

1) Hypothetisches Hydrat der Oxalsäure; 2) isomeres gesprengtes Molecül; 3) Anhydrid der Ameisensäure und der Kohlensäure; 4) Kohlensäure und Ameisensäure.

Dies Verhalten der Oxalsäure erklärt auch die theilweise Reduction, welche das durch Formel III dargestellte Zuckermolecül bei der Sprengung erleidet.

Die Formeln IV und V, welche der dritten Oxalsäureformel entsprechen, stellen das Product der Gährung als Anhydrid der Milchsäure und als Anhydrid der Aethylkohlensäure dar. Es ist zwar nicht nöthig die Anhydride als Zwischenproducte anzunehmen, aber es wird dadurch der Zusammenhang zwischen der Accumulation und der Sprengung deutlicher. Auch spricht das Verhalten unter Druck gegohrener Flüssigkeiten dafür, dass diese Anhydride das eigentliche Product der Gährung sind, da nach Stahlschmidt der Champagner Aethylkohlensäure enthält. Die Entstehung der Bernsteinsäure und anderer Nebenproducte lässt sich wie der Hauptvorgang so erklären, dass bei einigen Molecülen die Accumulation und somit auch die Sprengung an einer andern Stelle der Kohlenstoffkette stattfindet.

Die Gährungserscheinungen der Zuckerarten zerfallen also in zwei Phasen, in die Accumulation des Sauerstoffs und in die Sprengung der Kohlenstoffkette. Die Accumulation geschieht nach demselben Schema wie die Ueberführung des Propyl- in den Isopropylalkohol, durch Aus- und Eintritt von Wasser. Die Sprengung ist der Spaltung von Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure vergleichbar.

Bei den obigen Betrachtungen ist vorausgesetzt, dass diejenigen Molecüle des Zuckers, welche die Gährung erleiden, nicht zur Nahrung der Hefe dienen, sondern von derselben nur einen Anstoss erhalten, der der Wirkung der Wärme und wasserentziehender Mittel vergleichbar ist. Liebig's neueste Untersuchungen über die Gährung bestätigen diese Voraussetzung und geben damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der dargelegten Ansichten über den chemischen Vorgang bei der Gährung.

## 21. G. Krämer & A. Pinner: Ueber die Destillationsproducte des Rohspiritus.

(Zweite Mittheilung. Vorgetragen von Hrn. A. Pinner.)

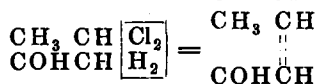
(XLI. Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

In diesen Berichten (1869, S. 401) haben wir den Anfang einer Untersuchung über zwei bei der Spiritusdestillation gewonnene Flüssig-

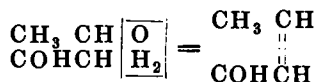
keiten mitgetheilt, von denen die eine den sogenannten Vorlauf, die andere das Zwischenproduct zwischen dem Alkohol und dem Fuselöl bildet. Diese Untersuchung haben wir fortgesetzt und vorläufig zum Abschluss gebracht.

In unserer ersten Mittheilung ist bereits erwähnt worden, dass der Vorlauf eine vorzügliche Quelle für Aldehyd bildet, welcher in ausserordentlichen Mengen darin enthalten ist und durch einige fractionirte Destillationen fast rein erhalten werden kann, dass zuweilen Acetal in beträchtlicher Quantität vorkommt, dessen Reindarstellung gleichfalls keine Schwierigkeit bietet, und dass ferner eine sehr geringe Quantität einer stechend riechenden Flüssigkeit und einer an Essigsäure gebundenen Basis abgeschieden werden kann.

