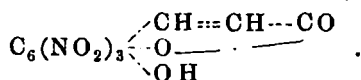


Trinitroumbelliferon,



Man erhält das Trinitroumbelliferon, wenn man Umbelliferon in ein abgekühltes Gemisch von 22 Theilen rauchender Schwefelsäure und 15 Theilen entrötheter, rauchender Salpetersäure einträgt. Die Nitrirungsflüssigkeit muss in dünner Schicht ausgebreitet sein und das Umbelliferon in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren hinzugebracht werden, sonst bekommt man fast gar keine Ausbeute. Die Einwirkung ist im Anfang sehr stürmisch und von starker Dampfentwicklung begleitet, dann wird sie gelinder und nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle ab. Man giesst nun die ganze Masse in wenig kaltes Wasser, filtrirt, trocknet auf Fliesspapier und krystallisirt aus Benzol um. So erhält man das Trinitroumbelliferon in hübschen, gelben Nadeln, oft zu Rosetten vereinigt, welche 1 Molekül Krystallbenzol enthalten. Der Luft ausgesetzt, trüben sie sich, da sie das Krystallbenzol theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren (vollständig bei 100°). Trinitroumbelliferon ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, in alkalischer Lösung zersetzt es sich. Schmelzpunkt 216°.

Bestimmung des Krystallbenzols.

0.5838 g Trinitroumbelliferon nahmen beim Trocknen (100°) um 0.1224 g ab.

	Berechnet	Gefunden
C_6H_6	20.80 pCt.	20.96 pCt.

Bestimmung des Stickstoffs.

0.2966 g Trinitroumbelliferon gaben 35.6 ccm Stickstoff bei 761 mm B. und 16.2° T.

	Berechnet	Gefunden
N	14.14 pCt.	14.52 pCt.

500. S. Kalischer: Ueber den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann in der Sitzung vom 12. December.)

Wenn gewalztes Zink auf eine höhere Temperatur erwärmt wird, so erleidet es eine Reihe bleibender Aenderungen, ohne dass das äussere Ansehen unmittelbar ein anderes würde. Es verliert seinen hellen Klang und erweist sich als fast gänzlich klanglos wie Blei;

es lässt sich leichter biegen, bricht aber auch leichter und giebt beim Biegen ein Geräusch, welches völlig dem „Schreien“ des Zinns gleicht. Alle diese Aenderungen sind die Folge davon, dass das Zink unter dem Einfluss der Wärme seine Molekularstruktur ändert, dass es krystallinisch wird. Diese Krystallisation lässt sich leicht sichtbar machen, wenn man den Zinkstreifen, nachdem er erwärmt worden, in eine Lösung von Kupfervitriol taucht. Die Wirkung ist eine augenblickliche; man braucht das Zink nur oben in die Lösung einzutauchen und das darauf niedergeschlagene Kupfer mit Wasser abzuspolen, um deutliche Anzeichen der Krystallisation auf der Oberfläche zu erhalten; lässt man es etwa $\frac{1}{2}$ Minute in einer concentrirten Lösung, so ist die Krystallisation vollkommen scharf ausgebildet.

Dass dies nicht etwa eine blosse Oberflächenwirkung ist, ergibt sich schon daraus, dass das gewalzte Zink, nachdem es erwärmt worden, sich auf dem Bruche krystallinisch zeigt und, bis zu welcher Dünne es auch von der Kupfervitriollösung geätzt wird, seine krystallinische Struktur beibehält. Die Art der Abkühlung ist hierbei ohne merklichen Einfluss; ob das Zink langsam erkaltet oder ob es abgeschreckt wird, indem es heiss in die kalte Lösung getaucht wird, der Erfolg ist immer derselbe, und zwar habe ich diese Wirkung erhalten mit Blechen von nur $\frac{1}{20}$ mm bis über 5 mm Dicke; stärkere Platten standen mir nicht zur Verfügung. Ob und welchen Einfluss die fremden Beimengungen des Zinks ausüben, vermag ich nicht zu sagen, da ich keine Gelegenheit hatte, verschiedene Sorten von Zink zu prüfen; das von mir untersuchte gewalzte Zink ist das Schlesische.

