupfergehalt, daß er den Fischen nicht schadet. Im Reagensglas möge das ersetzen: Unten eine starke Chlornatriumlösung mit etwas Schwefelnatrium. Darüber eine etwas dünnere reine Chlornatriumlösung. Darüber eine sehr verdünnte Kupfervitriollösung. Nach einiger Zeit ist Kupfer abwärts, Sulfid aufwärts diffundiert. In der Zwischenschicht bildet sich eine schmale Schicht von amorphem Kupfersulfid. Von dieser sinkt von Zeit zu Zeit etwas nieder. Zur Vervollständigung gehört noch etwas Ton dazu, welcher ständig

niedersinkt. Auch hier ist die Grenzzone, da es sich um Diffusionen mit chemischem Umsatz handelt, sehr scharf und kann sich bei passenden Konzentrationsverhältnissen wochenlang fast in gleicher Höhe halten. Das Sulfid kann nicht über diese Grenze gelangen. Verirrt sich im Kupferschiefermeer ein Fisch unter die Diffusionsgrenze, so wird er vergiftet.

Ein technisches Beispiel sei aus der Gerberei geholt, in der ja überhaupt die Diffusion eine große Rolle spielt: Wenn eine violette Chromalaunlösung durch Erwärmen in eine grüne übergeführt ist, so läßt sich bekanntlich nur noch die Hälfte der SO_4 -Ionen z. B. mit Bariumnitrat nachweisen. Die andere Hälfte bildet eine komplexe Chromschwefelsäure. Mischt man eine GelatineLösung unter sonst gleichen Verhältnissen einmal mit violetter, dann mit grüner Chromalaunlösung, so tritt das Erstarren bei letzterer wesentlich langsamer ein (z. B. 10 gegenüber 2½ Minuten). Es war von Interesse, zu wissen, ob auch im fertigen Produkt noch Unterschiede in der Ionisation vorhanden seien. Das mußte sich beim Eindiffundieren von Bariumnitratlösung zeigen, weil sie bei Grün weniger SO_4 -Ionen, also weniger Widerstand im Vordringen finden würde. Diffusionsweg und Trübungsgrad waren jedoch nicht verschieden. Damit steht in Übereinstimmung, daß die Färbung beider Gallerten violett ist.

Auch ein nachträgliches Erhitzen der fertigen Gallerte bedingt keinen Umschlag in Grün mehr. Nimmt man dieses Erhitzen während des Eindiffundierens des Bariumsalzes vor, so wird die Trübung dort, wo gerade Bariumsulfat entsteht, erheblich stärker. Bringt man die Präparate wieder ins Kalte, so setzt sich die Trübung in der ursprünglichen Dichtigkeit weiter fort. Vorher gebildetes Bariumsulfat bleibt beim nachträglichen Erwärmen unverändert. F. Hahn¹⁾ hat auf den Einfluß der Wärme, auf die Produkte der unvollständigen Dissoziation hingewiesen, welche bei derartigen Umsetzungen entstehen können. Vielleicht besteht eine Beziehung zu jenen Dichteschwankungen. Daß Licht einen Einfluß auf andere Niederschläge (z. B. von Silberchromat) haben kann, die in Gallerten entstehen, hat kürzlich E. Hatschek²⁾ nachgewiesen.

Während ein Unterschied zwischen den Gallerten nicht vorhanden ist, welche durch Mischung von gelöster Gelatine mit violetter oder grünem Chromalaun entstanden, kann ein solcher auftreten, wenn man die Chromalaunlösungen in eine Gelatinegallerte eindiffundieren läßt, also bei einem Verfahren, welches dem in der Gerberei benutzten ähnlicher ist. Zunächst ist die Gallerte violett oder grünlich gefärbt, je nach dem benutzten Chromalaun. Die Diffusionsgrenze ist bei Violett scharf begrenzt, als ob die Reaktion eine chemische wäre. Bei Grün verläuft sie dagegen so allmählich, daß man die Grenze nicht bestimmen kann. Die Färbung ist bei Violett weiter vorgedrungen als bei Grün. Ein kürzerer Diffusionsweg wäre bei Grün verständlich, weil das komplexe Molekül größer ist. Setzt man einen Indikator zur Gelatinegallerte, so sieht man, daß bei Grün die freie Schwefelsäure vor dem Chrom vorausdiffundiert. Erwärmt man die beiden Präparate, so erweist sich bei Violett alles Gefärbte als vollkommen gegerbt. Bei Grün ist es dagegen nur eine sehr viel kürzere Strecke. Die Gerbewirkung ist also sehr viel schlechter, obgleich das von einigen Gerbstoffchemikern bestritten worden ist.

Verwendet man bei solchen Diffusionsversuchen einen Zusatz von 10% Soda zum Chromalaun, wie das in der Praxis des Einbadverfahrens üblich ist, so ist der Diffusionsweg erheblich abgekürzt; z. B. bei einem dreiwöchigen Versuch 28 mm statt 34 mm bei Violett. Die Gerbung ist hierbei verstärkt, wie dies mit den Erfahrungen des Gerber in Übereinstimmung steht. [A. 30.]

Vorlesungsversuche.

Von HEINRICH BILTZ.

(Eingeg. 2./2. 1923.)

Im folgenden sind einige Vorlesungsversuche beschrieben, die sich in meinen Vorlesungen — mit Ausnahme des erst neueren Adsorptionsversuches — seit zehn Jahren, zum Teil auch länger bewährt haben. Bei ihrer Ausarbeitung wurde auf leichte und sichere Reproduzierbarkeit, nach Möglichkeit geringe Mittel und auf Übersichtlichkeit in der Anordnung Wert gelegt, so daß das, was gezeigt werden soll, schlagend hervortritt. Einige von ihnen werden auch für Schulen von Interesse sein.

Es ist leicht möglich, daß die betreffenden Erscheinungen auch anderswo in gleicher oder ähnlicher Weise vorgeführt werden; da mir Mitteilung darüber nicht bekannt ist, dürfte die vorliegende Beschreibung nicht überflüssig sein.

¹⁾ F. Hahn, Ztschr. f. angew. Chemie 35, 581 [1922].

²⁾ E. Hatschek, Proc. Roy. Soc. A. 99, 496 [1921].

Für Hilfe bei der Ausarbeitung und Erprobung danke ich meinen Vorlesungsassistenten Herrn Dr. H. Stoltzenberg, Herrn Dr. Fr. Max und Herrn Dr. A. Beck.

