

III. Furfurol und Dimethylanilin.

Behandelt man in derselben Weise, wie oben beim Benzaldehyd angegeben, Furfurol und Dimethylanilin mit Chlorzink, so erhält man eine aus Alkohol schön krystallisirende, gewöhnlich etwas gefärbte Verbindung von basischen Eigenschaften, die jedoch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin rein weiss wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 70°. Ihre Salze haben im Gegensatz zu den oben beschriebenen aus Bittermandelöl das Bestreben, sich zu rothen Farbstoffen zu oxydiren. Der Schluss des Semeaters hinderte mich bisher an einem genaueren Studium. Doch scheint der Analyse des Platinsalzes gemäss die Reaction wie beim Benzaldehyd in folgender Weise stattzufinden: $C_5H_4O_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + C_{21}H_{24}N_2O$. Näheres Studium vorbehalten.

408. Aug. Horstmann: Ueber die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd.

(Eingegangen im Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Im Verlauf der Untersuchungen, die Bunsen im 6. Abschnitt seiner „gasometrischen Methoden“ zusammengestellt, hat derselbe auch ein Problem der chemischen Verwandtschaft behandelt. Er untersuchte, wie sich in einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd eine zur vollständigen Verbrennung unzureichende Menge Sauerstoff unter die beiden brennbaren Gase vertheilt, welches derselben also die grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigt. Wohl mit Recht nahm Bunsen an¹⁾, dass bei Gasen die Bedingungen zur Untersuchung solcher Fragen besonders günstig seien, und er wurde in der That zu einem eigenthümlichen Gesetze geführt, welches mit den gebräuchlichen Ansichten nicht übereinstimmte. Aus seinen Versuchen glaubte derselbe den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich, dem Volum nach, das Verhältniss der beiden Verbrennungsprodukte ($H_2O : CO_2$) stets durch kleine ganze Zahlen ausdrücken lasse, und dass folglich mit stetig zunehmendem Wasserstoffgehalt der ursprünglichen Mischung jenes Verhältniss sich sprunghaft ändere.

Zur Begründung eines so wichtigen Gesetzes war jedoch offenbar die Zahl der Beobachtungen zu klein, und obgleich Bunsen noch mehrfach andere Erscheinungen zur Stütze seiner Folgerungen heranzog, scheinen diese doch von vornherein Zweifeln begegnet zu sein, denn sie wurden in der Literatur nur sehr wenig beachtet. Direct hat sich Niemand mehr mit der Frage befasst, bis 1874 eine Arbeit

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. Pharm. 85, 137.

von E. v. Meyer erschien¹⁾: „Ueber die unvollkommene Verbrennung von Gasgemischen u. s. w.“, in welcher der Verfasser behauptet, das Bunsen'sche Gesetz durchaus bestätigt gefunden zu haben. Dagegen konnte ich durch eine eingehende Discussion der betreffenden Versuchsresultate jener Arbeit zeigen, dass sich zwar die gefundenen Werthe des Verhältnisses der Verbrennungsprodukte meist innerhalb der Fehlergrenzen auf ganzzahlige Ausdrücke abrunden lassen, dass aber die nächsten ganzen Zahlen nicht immer klein sind, und dass häufig zwei oder mehr rationale Verhältnisse von den Beobachtungen nicht weiter entfernt sind, als um die wahrscheinlichen Versuchsfehler. Da nun jene Arbeit keine zusammenhängende Reihe von Versuchen enthält, welche die Constanz des fraglichen Verhältnisses über eine gewisse Beobachtungsstrecke, oder den Sprung desselben von einem rationalen Werthe desselben auf den andern deutlich erkennen liesse, so bestärkt dieselbe eher die Zweifel gegen das Bunsen'sche Gesetz, als dass sie dieses selbst bestätigt.²⁾

Bei dieser Unsicherheit habe ich es für nützlich und interessant gehalten, das Problem wieder aufzunehmen und ich erlaube mir im Folgenden mitzutheilen, was ich aus den Untersuchungen bis heute glaube schliessen zu können. Ausführlicheres über meine Beobachtungen findet man in den Verh. des Heidelb. naturf. med. Vereins N. S., Bd. I, Heft 3 und Bd. II, Heft 1.

