

jedes einen eignen Namen tragende Medicament, wie es auch beschaffen sei, als neues Arzneimittel zu betrachten, sobald es von einem Arzte bearbeitet und empfohlen wird.

Eine endgültige Gesundung dieses Zweiges der chemischen Industrie kann deshalb nur erfolgen, wenn diese in ihren Bestrebungen, das Anwachsen dieses Gebietes möglichst zu beschränken und im Gegensatz zu der früheren Periode ersten Übereifers nur solche Neuerheiten zu bringen, die wirkliche Vorzüge besitzen und wirklichen therapeutischen Nutzen versprechen, dadurch unterstützt werden, dass die Ärzte ihrerseits nicht die Fülle der neuen Arzneimittel noch vermehren helfen, indem sie durch ihre Empfehlung und wissenschaftliche Bearbeitung willkürliche Mischungen, mögen sie als Rezeptformeln noch so empfehlenswerth sein, nicht als solche, sondern als therapeutische Nova in die Zahl der ersteren einreihen, oder gar Geheim- und Schwindelmitteln die ärztliche Sanction geben. Wie der pharmaceutische Chemiker sein Präparat auf das genaueste und gewissenhafteste prüfen und seinen Werth soweit es möglich durch die pharmakologische Untersuchung feststellen lassen soll, ehe er es dem Arzte zur klinischen Prüfung übergibt, so sollte auch der Arzt seinerseits sich auf das genaueste darüber informiren, was er eigentlich zu dieser Prüfung annimmt, und sich nicht mit einem neuen Namen und vagen Angaben über chemisches und physikalisches Verhalten zufrieden geben.

Wird beiderseits diese Vorsicht angewandt, so wird naturgemäss die Entwicklung des Gebietes der synthetischen Arzneimittel einen langsameren, aber desto erfolgreicherem Fortgang nehmen, und damit werden die Klagen über das „Zuviel“ von selbst verstummen, während im anderen Falle die deutsche pharmaceutische Industrie auf das Niveau der amerikanischen herabgedrückt zu werden Gefahr laufen würde, welche dem Arzte, und zwar anscheinend mit Erfolg, in bestechender Form, geschmackvoller Umhüllung und unter wissenschaftlichem Deckmantel die werthlosesten Mischungen als Panaceen, die indifferentesten Substanzen als unfehlbar, die differentesten als unschädlich anbietet.

Dann würde aber ein Kobert¹⁸⁾ nicht mehr sagen können:

„Wir besitzen in Deutschland eine chemische Industrie, auf welche alle fünf Ertheile bewundernd blicken und auf die wir daher allen Grund haben stolz zu sein.“

Elberfeld im December 1899.

¹⁸⁾ loc. cit.

Über das Kohlenstoffmolecül und die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen.

Von Wilhelm Vaubel.

In meiner Abhandlung „Über die Molecularassociation flüssiger Körper“¹⁾ habe ich auch eine Betrachtung von rein hypothetischem Charakter über das Molecöl des „flüssigen“ bez. festen Kohlenstoffs angestellt. Nach der Trouton'schen Regel berechnete ich unter der Annahme von 2000° als Siedepunkt die molecularare Verdampfungswärme

$$M.V.W. = 2273 \cdot 0,225 = \text{ca. } 511 \text{ k} (k = 100 \text{ g cal}).$$

Setzen wir weiter voraus, das Molecöl des gasförmigen Kohlenstoffs sei einatomic, so erhält man für das Molecöl des flüssigen Kohlenstoffs ohne weitere Correction die Zahl

$$\frac{511}{13,5} = 37,7 \text{ Atome C.}$$

Die Zahl 13,5, welche späterhin noch mehrmals verwendet werden wird, ergibt sich aus meiner Hypothese, dass die Dissociationswärme der Elementarmoleküle und der diesen vergleichbaren Verbindungen im directen Verhältniss zum Atom- bez. Moleculargewicht steht. Der von L. Boltzmann²⁾ berechnete Werth für die Dissociationswärme des Jodmoleküls war gleich 285 k. Die betreffende Verhältniszahl ist

$$\frac{285}{2 \cdot 127} = 1,122.$$

Eine ganz ähnliche Verhältniszahl, nämlich den Werth 1,15, habe ich³⁾ für die Dissociationswärme des Cu- und Hg-Moleküls berechnen können, woran sich dann noch der für N₂ O₄ erhaltene anschloss. Die betreffenden Zahlen sind also

$$\text{Cu : Hg : J : NO}_2 = 63 : 200 : 127 : 46 = \\ 72 : 228 : 142,5 : 52,5.$$

Nach dieser Abschweifung kehren wir wieder zum Kohlenstoffmolecöl zurück. Die Zahl von 37,7 Atomen C besitzt natürlich nur eine geringe Zuverlässigkeit, da einmal der Siedepunkt des Kohlenstoffs nicht bekannt ist, dann aber auch die Existenzmöglichkeit eines flüssigen Zustandes dieses Elementes immerhin doch fraglich ist, obgleich H. Moissan⁴⁾ glaubt, dass auch der Kohlenstoff im geschmolzenen Zustande bestehen könne; aber dieser Zustand wird sich

¹⁾ W. Vaubel, Journ. prakt. Ch. 57, 342, 1898.