Um annähernd die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Umwandlung in den krystallinischen Zustand erfolgt, habe ich die Zinkstreifen im Luftbade erwärmt und daraus entfernt, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht war. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren nicht immer ganz gleich. In jedem Falle muss das Zink über 150° C. hinaus erwärmt werden, um deutliche Anzeichen der Krystallisation durch Aetzen darzubieten. Zuweilen habe ich erst nach Erwärmung auf 170° Spuren von Krystallisation nachweisen können, oftmals war dieselbe aber schon zwischen 150° und 160° deutlich, von da ab wird dieselbe immer deutlicher und bleibt bis zur Temperatur des Schmelzpunktes vollkommen. Früher aber als der Nachweis der Krystallisation durch Aetzen gelingt, lässt sich das „Schreien“ wahrnehmen¹⁾, in der Regel schon nach der Erwärmung auf etwa 130°. Je höher die angewandte Temperatur war, desto

¹⁾ In Gmelin's Handbuch der Chemie (1844) Bd. 3, S. 3 findet sich, wie ich nach Abschluss dieser Arbeit sehe, folgende Angabe: Das Zink . . . „giebt, nach dem Schmelzen gebogen, ein schwächeres Geräusch als das Zinn“. Weder Berzelius noch Graham-Otto bringen eine solche Notiz.

stärker wird das „Schreien“ und desto dumpfer der Klang. Das krystallinische Gefüge erweist sich auch, insoweit die Krystallgestaltung hierüber ein Urtheil zulässt, abhängig von der Temperatur, bis zu welcher das Zink erwärmt war. Im Allgemeinen erscheint dieselbe bei Temperaturen unter 300° eisblumenähnlich, moiréartig, während, wenn die Temperatur eine höhere war, die Krystalle schärfer ausgebildet, gleichsam individualisirt sind. Zinkstreifen, die nicht auf die genannten Temperaturen erwärmt waren, zeigen auch nicht die geringste Spur einer Krystallisation.

Die hier mitgetheilte Beobachtung ist nicht nur an und für sich von Interesse, als ein Beispiel einer direkten und raschen Umwandlung der Molekularstruktur eines Metalles durch die Wärme, sondern auch dadurch, dass hiermit dem „schreienden“ Zinn ein anderes ähnlich sich verhaltendes Metall an die Seite tritt, und die Annahme, dass das „Schreien“ des Zinns die Folge einer krystallinischen Struktur sei, findet durch das Verhalten des Zinks eine neue Bestätigung. Da die gesammten Operationen zum Nachweis der Krystallisation desselben nicht mehr als eine Minute Zeit in Anspruch nehmen, so ist dies zugleich ein sehr geeigneter Vorlesungsversuch, um den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur eines festen Körpers zu zeigen.

Vielleicht ist es nicht überflüssig darauf hinzuweisen, dass die vorliegende Beobachtung möglicherweise auch für die Technik nicht ohne Bedeutung ist; denn da die Festigkeit des gewalzten Zinks sich mit der Umwandlung in den krystallinischen Zustand verringert, und dieser durch Erwärmung herbeigeführt wird, so tritt unter Umständen die Aufgabe an die Technik heran, die Temperatur beim Walzen nicht zu hoch zu steigern. Und da das „Schreien“ unzweifelhaft ein Anzeichen der beginnenden Krystallisation ist, dasselbe aber in der Regel schon nach Erwärmung auf 130° wahrgenommen wird, so wird es gut sein, die Temperatur unter 130° zu halten. Man wird auch in dem Umstande, ob das Zink „schreit“ oder nicht, einen Anhalt für den Grad der Festigkeit finden können. Freilich bleibt noch die Frage offen, ob nicht die mechanische Einwirkung des Walzens unter allen Umständen das Zustandekommen oder die Erhaltung der etwa vorhandenen krystallinischen Struktur verhindert.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass die Umwandlung der Molekularstruktur des Zinks auch für andere physikalische Eigenschaften desselben Folgen haben werde, und ich verglich zunächst das specifische Gewicht des auf 320 — 330° im Luftbade erhitzen und dann erkalteten mit dem des gewöhnlichen gewalzten Zinks. Ich habe vier Bestimmungen ausgeführt, welche das merkwürdige Resultat einer geringen Zunahme der Dichtigkeit des durch die Wärme krystallinisch gewordenen Zinks ergeben haben. Die erste dieser Be-