Diese stechend riechende Flüssigkeit ist als Crotonaldehyd erkannt worden. Das Auftreten von Crotonaldehyd kann nicht befremden, da bekanntlich Kekulé vor Kurzem (diese Berichte, 1869, S. 565) den Acraldehyd als Crotonaldehyd festgestellt und dieser schon nach älteren Angaben (Lieben, Ann. chem. u. pharm., Suppl. I, 114) mit ausserordentlicher Leichtigkeit sich bildet, wo die Condensation durch Agentien herbeigeführt wird, deren Wirkung nicht in der Entziehung von Wasser bestehen kann. In jüngster Zeit haben Paterno und Amato (Compt. rend., 1869, S. 579) die Entstehung von Crotonaldehyd beim Erhitzen von Acetaldehyd und Aethylidenchlorid beobachtet und angegeben, dass unter Abspaltung von Salzsäure beide Aldehydreste zusammenträten und zum Crotonaldehyd sich vereinigten:



Diese Reaction findet jedoch nicht statt. Wir haben nämlich unabhängig von Beiden die Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Aldehyd untersucht und gefunden, dass das Aethylidenchlorid unverändert bleibt, dass, wenn dasselbe vollkommen von Phosphoroxychlorid befreit worden war, keine Spur von Salzsäure auftritt, dass es dagegen die Condensation des Aldehyds herbeiführt, selbst wenn es nur in geringer Menge zugegen ist; denn beim Erhitzen von Aldehyd allein auf dieselbe Temperatur (120°) entstand kein Crotonaldehyd. Die Reaction verläuft also folgendermassen:



Ausserdem bildet sich der Crotonaldehyd nach unseren Beobachtungen schon, wenn man Aldehydammoniak durch Säuren zersetzt, da bei solchen Zersetzungen stets dieser eigenthümlich stechende Geruch auftritt. Wir halten es für höchst wahrscheinlich, dass der im Vorlauf auftretende Crotonaldehyd auf diese Weise entstanden ist und finden

den besten Anhaltspunkt in dem Vorkommen der oben erwähnten Base. Sie ist nämlich ein Gemenge von Basen der Picolinreihe, die durch die Destillation von Aldehydammoniak entstehen. Die Trennung derselben konnte wegen der zu geringen Menge, welche uns zu Gebote stand, nicht unternommen werden, jedoch waren wir durch die Güte des Hrn. Prof. A. Baeyer in der Lage, unser Product mit den reinen Basen der Picolinreihe zu vergleichen und so durch Reactionen die Gegenwart von Collidin festzustellen.

Die andere Flüssigkeit, die wir in unserer ersten Mittheilung „Vorlauf des Fuselöls“ genannt haben, ist, wie wir bereits dort gezeigt haben, ein vorzügliches Material zur Darstellung von Isobutylalkohol. Nach einigen Bestimmungen mehrerer zu verschiedenen Zeiten bezogener Producte besteht diese Flüssigkeit aus ca. 30 pCt. Wasser, 30 pCt. Isobutylalkohol, 20 pCt. Aethylalkohol und 20 pCt. verschiedener anderer Alkohole, unter denen an Menge der normale Propylalkohol hervorrägt. Isopropylalkohol ist jedenfalls nur in geringer Quantität darin enthalten, wenigstens gaben nach vielfältiger Fractionirung die Producte, welche von 84° bis 86° siedeten, die Dampfdichte des Aethylalkohols. Wir haben uns deshalb um seine Auffindung nicht weiter bemüht.