²⁾ L. Boltzmann, Vorl. über Gastheorie 1898. Leipzig, Bd. II, 192.

³⁾ W. Vaubel, Journ. prakt. Chemie 55, 542, 1897. Die dort von mir gegebene Erklärung der Dissociation des Mol. Cu₂ und Hg₂ ist falsch. Ich werde an anderer Stelle die richtige Deutung geben.

⁴⁾ H. Moissan, Compt. rend. 119, 776, (1894).

nur unter einem mehr oder weniger starken Druck erreichen lassen.

Wir können den vorstehenden Werth jedoch controliren, indem wir von einem anderen Gesichtspunkte ausgehen, und zwar den Unterschied in der Verbrennungswärme von Kohlenstoff und Kohlenoxyd zu dieser Berechnung benutzen.

Für die Verbrennung des Diamanten, sowie des Kohlenoxyds gelten nach Berthelot und Petit⁵⁾ folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} C + O &= CO + 266,4 \text{ k.} \\ CO + O &= CO_2 + 677 \text{ k (für gleiches Vol.)} \\ C + O_2 &= CO_2 + 943,4 \text{ k.} \end{aligned}$$

Machen wir auch hier die bereits früher mit Erfolg⁶⁾ benutzte Voraussetzung, dass bei der Vereinigung annähernd gleichartiger Stoffe auch annähernd die gleiche Wärmemenge auftreten müsste, so würde die Wärmemenge von $677 - 266,4 = 410,6$ k zur Trennung von Kohlenstoffatomen aus einem grösseren Complex verwendet worden sein.

Diese Zahl bedarf insofern noch einer Correctur, als die in Frage kommenden Gewichtsverhältnisse nicht ganz übereinstimmend sind. So geben

$$\begin{aligned} CO + O \text{ nach den Gew. } (28 + 16) 1,122 &= 49,4 \text{ k} \\ C + O &- - - (12 + 16) 1,122 = 31,4 \text{ k.} \end{aligned}$$

Setzen wir diese Werthe ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} 677 - 49,4 &= 627,6 \text{ k} \\ 266,4 - 31,4 &= 235,0 \text{ k} \\ \text{als Differenz} &= 392,6 \text{ k} \end{aligned}$$

Von dieser Zahl sind noch ca. 45,5 k abzuziehen für Überwindung des Atmosphärendrucks. Somit bleiben 347,1 k. Hieraus berechnet sich die Moleculargrösse des Diamantmolecüls zu

$$\frac{347,1}{13,5} = 25,7 \text{ C.}$$

Hätten wir den uncorrigirten Werth benutzt, so hätte dies

$$\frac{410,6}{13,5} = 30,4 \text{ C ergeben.}$$

Für Graphit, dessen Verbrennungswärme = 948,2 k ist, berechnet sich eine ähnliche Moleculargrösse wie für den Diamanten, nämlich 26,1 C.

Für amorphe Kohle hatten Berthelot und Petit den Werth 976,5 k bei der Verbrennung zu CO_2 gefunden.

Setzen wir diesen Werth ein, so ergibt sich, dass hier bei der Vergasung der Kohle eine geringere Arbeit zu leisten war als beim Diamanten und beim Graphit, nämlich

⁵⁾ Berthelot und Petit, Ann. chim. phys. (6) 18, 80, 1889. Vgl. auch Ostwald Bd. II, 172.
⁶⁾ Vgl. W. Vaubel, Journ. prakt. Chemie 55, 542 (1897).

$$\begin{array}{r} 677 - 49,4 = 627,6 \text{ k; } 976,5 - 943 = 33,5 \\ 266,4 + 33,5 - 31,4 = 268,5 \\ \hline 359,1 \\ - 45,5 \\ \hline 313,6 \end{array}$$