Verbrennungsprodukte einer Kerze.

Daß die Verbrennungsprodukte eines Stückes Kerze schwerer als dieses sind, wird durch den bekannten Versuch von V. Meyer¹⁾ gezeigt. Es erschien uns zweckmäßig, vor Anstellung dieses Versuches die stoffliche Natur der Verbrennungsprodukte durch einen Vorversuch nachzuweisen.

Dazu dient ein U-Rohr von 20 cm Schenkellänge, dessen zwei Schenkel — der eine von 2 cm, der andere von 1½ cm Durchmesser — dicht nebeneinander liegen. Der engere Schenkel ist durch eine Waschflasche, die als Blasenähler dient, mit der Wasserstrahlpumpe,

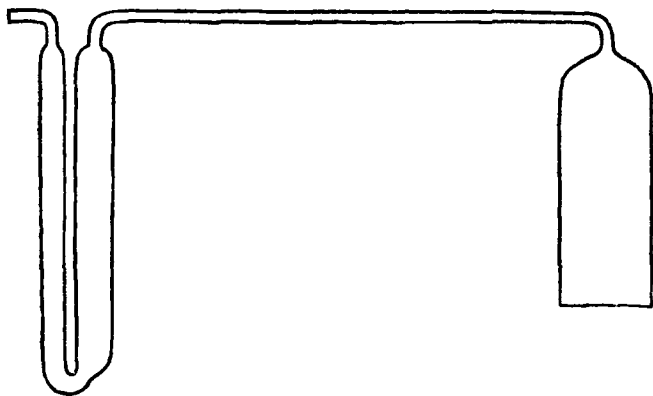


Fig. 1.

der andere durch ein angeschmolzenes, etwa 30 cm langes, horizontales Glasrohr mit einem senkrechten, unten offenen Glasmantel von 4½ cm Durchmesser und 15 cm Länge verbunden; unter diesem Glasmantel brennt eine kleine Kerze. Ihre Verbrennungsprodukte werden in den Mantel hineingesogen und verdichten sich im U-Rohre, das durch flüssige Luft gekühlt ist. Schon nach fünf Minuten hat sich eine genügende Menge angesammelt und kann durch Heben des U-Rohres und Abwischen seiner Außenwandung sichtbar gemacht werden.

Zum weiteren Studium der Verbrennungsprodukte wird der weite Einsaugmantel aus der flüssigen Luft genommen, alsbald mit einem Stopfen verschlossen, und an das U-Rohr ein Stück Gasentbindungsrohr angesetzt. Mit ihm werden die beim Verdunsten entstehenden Gase unter Wasserverdrängung in einen Zylinder von etwa 10 cm Länge und 4 cm Durchmesser geleitet. Im U-Rohre bleibt etwas Wasser zurück. Das Gas im Zylinderchen wird mit Barytwasser geschüttelt und dadurch als dasselbe Gas erwiesen, das beim Verbrennen von Kohle entsteht.

Umwandlungspunkt.

Bei Besprechung der Allotropie ist ein besser in die Augen fallendes Beispiel von Enantiotropie, als es der Schwefel bietet, erwünscht. Wohl kann man klare Kristalle von rhombischem Schwefel im Totuolkocher einige Stunden erhitzen und zeigen, daß sie dabei matt geworden sind; ebenso wie monokliner Schwefel bei Zimmertemperatur über Nacht seinen Glanz verliert und hell wird. Aber beide Umwandlungen erfolgen langsam und sind wenig auffällig. Sehr auffällig ist aber die Umwandlung des hochroten Cupromercurijodids Cu_2HgJ_4 ²⁾ in seine schwarze Form, die bei etwa 71° erfolgt.

Zur Vorweisung dient ein weites Vorlesungsprobierglas, das innen mit einem Brei aus Cupromercurijodid und Tischleim ausgestrichen ist, so daß nach dem Trocknen eine dünne, rote Innenschicht vorhanden ist. Die Umwandlung in die schwarze Form erfolgt in kaum einer halben Minute, wenn das Glas in ein Becherglas mit Wasser von 80°

getaucht wird, und geht etwa ebenso schnell wieder zurück, wenn es wieder aus dem warmen Wasser genommen wird. Der Versuch ist schlagend und kann beliebig oft wiederholt werden.

Thermische Dissoziation von Ammoniumchlorid³⁾.

Die Spaltung in Ammoniak und Chlorwasserstoff, die Ammoniumchlorid beim Vergasen erfährt, wird gewöhnlich in der Thanschen Anordnung⁴⁾, aber mit einem Asbestdiaphragma, wie es zuerst Pebal⁵⁾ anwandte, gezeigt. Einfacher und weit klarer und für Vorlesungszwecke besonders geeignet wird die Versuchsanordnung, wenn man die komplizierende Zuleitung von indifferentem Gase und die Unterbringung der Lackmuspapierstreifen in besonderen Röhrchen unterläßt, und einfach ein Stück Verbrennungsrohr von etwa 30 cm Länge verwendet, das in der Mitte das Diaphragma und auf dessen einer Seite etwas Ammoniumchlorid enthält. In die offenen Enden des Rohres werden zwei schwach befeuchtete Streifen Lackmuspapier gesteckt, und zwar blaues in das dem Ammoniumchlorid nahe Ende, rotes in das andere. Als Diaphragma kann zur Not ein lockerer Pfropf aus losem Asbest verwendet werden; der Farbumschlag in blau erfolgt beim Erhitzen von Diaphragma und Ammoniumchlorid mit einem Breitbrenner bald; aber es dauert meist ziemlich lange, bis sich das blaue Lackmuspapier rötet, weil der erhitzte Asbest Chlorwasserstoff bindet. Viel besser als Asbest wird ein lockerer Bausch von Quarzwolle genommen; etwa 3 g genügen. Wird jetzt das Diaphragma und das Ammoniumchlorid erhitzt, so erfolgt der Farbumschlag der Lackmuspapiere schnell und gleichzeitig auf beiden Seiten.

Verwendung des Elektrothermometers.