Den normalen Propylalkohol haben wir dagegen wie gesagt in grösseren Mengen erhalten. Da jedoch bei der Fractionirung die Producte, welche von 96° bis 100° siedeten, sich immer wieder in Theile spalteten, welche unter und über diesem Temperaturraume übergangen und wir diese Operation als erfolglos für die Reindarstellung des Alkohols erkannten, so haben wir dieselbe Methode, die wir zur Reinigung des Isobutylalkohols benutzt haben, auch in diesem Falle angewendet. Wir sättigten eine Quantität Alkohol, welche von 99° bis 103° siedete, partiell mit Natrium, destillirten den unverbundenen Alkohol ab und zersetzten das getrocknete Natriumalkoholat mit Wasser. Nach dem Abdestilliren und Trocknen fing dieser Theil bei 93° zu sieden an und war bei 103° vollständig übergegangen. Eine Dampfdichtebestimmung des nach einigem Fractioniren bei 96° bis 100° siedenden Antheils ergab 30,23 ( $C_3H_8O = 30, H = 1$ ). Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, lieferte er Propionsäure, die zum grössten Theile bei 141° bis 142° siedete und deren Silbersalz dargestellt wurde. Ein Theil des Salzes wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann sowohl aus dem umkrystallisirten als dem nicht umkrystallisirten Theile eine Silberbestimmung gemacht. Beide wurden bei 100° getrocknet und schwärzten sich in Folge dessen ein wenig. Es enthielt das umkrystallisirte Salz 59,89 pCt., das andere 59,81 pCt. Silber, während Silberpropionat 59,68 pCt. verlangt. Ferner wurde ein Theil in das Bromid übergeführt und dasselbe als bei 71° bis 72° siedend gefunden. Eine Brombestimmung lieferte 65,32 pCt. Br, statt 65,04 pCt. Der Essigäther siedete zwischen 98° und 101°.

Es ist somit genügend erwiesen, dass wir in diesem von jedem grossen Spiritusdestillateur leicht zu erhaltenden Producte eine reiche Quelle für den bis jetzt immer nur in geringen Quantitäten untersuchten Propylalkohol und noch bei Weitem mehr für die Darstellung des Isobutylalkohols besitzen.

## 22. Ang. Horstmann: Ueber die Dampfdichte der Essigsäure.

(Eingegangen am 21. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung an die Chem. Gesellschaft\*) machte ich darauf aufmerksam, dass bei Körpern mit abnormer Dampfdichte das Verhalten bei geringem Druck und niedriger Temperatur unter Umständen Aufschluss geben könne über die Ursache der Anomalie.

Der Essigsäuredampf ist in dieser Richtung noch nicht genügend untersucht, und es dürften deshalb nachstehende Beobachtungen von Interesse sein.

Ich versuchte die Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes zu bestimmen, indem ich das Gewicht der Essigsäure ermittelte, welches von einem gegebenen Volum eines permanenten Gases bei bestimmter Temperatur aufgenommen werden kann. Sei  $V_0$  das Volum des Gases bei  $0^\circ$  und  $760^{\text{mm}}$  Druck. Bei der Temperatur  $t^\circ$  und dem Barometerstand  $P$  wird dieses Volum, nachdem sich das Gas mit dem Dampfe von der Spannung  $p$  gesättigt hat, nach bekannten Formeln:

$$V = V_0 \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{(P - p)};$$

$V$  ist zugleich das Volum des aufgenommenen Dampfes bei  $t^\circ$  unter dem Partialdruck  $p$ . Das Gewicht dieses Dampfes wird daher, wenn  $d$  seine Dichte bedeutet,

$$G = V \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{760} \cdot 0,001239 \cdot d; \text{ oder}$$

$$G = V_0 \frac{p}{P - p} \cdot 0,001293 \cdot d; \text{ woraus sich}$$

$$d = \frac{G \cdot (P - p)}{V_0 \cdot p \cdot 0,001293} \text{ ergibt.}$$

Es ist dabei freilich, im Widerspruch mit Hrn. Wichelhaus\*\*), vorausgesetzt, dass das Gas die Flüssigkeit nicht als solche auflösen kann. Ich glaube diese Voraussetzung machen zu dürfen, weil die obigen Formeln durch Regnault an mehreren Körpern geprüft und bestätigt worden sind.\*\*\*) Es fand sich  $G$  stets etwas kleiner als der

\*) Diese Berichte II. 299.

\*\*) Diese Berichte II. 302.

\*\*\*) Mém. de l'Acad. XXVI. 700 ff.