stimmungen wurde mit einem Zinkstreifen von 0.45 mm Dicke, die drei anderen mit solchen von 0.9 mm Dicke ausgeführt. Die Gewichte in der Luft waren der Reihe nach in Grammen: 5.9368, 10.5818, 10.8875, 10.7727. Die Wägungen führte ich so aus, dass ich in die Zinkstreifen nahe dem Rande einer der kürzeren Seiten ein sehr feines Loch stach, so dass eben ein Coconfaden hindurchging und sie mit demselben an der Waage aufhängte. Das Gewicht des Fadens wurde natürlich besonders bestimmt und in Rechnung gezogen. Nachdem das specifische Gewicht eines Zinkblechs im gewöhnlichen Zustande bestimmt war, wurde dasselbe auf die oben genannte Temperatur erwärmt, nach dem Erkalten abermals an der Luft, wobei sich in den ersten drei Fällen sehr kleine Differenzen gegen die erstere Wägung ergaben, und dann in Wasser gewogen.

In der folgenden kleinen Tabelle enthält die erste Columne das in üblicher Weise corrigirte und auf 0° reducirt specifische Gewicht der Zinkstreifen im gewöhnlichen Zustande in der oben durch ihre Gewichte an der Luft bezeichneten Reihenfolge, in welcher sie auch bestimmt wurden, die dritte das entsprechende specifische Gewicht nach der Erwärmung, die zweite und vierte Columne die respectiven Abweichungen vom Mittel aus den vier Bestimmungen.

I	II	III	IV
7.1816	+ 0.0004	7.1856	+ 0.0015
7.1805	— 0.0007	7.1844	+ 0.0003
7.1808	— 0.0004	7.1836	— 0.0005
7.1819	+ 0.0007	7.1829	— 0.0012
Mittel 7.1812		7.1841	

Der Quotient der beiden Mittelwerthe giebt uns das Verhältniss des specifischen Gewichtes des Zinks im krystallinischen zu dem im gewöhnlichen Zustande = 1.0004 : 1 oder eine Zunahme des ersteren um $\frac{4}{100}$ pCt.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass auch der Zinkdraht durch Erwärmung krystallinisch wird und bleibt, verglich ich den elektrischen Leitungswiderstand des Drahtes von 0.48 mm Durchmesser in diesem mit demjenigen im gewöhnlichen Zustande. Nach der Messung des Widerstandes wurde der Draht auf 300° im Luftbade erwärmt, und nach dem Erkalten der Widerstand abermals gemessen. Auf eine höhere Temperatur habe ich den Draht deshalb nicht erwärmt, weil er mit der Steigerung derselben immer brüchiger wird. Die Messungen wurden mittels der Wheatstone'schen Brücke ausgeführt, und als

Vergleichswiderstand eine Siemens'sche Einheit benutzt, welche bei 22.5° C. ausgeglichen war. Dies war auch nahezu die Temperatur der Drähte, weshalb ich eine weitere Reduktion der gemessenen Werthe nicht vorgenommen habe.

In der folgenden Tabelle giebt die erste Columnne die Längen der Drähte an, deren Widerstand die zweite Columnne enthält, die fünfte giebt den Widerstand des derselben Horizontalreihe angehörigen Drahtes nach dem Erwärmen auf 300° an, in der dritten und sechsten ist der Widerstand auf die Länge eines Meters angegeben, resp. berechnet, die vierte und siebente enthält die Abweichungen vom Mittel des Widerstandes pro Meter.