Zur Vorführung thermischer Gesetzmäßigkeiten eignet sich in größeren Vorlesungen nur das in physikalischen und anorganisch-chemischen Hörsälen allgemein übliche thermoelektrische Pyrometer mit Spiegelgalvanometer. Die großen Quecksilber-Vorlesungsthermometer sind ein sehr unbequemer Notbehelf. Auch ein Thermometer ohne Glasrohrhülle, dessen Kapillare nebst Skala mit dem Projektionsapparate auf dem Schirme abgebildet wurde, befriedigte nicht.

Natürlich ist keine Präzisionsvorrichtung erforderlich. Wenn ein geeignetes Spiegelgalvanometer vorhanden ist, kann das Übrige leicht beschafft werden. Hier stand ein Spiegelgalvanometer von E. Ducretet und L. Lejeune, Paris, zur Verfügung mit einem Widerstande von 222 Ohm; 1 Volt über 1 Megaohm erzeugt auf 1 m entfernter Skala 2,9 mm Ausschlag. Dies Instrument steht, wie die Fig. 2 zeigt, auf einem Brette 25×100 cm, das auf den Vorlesungstisch gestellt wird. Nahe dem anderen Ende des Brettes ist auf ihm ein Eisenblechzylinder 7×26 cm befestigt, in dem eine Nernstlampe oder Fadenlampe der Auerwerke angebracht ist. Ihr Licht fällt durch einen Spalt etwas

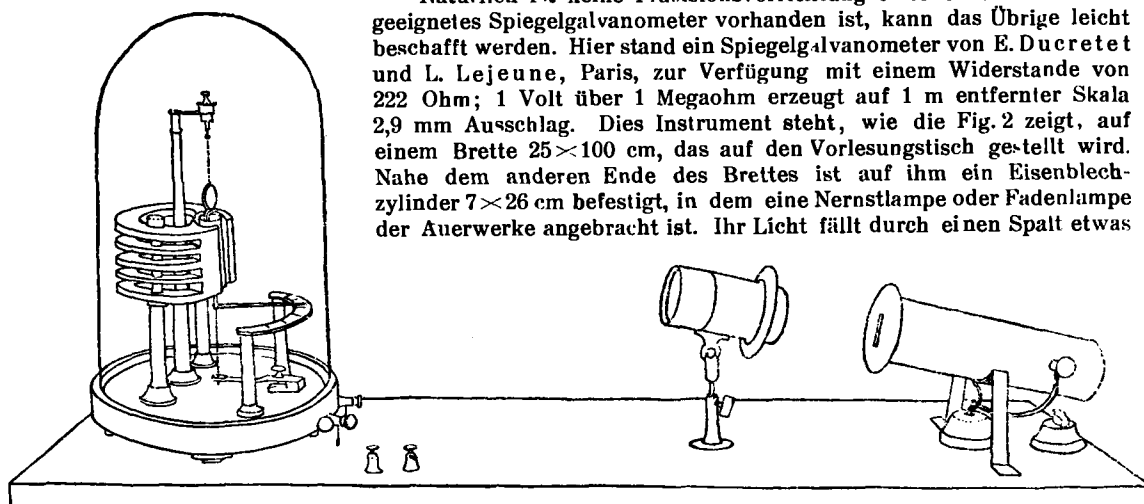


Fig. 2.

von unten ansteigend durch ein System zweier Linsen auf den Spiegel des Galvanometers und wird von ihm dicht über das Linsensystem und die Nernstlampe zur Skala zurückgeworfen. Die Skala befindet sich in etwa 2 m Entfernung vom Spiegelchen an der Wand, so daß sie allseitig genügend sichtbar ist. Sie ist 20×200 cm groß und trägt eine Teilung, die entsprechend der Wirkung des Galvanometers und Thermoelementes so gezeichnet ist, daß der Abstand zweier Teilstriche etwa 10° entspricht. Unser Meßbereich umfaßt etwa 0–420°. Ziffern haben wir nicht angebracht, wohl aber die Zehnerstriche, deren Abstand rund 100° entspricht, durch vergrößerte Länge hervorgehoben.

Als Thermoelement dient das System Eisen-Konstantan und eine Drahtstärke von nicht über 0,3 mm. Der eine Draht ist gegen den andern durch Überziehen eines engen, dünnwandigen Glasrohres isoliert. Beide können, wenn erforderlich, in ein etwas weiteres, ebenfalls möglichst dünnwandiges, einseitig geschlossenes Glasrohr gesteckt werden. Die beiden Drähte führen — eventuell durch Vermittlung von Leitungsdrähten — zu den neben dem Galvanometer befindlichen Zuleitungs-Klemmschrauben.

¹⁾ V. Meyer, B. 9 1667 [1876].

²⁾ Über die Darstellung vgl. H. und W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 3. u. 4. Aufl. S. 30 [1920].

³⁾ Vgl. H. und W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 3. und 4. Aufl. S. 150 [1920].

⁴⁾ K. Than, A. 131, 138 [1864]. ⁵⁾ L. Pebal, A. 123, 199 [1862].

Eine volle Verdunklung des Hörsaales ist nicht erforderlich. Der Lichtstreifen ist so deutlich, daß Licht zum Schreiben reichlich gelassen werden kann.

Siedepunkt des Wassers.

Um die Temperaturerhöhung, die Wasser bei Wärmezufuhr erleidet und die Temperaturkonstanz beim Sieden zu zeigen, verwenden wir einen 50 cm³-Fraktionierkolben, der zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt ist. Das Thermolement ist ohne äußeres Schutzrohr mit einem Kork in den Hals eingesetzt und ragt mit der Lötstelle mitten ins Wasser. Die Skala ist vor der Vorlesung so eingestellt, daß der Lichtstreifen beim Sieden auf den als 100° angesehenen Teilstrich zu stehen kommt.

Der Versuch wird begonnen, während das Wasser zimmerwarm ist. Nach Unterstellen eines Bunsenbrenners wandert der Lichtstreifen und zeigt Temperatursteigerung an. Sobald Sieden beginnt, bleibt er stehen. Das Sieden zeigt sich sehr anschaulich an dem Entweichen von Wasserdampf aus dem Destillierrohr des Fraktionierkolbens; ein Kühler ist absichtlich nicht angebracht. Für abtropfendes Kondenswasser ist ein Becherglas untergestellt. Nach Entfernung der Flamme wandert der Lichtstreifen wieder zurück.

Schmelz- und Erstarrungspunkt des Zinns.