1) Wenn man, nach der Methode von Bunsen, Kohlenoxyd mit wachsenden Mengen von Knallgas mischt und verpufft so entstehen Wasserdampf und Kohlensäure in stetig zunehmendem Verhältniss. Während der Wasserstoff im Verhältniss zum Kohlenoxyd von 0.25 : 1 bis 2.33 : 1 etwa zunimmt, oder mit anderen Worten (da der vorhandene Sauerstoff gerade zur Verbrennung des Wasserstoffs allein hinreichen würde), während 20 bis 70 pCt. etwa von der Gesamtmenge der beiden brennbaren Gase verbrannt ist, wächst das Verhältniss der Verbrennungsprodukte ($H_2O : CO_2$) etwa von 0.8 : 1 bis 4.5 : 1. Dabei ist aber von einer sprunghaften Aenderung oder von einer Bevorzugung rationaler Werthe nichts zu bemerken.

2) Wenn man nach der von E. v. Meyer befolgten Methode ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit wachsenden Mengen von Sauerstoff mischt und verpufft, so entstehen

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. [2] 10, 278.

²⁾ E. v. Meyer ist später noch zweimal auf den Gegenstand zurückgekommen. Er will (Journ. f. pr. Chem. [2] 13, 125) das Bunsen'sche Gesetz auch bei der langsamen Verbrennung bei Gegenwart von Platin bestätigt gefunden haben. Gegen diese Schlussfolgerung gelten aber dieselben Bemerkungen in erhöhtem Maasse, da die Fehler nach der Natur der Versuche grösser sein müssen. Später (a. a. O. 14, 125) bemerkt derselbe, dass er zur Prüfung meiner Bedenken Versuche begonnen habe. Das Resultat derselben ist noch nicht veröffentlicht.

ebenfalls Wasserdampf und Kohlensäure in stetig veränderlichem Verhältniss, ohne erkennbare Bevorzugung rationaler Werthe.

Die Vertheilung des Sauerstoffs unter die beiden brennbaren Gase wird daher nicht durch die von Bunsen vermuthete Gesetzmässigkeit beherrscht¹⁾, und da die anderen zur Stütze dieses Gesetzes herangezogenen Beispiele alle viel weniger beweiskräftig sind, so muss dasselbe fallen gelassen werden.

3) Die nach beiden Methoden angestellten Beobachtungsreihen controliren und bestätigen sich gegenseitig. Denn ein Versuch nach v. Meyer's Methode, bei welchem der hinzugeführte Sauerstoff eben zur Verbrennung des vorhandenen Wasserstoffs allein ausreichen würde, gehört auch der Versuchsreihe mit Kohlenoxyd und Knallgas an. In der That nähern sich die nach beiden Methoden gefundenen Werthe stets, wenn jene Bedingung annähernd erfüllt ist.

4) Meine bisher erwähnten Versuche sind mit trockeneren Gasen in trockenen Eudiometern angestellt. Ist vor der Verbrennung schon Wasserdampf vorhanden, so verbrennt weniger Wasserstoff und mehr Kohlenoxyd als in demselben Gemisch trockener Gase. Das Verhältniss der Verbrennungsprodukte ($H_2O : CO_2$) findet sich im feuchten Eudiometer, abgesehen von weniger gut übereinstimmenden Resultaten, stets vermindert, und zwar um so mehr, je grösser die relative Menge des vorhandenen Wasserdampfes ist.

Einige vorläufige Versuche, die fortgesetzt werden sollen, haben mir gezeigt, dass auch das andere Verbrennungsprodukt, die Kohlensäure, einen analogen Einfluss ausübt. Bei Gegenwart von Kohlensäure verbrennt mehr Wasserstoff und weniger Kohlenoxyd.

5) Die Versuche E. v. Meyer's sind, was ich durch gütige Privatmittheilung weiss, sämmtlich mit feuchten Gasen angestellt. Sie geben dem entsprechend, soweit ich vergleichen konnte, kleinere Werthe des Verhältnisses der Verbrennungsprodukte, als ich sie mit trockenen Gasen fand.

Bunsen's Versuche nähern sich den meinigen theils für feuchte, theils für trockene Gase. Der Schein einer sprungweisen Aenderung ist daher wahrscheinlich zufällig dadurch zu Stande gekommen, dass in Folge verschiedener Versuchstemperaturen der Wasserdampfgehalt verschieden gross war. Vielleicht sind auch einige der Versuche mit trockenen Gasen angestellt. Hr. Bunsen besitzt leider nicht mehr die Notizen, die darüber Auskunft geben könnten.

¹⁾ Vgl. Gasometrische Methoden II. Auflage, Braunschweig 1877, S. 349.