I	II	III	IV	V	VI	VII
1 m	0.3874	0.3874	+ 0.0015	0.3788	0.3788	+ 0.0042
1 -	0.3865	0.3865	+ 0.0006	0.3783	0.3783	+ 0.0037
0.4945 m	0.1912	0.3866	+ 0.0007	0.1827	0.3694	- 0.0052
0.748 -	0.2860	0.3822	- 0.0037	0.2771	0.3704	- 0.0042
0.5 -	0.19296	0.3859	0.0000	0.1858	0.3716	- 0.0030
1 -	0.3869	0.3869	+ 0.0010	0.3792	0.3792	+ 0.0046
Mittel		0.3859			0.3746	

Die Division der Mittelwerthe giebt das Verhältniss des Widerstandes des Zinkdrahtes im gewöhnlichen zu dem im krystallinischen Zustande = 1.0302:1 oder eine Abnahme des letzteren um 3 pCt. Vernachlässigen wir die durch den Einfluss der Wärme etwa eintretende bleibende Volumänderung, so giebt uns der Quotient direkt das Verhältniss der specifischen Leitungsfähigkeiten des Zinkdrahtes in den verschiedenen Zuständen, also für den krystallinischen Draht eine Zunahme von 3 pCt. Die bleibende Volumänderung in Folge der Erwärmung des Drahtes dürfte kaum eine irgend erhebliche sein, da sich wenigstens eine Längenänderung durch einfache Messung nicht nachweisen lässt. Nehmen wir an, dass der Draht sich ähnlich verhält wie das Zinkblech, legen wir demnach das von mir für das gewalzte Zink in den beiden Zuständen gefundene specifische Gewicht der Berechnung zu Grunde und schreiben die gesammte Aenderung dem Querschnitt zu, so würde sich der Werth desselben nur um eine Einheit in der vierten Decimale verringern. Denken wir uns dagegen, dass nur die Länge sich ändere, so würde sich das Meter um kaum $\frac{2}{10}$ mm verkürzen.

Zu einer erheblichen Fehlerquelle bei der Widerstandsbestimmung des Zinkdrahtes kann seine grosse Dehnbarkeit werden, insbesondere wenn man, wie ich ursprünglich that, längere Drähte nimmt und sie

schraubenförmig, beispielsweise auf eine Glasröhre aufwindet, da der Draht sich durch den hierbei unvermeidlichen Zug beträchtlich ausdehnt. Ich habe daher bei den Messungen, wie die obige Tabelle ergiebt, die Drähte höchstens ein Meter lang genommen, sie durch ein Glasrohr gesteckt, so dass die Enden hervorragten, und nach der ersten Widerstandsbestimmung letztere unter Vermeidung jedes Zuges umgelegt und gegen das Glasrohr seiner Länge nach lose angedrückt, um so den Draht mit dem letzteren im Luftbade zu erwärmen. Nichtsdestoweniger weichen die einzelnen Bestimmungen noch mehr als wünschenswerth von einander ab, und ich glaube, dies eben der grossen Dehnbarkeit des Zinkdrahtes zuschreiben zu müssen, in deren Folge bei der Abmessung der Länge durch einfache Anlegung an einen Massstab, wobei man es nicht in der Hand hat, den Draht stets in gleicher Weise gespannt zu erhalten, leicht ein Irrthum um einige Millimeter pro Meter begangen werden kann. Natürlich hat dies keinen Einfluss auf das Resultat der Vergleichung der Widerstände vor und nach der Erwärmung des Drahtes, aber wohl auf die endgültige Feststellung des Mittelwerthes für den Widerstand einer bestimmten Länge. Handelte es sich um eine absolute Werthbestimmung der specifischen Leitungsfähigkeit des Zinkdrahtes im krystallinischen Zustande, so müsste natürlich auf die Längenmessung die grösste Sorgfalt verwandt werden.

Die Abweichungen der Werthe des Widerstandes nach der Erwärmung resp. der Verhältnisszahlen dürften sich zum Theil daraus erklären, dass die Bestimmung der Temperatur im Luftbade nur eine angenäherte ist, und es wahrscheinlich ist, dass die Aenderung des Widerstandes abhängig ist von der Temperatur, welche der Draht in seiner ganzen Ausdehnung wirklich angenommen hatte, um in den krystallinischen Zustand übergeführt zu werden.