Zur Vorführung der Schmelzerscheinungen wählen wir Zinn. Ein Probierglas aus schwer schmelzbarem Glase ist zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ mit Zinn gefüllt, das durch eine kleine Flamme eben im Schmelzen gehalten wird. Vor Beginn des Versuches wird das Thermolement, das mit einem Schutzrohr umgeben ist, so an einem Stative befestigt, daß die Lötstelle eintaucht; der Lichtstreifen stellt sich auf die Temperatur des Zinns ein. Nun wird die Flamme entfernt: der Lichtstreifen zeigt ein Fallen der Temperatur an. Plötzlich bleibt er bei 232° fest stehen; und zwar so lange, bis alles Zinn erstarrt ist. Dann wandert er wieder weiter. Wird nun die Flamme wieder untergestellt, so wird der Schmelzvorgang beobachtet, bei dem wieder einige Zeit hindurch Temperaturkonstanz herrscht. Beim Erstarren ist häufig eine Unterkühlung zu beobachten. Es empfiehlt sich, noch einmal abkühlen zu lassen und dabei auf die Unterkühlung aufmerksam zu machen.

Die Vorführung der eben beschriebenen zwei Versuche lohnt: einmal macht das Verständnis der thermischen Verhältnisse beim Sieden und Erstarren dem Anfänger regelmäßig Schwierigkeiten; und dann lernt er bei diesen experimentell einfachen Vorführungen das Gerät des elektrischen Pyrometers und seine Anwendung kennen, was für das Verständnis des später zu zeigenden folgenden Versuchs erwünscht ist.

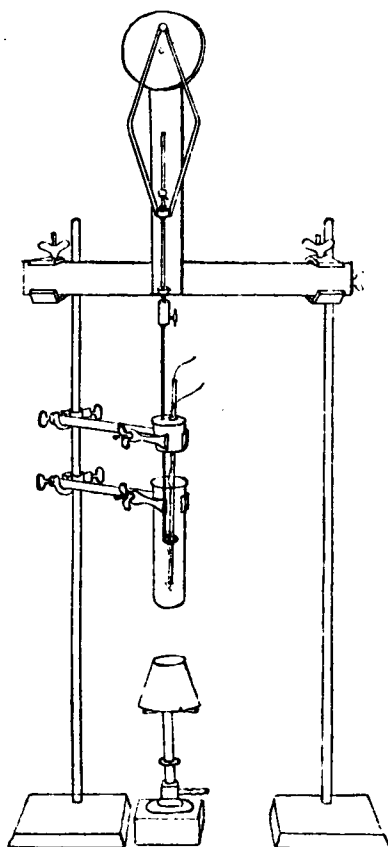


Fig. 3.

geführt wird. Der Rührer wird, wie die Figur zeigt, durch eine

⁹⁾ Jouniaux, C. r. 154 1592 [1912]; Chem. Ztschr. 1912 II, 505. K. Rast (B 55, 1051 [1922]) hat die hohe Konstante des Camphers, die er zu 400 angibt, neuerdings bekanntlich zu seiner schönen Mikro-Molekulargewichtsbestimmung ausgenützt.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

Zur Vorführung der Gefriermethode in der Vorlesung eignet sich als Lösungsmittel ausgezeichnet der Campher wegen seiner ungewöhnlich hohen Gefrierkonstante 495°; die zu beobachtende Herabsetzung des Erstarrungspunktes ist somit besonders groß und kann mit einfachen Hilfsmitteln genau beobachtet werden, auch wenn Substanzmengen in derselben Menge verwendet werden, als sie in der Laboratoriumspraxis zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt werden.

Als Gerät (Fig. 3) dient ein Probierglas von 2–3 cm Durchmesser und 14 cm Länge. Etwa 20 g Campher nehmen in ihm eine Höhe von etwa 6 $\frac{1}{2}$ cm ein. In die untere Hälfte taucht die Lötstelle des Thermolementes ohne Schutzrohr ein. Das Thermolement wird etwas oberhalb des Probierglases durch einen Kork gehalten, der ein zweites Loch besitzt, durch welches der Rührer

mechanische Vorrichtung angetrieben; wir benutzen die von H. Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, Berlin 1898, Seite 71, beschriebene, die durch einen Elektromotor oder die bekannte kleine Wasserturbine bewegt wird. Wichtig ist, daß der Ring des Rührers nicht aus dem geschmolzenen Campher herausgehoben wird, was durch Einstellen der Hubhöhe an dem Rührwerke erreicht wird; und daß der senkrechte Stab des Rührers etwas nach innen von der Wandung des Probierglases ab gebogen ist, damit er nicht an ihr entlang streiche; dadurch würde Campher gehoben, und würden durch sein Erstarren im oberen Teile des Probierglases unbequeme Krusten gebildet werden. Zwei Bunsenbrenner seien zur Hand; der eine niedrig brennende kann unter das Probierglas gestellt werden, um den Campher zum Schmelzen zu bringen; der andere dient dazu, hochsublimierten Campher herunterzuschmelzen, was manchmal nötig ist.

Die eigentliche Vorführung erfordert wenig Zeit. Sie besteht darin, daß der Campher während der Erklärung der Vorrichtung ins Schmelzen gebracht wird. Unter Umrühren wird dann in der dem Zuschauer schon bekannten Weise der Erstarrungspunkt (177 $\frac{1}{2}$ °) ermittelt. Nun wird der Campher wieder geschmolzen; etwa 0,5 g Naphthalin wird eingeführt, und die Bestimmung des Erstarrungspunktes wiederholt. Die zu erwartende Erniedrigung beträgt etwa 10°.

Heizung mit flüssigen Brennstoffen.

Hochsiedende Öle aus Rohpetroleum, Braunkohleteer usw. haben als Heizstoffe große Bedeutung. Sie werden mit Dampf oder Druckluft in den Heizraum geblasen und verstäubt, und verbrennen dann glatt. Der Heizraum muß vorgewärmt sein; bei Dampfkesseln ist das Flammrohr an der Eintrittsstelle mit Schamottesteinen innen ausgemauert, und dieser Teil zum Glühen erhitzt; sonst entzündet sich das Heizöl nicht.

