

die Hauptmenge des Dichlorhydrins wurde in eine Säure verwandelt, welche in Eigenschaften u. s. w. mit Monochloressigsäure übereinstimmte. Auch wenn in der Weise oxydirt wurde, dass ein grosser Theil des Dichlorhydrins nicht angegriffen wurde, war jene Säure entstanden. Das wiedergewonnene Dichlorhydrin besass den erwähnten scharfen Geruch, hatte aber den richtigen Siedepunkt und gab mit Natriumbisulfit keine Verbindung. Wurde Salpetersäure zur Oxydation genommen, so bildete sich Oxalsäure und eine geringe Menge Oel, welches dem charakteristischen Geruche nach Chlorpikrin zu sein schien.

68. Jacob Myers: Ueber das Trocknen der Gase.

(Eingegangen am 15. März 1872, verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner Promotionschrift sind einige Versuche erwähnt, in denen schweflige Säure über siedenden Schwefel geleitet wurde. Hinsichtlich des Zweckes, wozu ich sie ausführte, waren sie erfolglos; doch lehrten sie mich eine andere Thatsache kennen. Wenn ich nämlich die zur Aufnahme des überdestillirenden Schwefels dienende Vorlage mit ein wenig destillirtem Wasser umschüttelte, so war darin stets Pentathionsäure enthalten. Es lag auf der Hand, dies einem Gehalte der schwefligen Säure an Schwefelwasserstoff zuzuschreiben, der durch die Reaction des siedenden Schwefels auf die Feuchtigkeit der schwefligen Säure gebildet worden war. Zwar war diese mittelst einer langen Chlorcalciumröhre, einer Waschflasche mit reiner Schwefelsäure und über mit Schwefelsäure getränkten Glasperlen getrocknet, musste aber doch noch Wasser enthalten haben, das von dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff umgesetzt wurde.

Damals fehlte mir die Gelegenheit, diese Beobachtung weiter zu verfolgen, und erst neuerdings habe ich sie wieder aufgefasst. Ich fügte zu den Trockensubstanzen diesmal noch wasserfreie Phosphorsäure, und auch dann fand ich in dem Spülwasser der Vorlage Pentathionsäure. Andere Gase, z. B. Stickstoff und Kohlensäure, womit ich diese Versuche wiederholte, gaben zwar, wie leicht verständlich, keine Pentathionsäure; dagegen eine deutliche Reaction auf Schwefelwasserstoff. Es steht somit fest, dass Gase, getrocknet mittelst der bekannten oben aufgezählten Trockensubstanzen, noch Wasser enthalten, das von siedendem Schwefel zersetzt werden kann. Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass der gebildete Schwefelwasserstoff von organischer Substanz des Schwefels herrühren könnte, oder von der Einwirkung des Schwefeldampfes auf den Kork oder Kautschukpfropfen der Röhre oder der Retorte, wenn der Schwefel erhitzt wurde, hatte ich aus der Mitte einer Schwefelstange mit

telst eines blanken Messers eine Quantität auf ein Platinblech abgeschabt, und brachte so diese in eine 35 Centimeter lange, 12 Millimeter breite, am Ende geschlossene Röhre, worauf ein Gasleitungsröhrchen dicht bei dem geschlossenen Ende angelöthet war, so dass der Schwefel wenigstens 15 Centimeter von der mittelst eines Kautschukpfropfen geschlossenen Oeffnung der Röhre entfernt war. Brachte ich einen mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifen in den Kautschukpfropfen der Gasleitungsröhre hinein, so wurde, wenn eines der drei Gase über den siedenden Schwefel strich, er augenblicklich gebräunt. Diese Röhre mit Schwefel habe ich niemals wieder geöffnet, und stets benutzt bei den Versuchen, die ich jetzt besprechen will.

So weit mir bekannt, haben nur Pettenkofer und Fresenius Versuche über das Verhalten der Trockensubstanzen angestellt. Der Erstgenannte fand, dass Chlorcalcium bei weitem concentrirter Schwefelsäure nachsteht, und der Zweite ist nach einer genaueren Untersuchung der verschiedenen Trockensubstanzen zu dem Resultat gelangt: dass die gebräuchlichen Trockensubstanzen, in Betreff der wasserentziehenden Kraft, sich in nachstehender Weise folgen:

Gebannter Kalk,

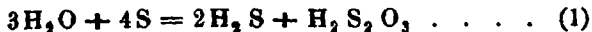
Entwässerter Kupfervitriol,

Chlorcalcium (bröckliges oder geschmolzenes),

Concentrirte Schwefelsäure,

Wasserfreie Phosphorsäure.