Hieraus berechnet sich die Moleculargrösse der amorphen Kohle zu

$$\frac{313,6}{13,5} = 23,3 \text{ C (Atome).}$$

Da die amorphe Kohle, wie bei der Holzkohle, Steinkohle und Braunkohle, sich aus der Cellulose gebildet hat, so ist es sehr wahrscheinlich⁷⁾, dass bei der Kohlenbildung 2 Mol. $C_{12}H_{20}O_{10}$ zusammentreten, um je nach Umständen eine mehr oder weniger innige Verbindung zu bilden. Berücksichtigen wir ferner, dass es schwierig ist, absolut reine amorphe Kohle zu erhalten, so kann sehr wohl die sehr geringe Differenz von $24,0 - 23,3 = 0,7 \text{ C}$ sich aus unvermeidlichen Versuchsfehlern ergeben. Diese Zahl von C_{24} im Molecül der amorphen Kohle gilt natürlich nur für den hypothetischen Siedepunkt bez. den Vergasungspunkt.

Eine Untersuchung von G. Bumcke und R. Wolffenstein⁸⁾ „über Cellulose“ ergibt aus einer Moleculargewichts-Bestimmung der Nitrohydrocellulose nach der Methode von Landsberger-Blasius für diese die Moleculargrösse 1350, woraus sich für die Hydrocellulose die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ berechnet. Nach der von den beiden vorerwähnten Forschern angenommenen Bildungsweise der Hydralcellulose aus Cellulose kommt der Cellulose demgemäß die Formel $C_{72}H_{120}O_{60}$ zu.

Entspricht diese Formel der Wirklichkeit, so würde also 1 Cellulosemolecül bereits bei der Umwandlung in amorphe Kohle oder erst beim Erwärmen bis zum Vergasungspunkt in drei Molecüle zerfallen.

$$C_{72} = 3 C_{24}.$$

Nach diesen Ausführungen über die Moleculargrösse des „flüssigen Kohlenstoffs“ in der Nähe seines Siedepunkts und den zur Zerlegung dieses Molecüls nothwendigen Energieverbrauch ist es eine nothwendige Folge, die Bildungswärme aller der Verbindungen neu zu berechnen, bei denen die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs als Grundlage der Berechnung dient. Allerdings wird ja dadurch der thatsächliche Effect nicht verändert, indem das Verhältniss nur insofern wechselt, als auf jeder Seite ein bestimmter

⁷⁾ Vgl. die Discussion über den Vortrag von Prof. Ferd. Fischer, d. Zeitschr. 1899, 950 u. f.

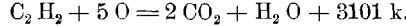
⁸⁾ G. Bumcke und R. Wolffenstein, Ber. 32, 2943 (1899).

Summand dazu addirt wird. Aber trotzdem hat diese Umrechnung nicht ein lediglich theoretisches Interesse. Wird doch dadurch einer ganzen Reihe von Verbindungen das Odium genommen, eine sog. negative Bildungswärme zu besitzen.

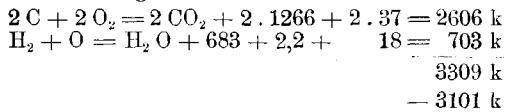
Es fragt sich nun, welche Verbrennungswärme man wohl am besten zu Grunde legen wird. Für Diamant und Graphit haben wir die Zahl C_{26} im Molecül. Dieser Werth bedarf sicherlich einer kleinen Correctur in diesem oder jenem Sinn. Am geeignetsten erscheint es mir zu sein, C_{24} als Grundlage zu nehmen, welche Zahl sich auch aus den Betrachtungen über das Cellulosemolecül für die amorphe Kohle ergibt. Allerdings wissen wir ja aus den Untersuchungen von H. Erdmann und P. Köthner⁹⁾ sowie anderer Forscher, dass z. B. beim Acetylen bei seiner Zersetzung beim Erwärmen auf 780° oder bei Gegenwart von Kupferpulver auf 400 bis 500° sich der Kohlenstoff in glänzenden Krystallen als Graphit abscheidet. Trotzdem soll, die Einheitlichkeit der Rechnungen zu bewahren, vom Mol. C_{24} mit der Dissociationswärme 323 k ausgegangen werden, sodass sich also die Verbrennungswärme der Kohle zu 1266 k ergibt. Dazu kommt noch die Berücksichtigung der Zerlegungswärme von O_2 zu 37 und H_2 zu $2,2$ k.

Acetylen, C_2H_2 , hatte nach den bisherigen Annahmen eine Bildungswärme von — 532 k¹⁰⁾.

Die Verbrennungswärme war folgende:



Die wirkliche Verbrennungswärme der Kohle ist gleich 1266 k.



Wirkliche Bildungswärme des Acetylens ist also = + 208 k.