In der Vorlesung läßt sich diese Art der Heizung leicht und wirkungsvoll zeigen, wenn man das Heizöl aus einem Probierglase (2,5 : 12 cm) mit einem gläsernen Zerstäuber durch Druckluft oder Drucksauerstoff, die Stahlflaschen entnommen werden, verstäubt, und dicht vor die Düse einen an einem Ende zu einem Ringe zusammengerollten Streifen aus Eisenblech, der durch einen Mönkebrenner ins Glühen gebracht wird, befestigt (Fig. 4). Der Blechstreifen sei etwa 22 cm lang und 5 cm breit; der Durchmesser des Ringes betrage 4,5–5 cm. Der Ölstaub entzündet sich sofort und eine 40–50 cm lange, leuchtende Flamme schlägt aus dem Ringe heraus. Bald darauf kann der Mönkebrenner entfernt werden; der Blechring wird durch die Ölheizung genügend heiß erhalten. Ohne den Blechring, der der Technik abgesehen ist, gelingt es nicht, das verstäubte Heizöl zur Verbrennung zu bringen; nur niedriger siedende Öle, wie Petroleum, verbrennen als Staub auch ohne den Heizring glatt, wenn sie mit einer Flamme entzündet werden.

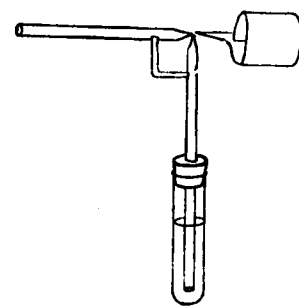


Fig. 4.

Leuchtgas aus Zeitungspapier.

Ein Stück Zeitungspapier von etwa 25 × 30 cm, das über der Heizung oder im Trockenschranke getrocknet ist, wird über eine Thermometerhülse zu einer Röhre von 30 cm Länge gerollt. Die Röhre wird an einem Ende durch Zusammenkniffen geschlossen und durch Umwickeln zweier Stücke Zwirn oder Blumendraht zusammengehalten. Nahe dem geschlossenen Ende wird durch zwei Einschnitte mit der Schere ein seitliches Loch von etwa 0,4 × 0,4 cm eingeschnitten. Das Papier wird rings um das Loch befeuchtet.

Um mit dieser primitivsten aller Leuchtgasfabriken Gas herzustellen, hält man das Rohr mit dem offenen Ende schräg nach unten und entzündet hier das Papier. Dadurch, daß die äußeren Schichten Papier verbrennen, erleiden die inneren eine trockene Destillation. Das dabei entstehende Leuchtgas steigt im Rohre nach oben und entweicht aus der Öffnung, wo es nach einiger Zeit entzündet werden kann. Durch geeignetes Neigen des Rohres erreicht man, daß der Gasstrom etwas vom Rohre entfernt brennt, so daß der Zuschauer deutlich sieht, daß hier nicht das Papier, sondern ein brennbares Gas verbrennt.

Der Versuch ist alt. Ich kenne seine Quelle nicht. Seine Vorführung in der Vorlesung empfiehlt sich im Interesse der späteren Lehrer, für die es erwünscht ist, einen Versuch zu kennen, mit dem ohne Mühe und Kosten in einer von jedem Schüler leicht nachzumachender Weise Leuchtgas erzeugt werden kann.

Gasadsorption durch Kohle.

Die adsorbierende Wirkung von Kohle Gasen gegenüber wird gewöhnlich in der Weise gezeigt, daß man zu Ammoniakgas, das über Quecksilber abgesperrt ist, einige Stücke ausgeglühte Holzkohle steigen läßt. Der Versuch ist nicht sehr eindrucksvoll, weil bis zum Auf-

treten einer wesentlichen Raumverminderung längere Zeit vergeht. Viel wirkungsvoller ist die Adsorption⁷⁾ der leuchtenden Bestandteile aus Leuchtgas durch die pflanzliche Adsorptionskohle des Vereins für chemische und metallurgische Produktion Aussig, die z. B. von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen, zu beziehen ist.

Ein U-Rohr von etwa 15 cm Schenkellänge und etwa 3 cm Schenkeldurchmesser wird mit der Kohle gefüllt, wozu rund 50 g ausreichen. Beide Schenkel sind durch Stopfen mit rechtwinklig gebogenen Glasrohrstücken verschlossen. Von der einen Seite wird Leuchtgas eingeleitet, das ein T-Stück aus Glas passiert hat, dessen dritter Schenkel durch einen Schlauch mit Schraubenquetschbahn zu einem Schnittbrenner führt. Hinter dem U-Rohre wird das Gas zu einem zweiten Schnittbrenner geleitet. Der Quetschbahn wird so eingestellt, daß beide Brenner gleichhohe Flammen aufweisen.

Während das Gas vor dem U-Rohre in bekannter Weise leuchtet, ist die Flamme hinter der Kohleschicht völlig entleuchtet: sie brennt rein blau. Erst nach etwa 2 1/2 Stunden weist sie in ihrem Innern einen schwach leuchtenden Bogen auf; und erst nach rund 5 Stunden ist die Kohle erschöpft.

Wird eine Probe solcher erschöpfter Kohle im Probierglase nur gelinde erwärmt, so entweicht aus ihr nichts Brennbares: ein Zeichen für die starke Bindung, die die Kohle ausübt. Erst bei stärkerem Erhitzen entweichen die adsorbierten Stoffe, die nach dem Anzünden aus dem Probierglase mit dunkel leuchtender, stark rußender Flamme brennen. Eine zweite Probe von erschöpfter Kohle kann auf einem Uhrglase mit einem Streichholze leicht entzündet werden. Dabei brennt das Adsorbierte weg, während die Kohle selbst unverändert zurückbleibt.

Die Kohle kann durch zweistündiges Erhitzen im Trockenschranke auf 180° zu späteren Adsorptionsversuchen wieder regeneriert werden.

Geruchsventilator.

Der Geruch vieler Stoffe ist charakteristisch; der Studierende muß ihn kennen lernen. Das ist bei Gasen einfach, da sie sich meist schnell im Raume ausbreiten. Von Flüssigkeiten und festen Stoffen pflegt man Proben heranzureichen. Das hat den großen Übelstand, daß die Gefäße in die entfernteren Reihen des Hörsaales erst dann kommen, wenn von anderen Dingen die Rede ist; auch stört das Herumreichen.

Zur schnellen Verbreitung eines Geruches im ganzen Hörsaal hat sich seit längerer Zeit ein einfacher Tischventilator bewährt, hinter dessen Flügeln ein Drahtnetz von etwa 0,9 cm Maschenweite befestigt ist; an einigen hinten herausragenden Haken können Stücke lockeren Gewebes, die mit der betreffenden Flüssigkeit oder einer ätherischen Lösung des festen Stoffes befeuchtet sind, angehängt werden; oder sie werden einfach durch den Luftzug des Ventilators an das Drahtnetz festgesogen.