Der Zufall hatte mir in dem Schwefel eine Substanz gegeben, die die geringsten Spuren Wassers anzuzeigen vermag, und bei weiteren Sinnen mag sich wohl keine zu diesem Zwecke besser geeignete finden. Ich wollte jetzt diese Reaction benutzen zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes eines so viel wie möglich getrockneten Gases, nämlich des Stickstoffs, und nahm als Grundlage der Berechnung die von mir aufgestellte Formel für die zwischen Wasserdampf und siedendem Schwefel stattfindende Reaction:



Zu dieser Bestimmung führte ich das Gas, als es aus der Röhre mit siedendem Schwefel kam, in ein kleines Kochfläschchen zur Aufnahme des überdestillirenden Schwefels, und alsdann in ein ähnliches Fläschchen, worin 10 CC. einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte waren. Der Stickstoff befand sich in einem Perespirator und war bereitet aus salpetrigsaurem Ammon. Als bald bildete sich im Zuleitungsrohre des die Silberlösung enthaltenden Fläschchens ein Anflug von Schwefelsilber, wobei jedoch bemerkt wurde, dass die Farbe des Niederschlags nicht schwarz sondern braun war, ja in der Flüssigkeit waren gelbe Flocken suspendirt, die allmählig braun und zuletzt schwarz wurden. Dies deutet auf die Bildung von unterschwefligsaurem Silberoxyd,

sowie denn auch immer in dem als Vorlage dienenden Kochfläschchen, worin nur eine geringe Menge Schwefel sich abgelagert hatte, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffgases durch Einblasen von Luft, unterschweflige Säure nachzuweisen war. Als 2200 CC. Stickstoff, bei einer Barometerhöhe von 751.2 Mm. *) und 6° C. durchgeleitet waren, wurde das Kochfläschchen mit der Silberlösung weggenommen und ein anderes, ebenfalls 10 CC. Silberlösung enthaltendes, eingeschaltet, durch welches 1445 CC. Stickstoffgas bei derselben Barometerhöhe und Temperatur geleitet wurden. Ein dritter Versuch wurde mit Kohlensäure angestellt; doch, wie zu erwarten war, enthielt das Gas schweflige Säure und diese beeinträchtigte das Resultat.

In den zwei ersten Fläschchen wurde der Niederschlag von Schwefelsilber und die gebildete Schwefelsäure bestimmt, in dem dritten das Schwefelsilber, weil sich daraus schon ergab, dass, wie auch nicht anders möglich, die bei der Reaction der Kohlensäure auf siedenden Schwefel gebildete schweflige Säure bei der Bildung von Schwefelsilber mit im Spiel war.

Im Fläschchen No. 1 fand ich:

Schwefelsilber . . 0.0316 grm.
Baryumsulfat . . 0.0207 -

Im Fläschchen No. 2:

Schwefelsilber . . 0.0183 grm.
Baryumsulfat . . 0.0133 -

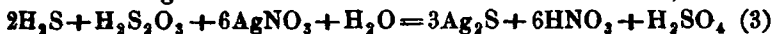
Im Fläschchen No. 3, durchgeleitet 940 CC. Kohlensäure.

Schwefelsilber . . 0.0166 grm.

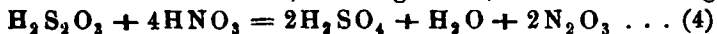
Für das Entstehen der Schwefelsäure hat man die folgende Gleichung:



Verbindet man diese Formel mit der oben gegebenen für die Reaction des Wasserdampfes auf Schwefel, dabei Rücksicht nehmend auf die Bildung des Schwefelsilbers aus Schwefelwasserstoff, so ist:

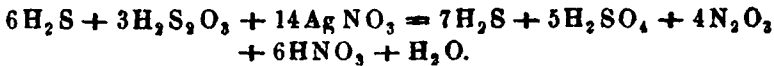


Berechnet man aber nach dieser Gleichung die Menge Baryumsulfat aus der gefundenen Menge Schwefelsilber in beiden Fläschchen, so ist diese nur die kleinste Hälfte der gefundenen Menge. Die Umsetzung hat also offenbar nicht nach dieser Gleichung stattgefunden, wie es ferner auch einleuchtet, dass die freigewordene Salpetersäure oxydirend einwirkt auf die unterschweflige Säure, nach der Gleichung:



Nimmt man nun an, dass 2 Moleküle unterschwefliger Säure sich nach dieser Gleichung und 1 Molekül sich nach Gleichung (2) umsetzen, so hat man:

*) Ich maass das durchgeleitete Gas nach dem Auffangen in einem calibrirten Gefässe.