Die Vermuthung liegt nahe, dass auch noch andere physikalische Eigenschaften des durch die Wärme krystallinisch gewordenen Zinks gegen das gewöhnliche eine Aenderung zeigen werden, so das elektromotorische und thermoelektrische Verhalten, die Wärmeleitungsfähigkeit und die specifische Wärme, und ich behalte mir vor, hierüber in der einen oder anderen Richtung Versuche anzustellen.

Wichtiger als dies ist die Frage, ob auch andere Metalle ein dem Zink ähnliches Verhalten zeigen. Ich habe in dieser Hinsicht bisher Bleche von Kupfer, Messing, Eisen und Aluminium untersucht, ohne eine Krystallisation nachweisen zu können; ich halte diese Versuche jedoch um so weniger für abgeschlossen, als beim Eisen, wenn es zur Rothgluth erhitzt worden, Spuren einer Krystallisation vorhanden zu sein scheinen, und ich gefunden habe, dass das gewalzte Kupfer, wenn es zur beginnenden Rothgluth und darüber erhitzt wird, seinen Klang, wie das Zink, dauernd verliert. Das Kupfer wird bekanntlich

durch Erwärmen weich, aber der Verlust des Klanges kann nicht wohl diesem Umstande zugeschrieben werden, da auch das Messing und das Aluminium durch Erwärmen weich werden und dennoch ihren Klang unverändert beibehalten. Es gewinnt hiernach die Vermuthung, dass auch das Kupfer ein dem Zink ähnliches Verhalten zeigen möchte, an Wahrscheinlichkeit, und vielleicht habe ich bisher nur noch nicht die geeignete Aetzflüssigkeit aufgefunden, um die Krystallisation am Kupfer nachzuweisen. Die Anwendung verdünnter Säuren ergab ein negatives Resultat. Uebrigens wäre es nicht besonders auffallend, wenn sich nicht leicht andere Metalle finden liessen, welche die hier beschriebene Erscheinung des Zinks darbieten, da dieses Metall bekanntlich eine ausserordentliche Neigung hat, beim Erstarren zu krystallisiren. Der Vorgang kann demnach so gedacht werden, dass das Zink seine krystallinische Struktur, die es beim Erstarren annimmt, durch das Walzen verliert und, wenn es auf eine Temperatur erwärmt wird, welche diejenige, die es beim Walzen erhält, überschreitet, die krystallinische Struktur wiedergewinnt. Die grösste Wahrscheinlichkeit für ein dem Zink gleiches Verhalten bietet das Cadmium.

Schliesslich dürfte es noch von Interesse sein mitzutheilen, was mich auf diese Untersuchung geführt hat. Ich tauchte zu anderen Zwecken einen einseitig mit Graphit bekleideten Zinkstreifen in eine Lösung von Kupfervitriol und bemerkte zu meiner Ueberraschung nach dem Abspülen des auf der metallischen Fläche niedergeschlagenen Kupfers, dass dieselbe krystallinisch geworden war. Da ich zunächst an eine galvanische Erscheinung dachte, so sagte ich mir, dass in diesem Falle der weit bequemer aufzutragende Russ dieselbe Wirkung haben müsse. In der That entsprach der Erfolg der Erwartung, und ich konnte, indem ich das Zink einseitig vermittle einer Flamme berusste und in den Russ schrieb, die durch die Schriftzeichen freigelegten Stellen vermittle der Kupfervitriollösung in krystallinischer Form geätzt erhalten. Erst als ich den Verlust des Klanges und das „Schreien“ des Zinks beobachtete, kam ich auf die Vermuthung, dass die Wärme die Ursache dieser Erscheinung sei, indem ich mich zugleich erinnerte, dass ich den Zinkstreifen, behufs Auftragung des Graphitpulvers, mit Schellacklösung bestrichen und ihn, um diese rascher in die geeignete Consistenz zu bringen, einigemal durch die Flamme gezogen hatte. Ich überzeugte mich alsdann, dass der Russ gar keinen Einfluss auf die beschriebene Erscheinung hatte, wenn ich ihn möglichst kalt auftrug, indem ich das Zink in weiter Entfernung über brennenden Kampher hielt. In diesem Falle trat keine Spur von Krystallisation auf.

Berlin, Anfang December 1881.