Unser Ventilator stammt von den Elektrizitäts-Werken Bergmann A.-G., Berlin. Der Motor ist in einer Gabel verstellbar gelagert. Flügel Durchmesser 30,5 cm. Die Umdrehungszahl beträgt 1650, ist also groß und wirkt somit in die Ferne.

Durch die Lagerung des Motors in der Gabel kann seine Drehungsachse auf einen beliebigen Winkel gegen die Horizontale eingestellt werden. Dadurch kann der Höhenwinkel des Luftstromes beliebig gelenkt werden. Zweckmäßig läßt man den Luftstrom unmittelbar über die Köpfe der Zuhörer streichen. So ist der Geruch nach kaum 1/2 Minute im oberen Teile eines großen Hörs als wahrzunehmen und nach langsamem Drehen um eine Senkrechte in 1–1,5 Minute im ganzen Saale. Es gibt Ventilatoren, bei denen diese Seitendrehung automatisch bewerkstelligt wird; sie schienen uns für unseren Zweck weniger empfehlenswert.

Es sei davor gewarnt, sehr anhaftende Gerüche, z. B. mittlere Fettsäuren, in dieser Weise während der Vorlesung zu verteilen, da sie sich in Kleidung und Haaren zu sehr festsetzen und den Betreffenden lästig werden können. Zweckmäßig verteilt man diese Gerüche im Saale unmittelbar vor seiner Besetzung. Kakodyl, Isocyanid und dergleichen wird einfach hinter dem Geruchsventilator in Probiergläsern hergestellt.

Die Studierenden gewöhnen sich an die Benutzung des Geruchsventilators schnell und werden dann nicht mehr vom Vortrage abgelenkt.

Einwirkung von Ozon auf Gummi.¹⁾

Um die Zerstörung von Gummi durch Ozon einem größeren Zuhörerkreise wirkungsvoll vorzuführen, wählt man ein 10–20 cm langes Stück weiten, dünnwandigen Gummischlauch, wie er für Goochtiiegel angewendet wird. Man verleiht ihm Zylindergestalt, indem man ihn über einige Schlingen einer weiten Drahtspirale zieht; oder man verschließt ihn beiderseits mit kurzen Korkstöpseln, durch deren einen

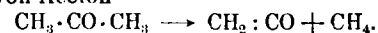
ein kurzes Stück Glasrohr mit Hahn geht, und bläst auf. Wird diese Vorrichtung in einen durch einen Glasstöpsel verschließbaren Zylinder mit ozonhaltigem Sauerstoff gebracht, so sieht man nach wenigen Minuten, daß der Schlauch Risse bekommt, namentlich an den Enden, und zusammenfällt. Nach 20–30 Minuten ist er in eine Anzahl Stücke zerfallen.

Brennen keramischer Produkte.

Es lohnt, die wichtige Veränderung, die Ton beim Brennen erfährt, in der Vorlesung vorzuweisen. Wir schließen einen solchen Versuch an die Formung eines Porzellangegenstandes an, als welcher ein Sahnkekännchen — der Körper nach dem Gießverfahren, Henkel und Füßchen durch Einpressen in auseinander nehmbar Formen — hergestellt wird. Ein solches Füßchen, das zunächst getrocknet ist, wird schon von Beginn der Vortragsstunde in einem gewöhnlichen Porzellantiegel mit einem Intensivbrenner geglüht und rechtzeitig durch Entfernung der Flamme abgekühlt. Die Vorweisung des Brennerfolgs geschieht dadurch, daß dieses Füßchen und ein frisch geformtes in zwei Bechergläser mit Wasser gelegt werden, wobei das gebrannte sich nicht verändert, das nichtgebrannte aber bald zergeht.

Darstellung von Keten.

Zur Herstellung von Keten in der Vorlesung eignet sich die pyrogene Zerlegung von Aceton



Die Vorführung gestaltet sich besonders elegant, wenn man den Acetondampf nicht durch ein mit Tonstücken gefülltes, glühendes Rohr leitet⁸⁾, sondern ihn an einem glühenden Platindrahte vorbeiführt⁹⁾. Weniger

übersichtlich ist die ursprüngliche Anordnung von Wilsmore¹⁰⁾, bei der der Platindraht in das flüssige Aceton eingetaucht ist.

200 ccm Aceton befinden sich in einem kurzalsigen 1 1/2 l-Rundkolben von 4 1/2 cm Halsweite auf einem Baboschen Siedetrichter. Der den Hals verschließende Kork enthält zwei Bohrungen. In die eine seitlich angebrachte ist ein stark wirkender Kühler aufrecht eingepaßt, von dem oben ein Glasrohr zu zwei mit Glaswolle locker gefüllten und mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlten Waschflaschen führt, die mitgerissenes Aceton zurückhalten sollen; in der Zeichnung ist nur eine Waschflasche wiedergegeben. Angeschlossen ist ein 3 cm weites und 20 cm langes Probierglas mit Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr, das in einem Weinhold-Gefäße durch Kohlen-säureschnee und Äther gekühlt wird. Von

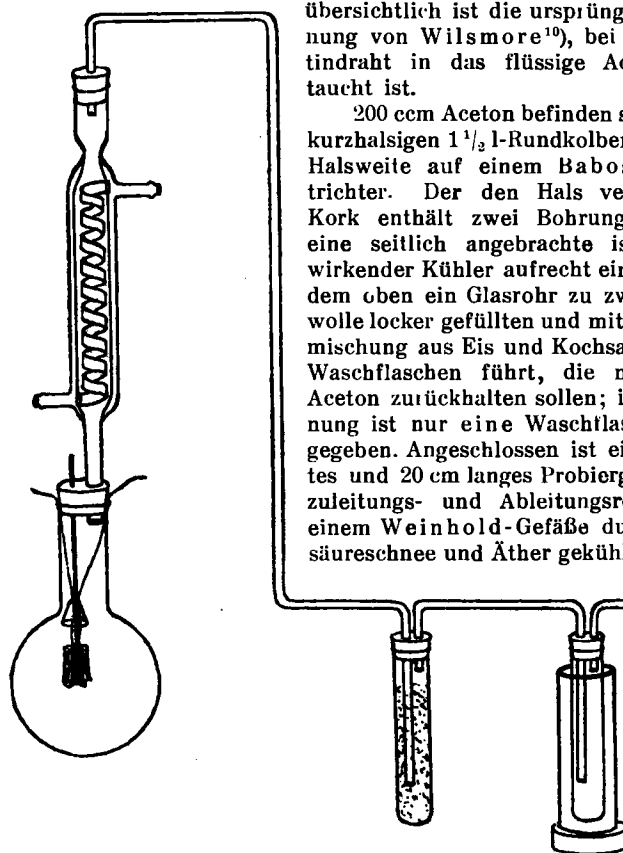


Fig. 5.