Berechnet man nun nach dieser Gleichung die Menge Baryumsulfat aus der gefundenen Menge Schwefelsilber, so resultirt:

für Fläschchen No. 1 . .	0.0212 grm.
gefunden . .	0.0207 -
für Fläschchen No. 2 . .	0.0123 grm.
gefunden . .	0.0130 -

eine Uebereinstimmung, die genügend genannt werden darf.

Der Wassergehalt des getrockneten Wasserstoffs lässt sich also berechnen aus der Gleichung (1), wenn man für 4S den Schwefel des Schwefelsilbers und der Schwefelsäure nimmt. Man erhält dann für 1 Liter, bei 760 Mm. Barometerhöhe und 0° C.:

aus Fläschchen No. 1	0.0013725 grm. Wasser,
- - - - - No. 2	0.001264 - - -
<hr/>	
im Mittel . .	0.0013182 grm. Wasser.

Diese Untersuchungen wurden unternommen in Hinsicht auf die Synthese des Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoff-Zuführen über siedenden Schwefel. Corenwinder *), Cossa **) und Merz und Weith ***) haben diese mit günstigem Erfolge ausgeführt und Versuche, von mir angestellt, gaben gleiches Resultat, wiewohl ich glaube mehr Mühe auf Reinheit und Trockenheit des Wasserstoffgases und des Schwefels verwandt zu haben, als einer der genannten Forscher. Trotz dieses scheinbaren Gelingens der obengenannten Synthese glaubte ich schon damals †), dass eine Beimengung des Wasserstoffgases die Ursache der Bildung des Schwefelwasserstoffs sei, und das Ergebniss der hier mitgetheilten Versuche hat diese Annahme noch mehr bestätigt. Aufs neue ist diese Synthese auf die angegebene Weise in Frage gestellt, und ich hoffe baldigst mich damit wieder zu beschäftigen und zur Zeit davon der Gesellschaft Mittheilung zu machen.

Diese Untersuchungen waren beinahe vollendet, als man mich aufmerksam machte, dass in den *Comptes rendus* der Pariser *Académie des Sciences* von Dubrunfaut Versuche veröffentlicht waren, wodurch ebenfalls constatirt wurde, dass die sogenannten trocknen Gase noch Feuchtigkeit enthalten, die er zu 0.005 grm. pro Liter bestimmte. Er war zu diesem Schlusse gelangt, weil ihn Versuche gelehrt hatten, dass sogenannte trockene Gase Anlass gaben zur Kohlensäure-Entwicklung, wenn sie über kohlensauren Kalk, der unter Rothglühhitze

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIV. p. 225.

**) Diese Berichte 1868. S. 117.

***) Diese Berichte 1869. S. 841.

†) Promotionschrift (1871) S. 49.

erhitzt war, geführt wurden. Ebenfalls hatten Versuche ihm ergeben, dass Kohle nicht im Stande ist, Kohlensäure zu reduciren ohne Mithilfe von Wasser, und nicht im Sauerstoff zu verbrennen vermag ohne dieselbe Hülfe. Sofort erhob sich Dumas gegen diese Schlussfolgerung und in der nächsten Sitzung theilte er einen Versuch mit, wodurch er glaubte, den Versuch Dubrunfaut's widerlegt zu haben. Sein Versuch war folgender: absolut reinen Graphit verbrannte er in absolut reinem und trockenem Sauerstoff.