Die Bildungswärme des Acetylens ist also in Wirklichkeit positiv. Ein Zerfall desselben in seine Elemente kann somit nur unter Zufuhr äusserer Energie stattfinden, welche alsdann die Möglichkeit gibt, dass ein weiterer Zerfall hervorgebracht wird; denn, indem dann einige, d. h. 24 Kohlenstoffatome sich zu einem Molecül vereinigen

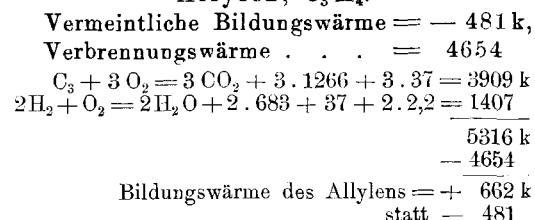
⁹⁾ H. Erdmann und P. Köthner, Zeitschr. anorg. Chem. 18, 48 (1898).

¹⁰⁾ Ich entnehme die betr. Werthe Ostwald's Lehrb. der allg. Chem. Bd. II. Dabei mache ich noch darauf aufmerksam, dass auch Ostwald bereits den Hinweis gegeben, dass die verschiedenen Verbrennungswärmern von C und CO auf ein complexes Kohlenstoffmolecül hindeuten, welche Meinung auch von anderen Forschern vertreten worden ist.

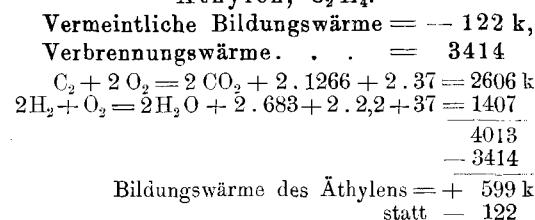
werden, wobei 323 k frei werden für jedes Kohlenstoffatom, liefert hierbei jedes einzelne Kohlenstoffatom schon mehr Wärme ($323 - 208$), als zur Zerlegung eines weiteren Molecüls C_2H_2 nothwendig ist. Demnach einmal eingeleitet, wird die Zersetzung des Acetylens weiter vor sich gehen, wobei genügend Wärme frei wird, um den Wasserstoff sowie etwaiges unzersetztes Acetylen auf eine sehr hohe Temperatur zu erwärmen und ihm dadurch in ganz kurzer Zeit einen Überdruck zuzuertheilen, der zur Explosion führen kann.

Also nicht durch die negative Bildungswärme kann leicht eine Zersetzung des Acetylens herbeigeführt werden, sondern durch die bei dem Übergang in festen Kohlenstoff hervorgebrachte Wärmetönung.

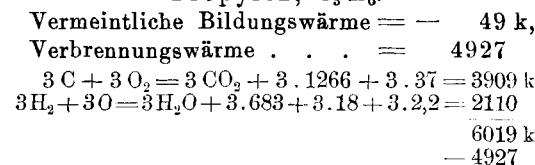
Allylen, C_3H_4 .



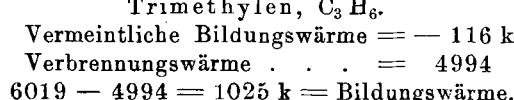
Äthylen, C_2H_4 .



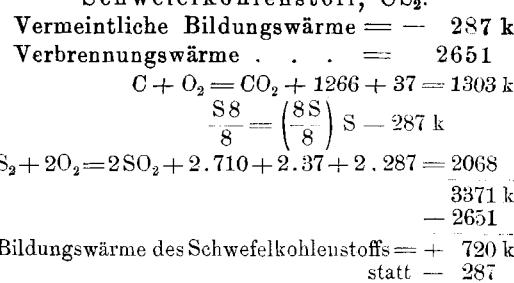
Propylen, C_3H_6 .



Trimethylen, C_3H_6 .



Schwefelkohlenstoff, CS_2 .



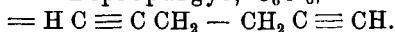
Cyan, $(\text{CN})_2$.

Vermeintliche Bildungswärme	=	— 710 k
Verbrennungswärme . . .	=	2625
$\text{C}_2 + 2 \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 + 2606 \text{ k}$		
$2 \text{N} = \text{N}_2 + 31$		
2637 k		
$- 2625$		

Bildungswärme des Cyans = + 12 k
statt — 710

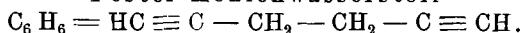
Benzol, C_6H_6 .