ihm führt ein Gasentbindungsrohr zu einer Gassammelwanne oder zum Abzuge. In die zweite, möglichst zentrale Bohrung des Korkes ist ein Glasstab gesteckt, an dem unten der Glühkörperträger einer Metallfadenlampe angeschmolzen ist. Um die Arme des Trägers ist ein feiner Platindraht gewickelt, an dessen Enden zwei dickere Drähte, etwa aus Kupfer, befestigt sind; diese Zuleitungsdrähte werden getrennt voneinander zwischen Kork und Kolbenhals herausgeführt. Der Heizkörper befindet sich etwa in der Mitte des Kolbens. Damit das aus dem Rückflußkühler tropfende Kondensat nicht an die heißen Glas-teile der Heizkörper komme, ist über den tragenden Glasstab der

⁸⁾ I. Schmeidler, M. Bergmann, B. 43, 2821 [1910].

⁹⁾ W. Löb, Ztschr. f. Elektrochemie, 10, 504 [1904]. C. Harries, K. Gottlob, A. 383, 228 [1911].

¹⁰⁾ N. Th. M. Wilsmore, Journ. chem. Soc., 91, 1938 [1907], 97, 1970 [1910].

⁷⁾ Vergl. H. Carstens, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 389 [1921].

Konusteil eines Trichterchens geschoben, der auf zwei Glasnasen gehalten wird; er leitet das Kondensat seitlich ab.

Kurz vor Beginn des Versuches wird das Aceton ins Sieden gebracht, damit die Luft aus dem Kolben verdrängt werde. Dann wird der Platindraht elektrisch geheizt. Um einen Platindraht von 60 cm Länge und 0,4 mm Dicke ins Glühen zu bringen, genügt ein Strom von 4 Amp. bei 60 Volt Spannung, wobei nur wenig Vorschaltwiderstand eingeschaltet ist. Unmittelbar nach Stromschluß sieht man den Beginn der Reaktion am lebhaften Auftreten von Gas in der Gassammelwanne. Das Gas werde in Zylindern aufgefangen; der zweite und dritte so gefüllte Zylinder wird mit etwas Wasser tüchtig durchgeschüttelt: sein Inhalt ist brennbar und erweist sich als Methan. Da etwas Keten beigemischt ist, brennt die Flamme stärker leuchtend als von reinem Methan.

Um das Keten im stark gekühlten Probierglase möglichst vollständig zu verdichten, sorgt man für nicht zu lebhafte Zersetzung, indem man den Platindraht nur in mäßig starkem Glühen erhält. In $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde verdichten sich 5—15 ccm einer farblosen Flüssigkeit.

Zur Charakterisierung des gebildeten Ketens kann man einige Tropfen auf blaues Lackmuspapier gießen, wobei keine Einwirkung zu erkennen ist. Wird aber jetzt Wasser auf das Papier gespritzt, so färbt es sich durch die entstehende Essigsäure rot. Eine zweite Probe kann mit Alkohol zu Essigester umgesetzt werden. Eine dritte Probe von etwa 1 ccm wird in einem Probierglase mit 1 ccm Anilin gemischt. Es erfolgt lebhafte Umsetzung. Beim Kühlen mit Wasser erstarrt das gebildete Acetanilid, was am besten nach Zugabe von etwas Wasser zu erkennen ist.

Auch beim vorsichtigen Arbeiten kommt genug Keten in den Hörsaal, um den charakteristischen Geruch wahrnehmbar zu machen. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da Keten die Schleimhäute des Mundes angreift, was sich noch nach mehreren Stunden, besonders deutlich beim Rauchen, bemerkbar macht. Deshalb muß der Apparat gut schließen. [A. 34.]

Nachweis von Kienöl in Terpentinöl.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 30./1. 1923.)

Da einerseits eine ganze Reihe von gut raffinierten Kienölen und ähnlichen Produkten in den Handel kommen, andererseits der Preis des Terpentinöls zurzeit übermäßig hoch ist, hat die Untersuchung des Terpentinöls auf Kienöl wieder erhöhtes Interesse. Es gibt nun eine ganze Anzahl von Kienölreaktionen, die mehr oder weniger brauchbar und empfindlich sind; dennoch erscheint mir die Erinnerung an eine früher von mir angegebene Reaktion¹⁾ nicht überflüssig, die sich noch keiner weiten Verbreitung zu erfreuen scheint.

Diese Reaktion zeichnet sich aber durch bedeutende Empfindlichkeit, denkbar geringsten Material- und Kostenaufwand aus, und das ist in heutiger Zeit sicher nicht zu verachten. Man bedarf als Reagenzien nur zweier Stoffe, die in jedem analytischen Laboratorium ohnehin zu finden sind, nämlich:

1. 0,5 g Ferricyankalium, zu 250 ccm mit Wasser gelöst.
2. 0,1 g Eisenchlorid, ebenfalls zu 250 ccm gelöst.

Die Ausführung der Reaktion geschieht folgendermaßen: Je 4 ccm der beiden Lösungen werden gemischt, 3—5 Tropfen der Probe zugegeben und kräftig geschüttelt. Bei größeren Kienölgehalten, auch bei geringeren an unreinen Ölen, zeigt sich nach wenigen Sekunden, bei geringeren Gehalten an Kienöl nach 2—3 Minuten eine intensive Blaufärbung oder auch ein Niederschlag von Berlinerblau.

Innerhalb dieser Zeit tritt bei Terpentinölen nur eine geringe Grünfärbung auf, höchstens an der Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und Öl eine geringe Blaufärbung, die aber ohne weiteres, wie ich unten zeigen werde, auch von Ungeübten sofort unterschieden werden kann.