Jeder wird beistimmen, dass das Hauptmoment dieses Versuches in der Trockenheit des Sauerstoffs liegt. Nun hat Dumas verhältnissmässig viel mehr Mühe verwandt auf die Reindarstellung des Graphits, als auf das Trocknen des Sauerstoffs. Dieser aber befand sich in einem mit Wasser gefüllten Perspirator, woraus er in Trockenröhren gelangte, die mit frisch geschmolzenem Kalihydrat und frisch getrockneter Schwefelsäure gefüllt waren. Nun hält Dumas diesen Sauerstoff für trocken, wenn das mit Schwefelsäure gefüllte Trockenrohr gleich vor und hinter dem Verbrennungsraume kein vermehrtes Gewicht zeigt. Den oben erwähnten Untersuchungen von Fresenius zufolge nimmt wasserfreie Phosphorsäure aus Gasen, durch concentrirte Schwefelsäure so weit getrocknet, dass diese davon kein Wasser mehr entzieht, noch Wasser auf, so dass der von Dumas angewandte Sauerstoff selbst nicht so weit trocken war, als es mit den bis jetzt bekannten Mitteln zu erreichen ist. Fremd klingt die von Dumas vorgebrachte Entschuldigung, warum er sich nicht der wasserfreien Phosphorsäure bedient hat, nämlich: dass ihre Bereitung und Anwendung sehr mühsam ist. Wenn eine Widerlegung der Versuche Dubrunfaut's ihre Kraft von der Sorgfalt, womit der verwandte Sauerstoff getrocknet ist, entlehnen soll, darf keine Mühe gespart werden, die zu diesem Ziele führen kann.

Obne mich im Mindesten zu Gunsten der von Dubrunfaut gestellten Behauptung auszusprechen, wird es wohl einleuchten, dass ich dem Dumas'schen Versuche keine Beweiskraft beilegen kann, selbst wenn er Phosphorsäureanhydrid als Trockensubstanz angewandt hätte.

Auch die Berechnung des Aequivalentgewichtes des Kohlenstoffs aus der gebildeten Menge Kohlensäure und dem Gewichte des verbrannten Graphits kann keine Stütze sein für die Annahme, dass der Sauerstoff trocken war. Aus 7.0635 grm. Graphit und dem Gewichte der gebildeten Kohlensäure, nämlich 25.873 grm., bei der Annahme, dass diese kein Wasser enthält, berechnet sich das Aequivalent des Kohlenstoffs zu 6.0084, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16. Diese Menge Kohlensäure war gebildet aus 13 Litern Sauerstoff. Giebt man dieser einen Wassergehalt nach Dubrunfaut, nämlich 0.005 pro Liter, so wird Aeq. C = 6.029. Nun sagt Dumas, dass letztere Zahl viel zu hoch sei, zu viel differire von der

allgemein angenommenen, die jeder Berechnung der organischen Chemie zu Grunde liegt. Giebt man aber den 13 Litern Sauerstoff die im Mittel pro Liter von mir gefundene Wassermenge, so wird Aeq. C = 6.0123, also nur 0.48 pCt. grösser als die Zahl 6.0084. Noch günstiger wird der Fall, wenn man das von Stas bestimmte Atomgewicht des Sauerstoffs 15.96, H = 1 für die Berechnung zu Grunde legt. War der Sauerstoff Dumas's absolut trocken, so ist Aeq. C = 5.993; enthielt er die von Dubrunfaut angegebene Wassermenge, so ist Aeq. C = 6.014; und bei der von mir bestimmten Wassermenge, Aeq. C = 5.998. Die letzte Zahl stimmt gewiss am besten überein mit dem allgemein angenommenen Atomgewichte des Kohlenstoffs, so dass, meinem Dafürhalten nach, aus der Berechnung des Aequivalentgewichtes des Kohlenstoffs aus dem Dumas'schen Versuche kein Argument entstehen kann zu Gunsten des Trockenseins des verwandten Sauerstoffs.

Amsterdam, 12. März 1872.

69. Ferd. Fischer: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 25. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1. Diffusionserscheinungen.

Um die Kraft zu zeigen, mit der die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände vor sich geht, bediene ich mich des Apparates Fig. 1. Eine poröse Thonzelle A von 70^{mm} Durchmesser und 200^{mm} Höhe wird mit Siegelack völlig luftdicht auf einen Trichter gekittet, der mit dem 1000^{mm} langen (verkürzt gezeichneten) Glasrohr B verbunden ist. Die zweite Durchbohrung des Korkes auf der Flasche C trägt ein Stück Glasrohr, welches oben zu einer Spitze ausgezogen ist. Wird nun in die Glocke E Kohlensäure geleitet, so steigt die gefärbte Flüssigkeit aus C in B etwa 150^{mm} hoch. Wird aber durch das andere Rohr ein starker Strom Wasserstoff eingeführt, so spritzt fast augenblicklich ein 1500^{mm} hoher Flüssigkeitsstrahl aus C empor. (Vergl. Wöhler, diese Ber. IV. 10.)