Vermeintliche Bildungswärme	=	— 171 k
(für Dampf)		
(für flüssig)	=	— 91
Verbrennungswärme nach Stoh-		
mann	=	7878
$6 \text{C} + 6 \text{O}_2 =$		
$6 \text{CO}_2 + 6 \cdot 1266 + 6 \cdot 33 = 7818 \text{ k}$		
$3 \text{H}_2 + 3 \text{O} =$		
$3 \text{H}_2\text{O} + 3 \cdot 683 + 3 \cdot 18,5 + 3 \cdot 2,2 = 2110$		
9928 k		
$- 7878$		
Bildungswärme des Benzols = + 2050 k		
statt — 91		

Dipropargyl, C_6H_6 ,

Vermeintliche Bildungswärme	=	— 1122
(nach Thomsen).		
Verbrennungswärme . . .	=	8829
Bildungswärme des Diprop-		
argyls nach den Zahlen		
von Thomsen		
$= 9928 - 8829 = 1099$		
Vermeintliche Bildungswärme	=	— 729
Verbrennungswärme (nach		
Berthelot)	=	8536
Bildungswärme des Diprop-		
argyls nach den Zahlen		
von Berthelot		
$= 9928 - 8536 = 1392$		

Fester Kohlenwasserstoff



Vermeintliche Bildungswärme = — 667

Verbrennungswärme nach



Bildungswärme = 9928 — 8474 = 1454

Damit wäre für die Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen, dass es hierbei anscheinend keine Verbindungen mit sog. negativen Bildungswärmern gibt. Wie schon erwähnt, müssen eigentlich auch die Bildungswärmen aller übrigen Kohlenstoffverbindungen, deren bis jetzt angenommene Bildungswärme auf der Berücksichtigung der Verbrennungswärme beruht, umgerechnet werden, da es sich um einen Summanden und nicht um einen Factor handelt. Ich behalte mir dies für die Zukunft vor.

Auch muss ich noch darauf hinweisen, dass unter Berücksichtigung aller Umstände — ich verweise auf das Beispiel des CS_2 , wobei auch die Dissociationswärme des Mol. S_8 in Frage kam — auch bei anderen Verbindungen die Bildungswärme aus einer negativen zu einer positiven wird. Ich beabsichtige, dieses Thema ebenfalls in einer anderen Arbeit zu behandeln.

Damit will ich jedoch nicht behaupten, dass es überhaupt keine Verbindungen mit negativen Bildungswärmern geben wird. Nein, es sind tatsächlich solche Verbindungen vorhanden. Dieselben scheinen sich jedoch in ganz charakteristischer Weise hinsichtlich der infolge ihrer Configuration bedingten Atom- bez. Molecularbewegungen auszuzeichnen.

Referate.

Physikalische Chemie.

W. Hittorf. Über das elektromotorische Verhalten des Chroms II. (Z. physikal. Chemie 30, 481. Erste Mittheilg. Z. physikal. Chemie 25, 729.)

Verf. gibt mit Rücksicht auf Einwände, die ihm seiner ersten Mittheilung gegenüber über den activen und den inactiven Zustand des Chroms gemacht worden sind und deren wichtigster darauf basirte, dass der inactive Zustand, in welchem das Chrom Säuren nicht zersetzt, durch eine dünne, die Oberfläche bedeckende Oxydschicht veranlasst sei, eine Zusammenstellung theilweise neu beobachteter Thatsachen. Um inactives, Säure nicht zersetzendes Chrom in actives, in Salzsäure lösliches zu verwandeln, kann man es entweder mit der etwas verdünnten Lösung von Salzsäure, Brom-, Jod-,

Fluorwasserstoffsäure, Schwefel-, Oxal- oder Kiesel-fluorwasserstoffsäure oder mit den Alkali- oder Erdalkalichloriden (letztere auf 100°) erhitzen oder das inactive Chrom bei gewöhnlicher Temperatur in diesen Säuren zur Kathode eines stärkeren, lebhafte Wasserstoffentwicklung hervorrufenden Stromes machen. Das so erhaltene active Chrom vermag nun die erwähnten Säuren auch in kalten, stark verdünnten Lösungen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chromoxydulsalz zu zersetzen. Wird die verdünnte Säurelösung mit dem activen Chrom in ein Glasgefäß gebracht, dessen zweiter Schenkel ein in einer Silbernitratlösung hängendes Silberblech und dessen Verbindungsrohr eine relativ schwere Natriumnitratlösung enthält, so erhält man ein constantes, galvanisches Element von 1,2 Volt; die elektromotorische Kraft desselben steigert sich auf 1,9 Volt, wenn an Stelle des Silberblechs und