Wie bei allen Farbenreaktionen empfiehlt es sich, eine Gegenprobe mit reinem und mit verschnittenem Terpentinöl anzustellen. Ich bemerke noch, daß die seinerzeit betonte Notwendigkeit, alte Terpentinöle zu destillieren, bevor man die Reaktion anstellt, eine überflüssige Sicherheitsmaßnahme war. In hunderten von Fällen habe ich auch nicht einen Versager gehabt, selbst nicht bei alten Terpentinölen, zum Teil über 5 Jahre alten. Auch ist die Haltbarkeit der Reagenzien nicht so gering, wenn sie nur vor unmittelbarer Einwirkung des Lichtes geschützt werden, wie ich anfangs geglaubt hatte. Jedenfalls habe ich erst vor kurzem mit 6 Monate alten Lösungen ebenso gute Resultate

erzielt, wie mit frischen. Bei Anstellung von Gegenprobe mit reinem Terpentinöl sieht man ja überdies ohnehin, ob die Lösungen noch brauchbar sind.

Da zahlreiche Assistenten die Reaktion ohne weiteres mit Sicherheit ausführen, interessierte es mich, ob auch Nicht-Chemiker die Reaktion sicher handhaben würden, eine Feuerprobe für eine Reaktion. Ich zeigte daher einem Laborantenlehrling nur einmal an einem reinen Terpentinöl und einem reinen älteren, also sehr reaktionsfähigen Kienöl die Probe und gab ihm dann 6 Proben, deren Zusammensetzung ihm natürlich unbekannt war. Das Ergebnis seiner Prüfung war folgendes:

Zusammensetzung: Probe	1	2	3	4	5	6
Terpentinöl	100	100	80	90	100	85
Kienöl	—	—	20	—	—	15
Nordisches Terpentinöl	—	—	—	10	—	—
Prüfungsergebnis	rein	rein	kienöhlaltig,	rein	kienöhlaltig	
			4 weniger als			
			3 und 6			

Dieses Ergebnis von einem völlig Ungeübten dürfte wohl für die Brauchbarkeit der Reaktion mitsprechen, zumal das „nordische Terpentinöl“ ein selten gut raffiniertes Produkt war.

Es würde mich freuen, wenn ich dieser einfachen und billigen Reaktion durch diesen Hinweis neue Freunde erwerben könnte.

[A. 32.]

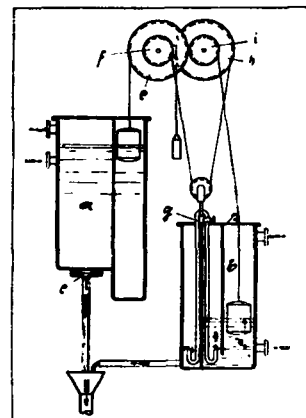
Neue Apparate.

Neuzeitliche Flüssigkeits-Misch-Regulierung.

Für selbsttätige kontinuierliche Mischung von mehreren Flüssigkeiten, auch Säuren jeglicher Art.

Von Ing. HERMANN SÖFFGE, Bochum.

Die kontinuierliche Mischung von Flüssigkeiten, auch Säuren verschiedener Art in einem bestimmten, stets unbedingt gleichbleibenden Verhältnis auf automatischem Wege stößt bisher auf große Schwierigkeiten besonders deshalb, weil die hierbei im allgemeinen angewandten Schwimmerreguliertventile, Kippgefäße, Flüssigkeitsmesser usw. nicht sofort reagieren und daher, wenn auch zum Teil nur geringe Differenzen in der Stauhöhe der Sammelbehälter nicht zur sofortigen Auswirkung gelangen. Von Wichtigkeit ist dieser Faktor namentlich in solchen Fällen, in welchen eine oder mehrere Zusatzflüssigkeiten jeglicher Art in nur geringen Prozentsätzen beigegeben werden sollen, also namentlich in der chemischen und verwandten Industrie. Da bekanntlich verschiedene Mengen durch eine Düse gleichbleibenden Querschnitts abfließen, je nach der verschiedenen Stauhöhe im Behälter, ist es seit langem das Bestreben der Technik, diesem Übelstande abzuweichen. In nachfolgendem soll deshalb auf eine neue Differential-Zusatzmengen-Regulierung D. R. P. der Firma Hermann Held in Bochum i. W., hingewiesen werden. Dieselbe hat sich aus der Praxis heraus entwickelt; sie reagiert auf Schwankungen und Unregelmäßigkeiten bis auf die allergeringsten Druckunterschiede unverzüglich, wobei es vollkommen gleichgültig ist, ob sich die Flüssigkeitsdruckhöhen wie oben abgebildet, im Behälter a als auch im Behälter b, (falls mehrere Zusatzflüssigkeiten in Frage kommen, in den Behältern b₁, b₂ usw.) unabhängig voneinander verändern, so daß das Mischungsverhältnis stets das gleiche bleiben muß. Der Vorgang bei der Heldschen Differential-Zusatzmengen-Regulierung ist kurz folgender:



Fällt z. B. der Flüssigkeitsspiegel im Behälter a infolge Druckschwankung in der Zuflußleitung, so verringert sich die Durchflußmenge durch Düse c. Die Senkung dieses Flüssigkeitsspiegels bedingt eine Linksbewegung der Rollen e und f, welche ein Heben des Hebels g zur Folge hat. Hierdurch wird auch die Stauhöhe d über dem Heberrohr verkleinert und die Durchflußmenge entsprechend der Durchflußverringern durch Düse c gleichfalls in gleichem Verhältnis verringert. Ändert sich andererseits die Zuflußmenge im Behälter b, so daß beispielsweise der Flüssigkeitsspiegel steigt, so wird auch hier durch die bedingte Linksbewegung der Rollen h und i ein Heben des Hebels g bewirkt und die Stauhöhe d konstant gehalten. Diese Druckschwankungen der einzelnen Stauhöhen, die selbst bei normalen Verhältnissen nicht zu vermeiden sind, können auch gleichzeitig in beiden oder allen Behältern auftreten. Die Heldsche Differential-Zusatzmengen-Regulierung paßt sich alsdann selbsttätig ohne jegliche Bedienung den Schwankungen in den verschiedenen Behältern an, so daß in jedem Falle das Mischungsverhältnis immer dasselbe bleibt.

¹⁾ Farben-Zeitung, Jahrgang 17, Nr. 2.