6) Bei den Versuchen mit Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemengen ändert sich das Verhältniss der Verbrennungsprodukte in eigenthümlicher Weise. Mit steigender Sauerstoffmenge nimmt dasselbe anfangs zu, erreicht ein Maximum, wenn etwa 30 bis 35 pCt. der brennbaren Gase verbrannt sind, und sinkt dann gleichmässig auf den Grenzwert herab, den es erreichen muss, wenn alles verbrannt ist, d. d. auf das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd vor der Verbrennung. Ein solches Verhalten ist schon in den Versuchen 1a, 1b, 1c, 2a, 2b v. Meyer's, die sich auf Gemische von nahezu gleichem Volumen der brennbaren Gase beziehen, angedeutet, und ich fand dasselbe bei meinen sämmtlichen 7 Versuchsreihen wieder, bei welchen das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd von 3:1 bis 1:3 etwa wechselte. Als z. B. die angewandte Mischung der brennbaren Gase 54.6 pCt. Wasserstoff enthielt, ergab sich das Verhältniss der Verbrennungsprodukte ($H_2O : CO_2$) nacheinander gleich 3.83, 4.09, 4.18, 3.96, 2.80, 2.09, wenn resp. 21.7, 29.1, 34.9, 41.7, 53.3, 66.2 pCt. der brennbaren Gase verbrannt waren.

7) Das Gesetz, nach welchem die Vertheilung des Sauerstoffs unter die brennbaren Gase erfolgt, lässt sich wie folgt ausdrücken: Das Verhältniss des entstehenden Wasserdampfes zur entstehenden Kohlensäure ist gleich dem Verhältniss des unverbrannten Wasserstoffs zum unverbrannten Kohlenoxyd multiplicirt mit einem Affinitätscoefficienten, welcher von dem Verhältniss der brennbaren Gase unabhängig ist, welcher sich aber mit der relativen Menge des hinzugefügten Sauerstoffs ändert. Nachdem der Zusammenhang zwischen dem Affinitätscoefficienten und der Sauerstoffmenge für ein bestimmtes Gemisch der brennbaren Gase empirisch festgestellt ist, lässt sich nach obigem Gesetz für jede andere Mischung die Vertheilung einer beliebigen Sauerstoffmenge angenähert vorhersagen.

8) Der Affinitätscoefficient variirt nach meinen Versuchen zwischen 4.0 und 6.4 etwa, wenn zwischen 20 und 70 pCt. der brennbaren Gase verbrannt sind, mit einem Maximum bei 30—40 pCt. Mit anderen Worten, das Verhältniss des Wasserdampfes zur Kohlensäure ergab sich 4.0 bis 6.4mal so gross als das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd in dem unverbrannten Rückstand. Es verbrennt also stets relativ mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd; die Verwandtschaft des Sauerstoffs ist grösser zum Wasserstoff als zum Kohlenoxyd.

Es möge daran erinnert sein, dass nach Bunsen im Wasserstoffknallgas die Entzündung sich (ca. 30 mal) schneller fortpflanzt als im Kohlenoxydknallgas, ein Unterschied im gleichen Sinne wie bei dem untersuchten Vorgang. Dagegen ist die entwickelte Wärme grösser

bei der Verbrennung des Kohlenoxyds als bei der des Wasserstoffs (zu Wasserdampf).

9) Die Veränderlichkeit des Affinitätscoefficienten ist dadurch bedingt, dass mit der relativen Sauerstoffmenge die physikalischen Umstände sich ändern, unter welchen sich die Reaction vollzieht. Bei gleicher Sauerstoffmenge bleibt daher der Affinitätscoefficient constant, nicht nur wenn man das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd abändert, sondern auch wenn man den nicht verbrennenden Antheil der brennbaren Gase ganz oder theilweise durch ein indifferentes Gas mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Stickstoff, ersetzt, obgleich in beiden Fällen das Verhältniss der unverbrannten Gase und der Verbrennungsprodukte, dem aufgestellten Gesetze gemäss sich ändert.

10) Zu den physikalischen Umständen, welche den Affinitätscoefficienten beeinflussen, gehört in erster Linie die Verbrennungstemperatur und diejenigen mit der Sauerstoffmenge zusammenhängenden Eigenschaften, welche auf die Temperaturverhältnisse während der Reaction einwirken können. Leider sind in dieser Beziehung die angestellten Versuche so complicirt, dass eine theoretische Untersuchung noch grosse Schwierigkeiten bietet.

Heidelberg, im August 1877.

409. F. Fittica: Ueber einen der vierten Nitrobenzoesäure (127^o) entsprechenden Nitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 28. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Auf Seite 489 dieser Berichte habe ich einen Versuch erwähnt, die Einwirkung von Salpetersäureäther auf Benzaldehyd betreffend. Wie dort mitgetheilt, erhielt ich durch Hinzutröpfeln von Salpetersäureäther zu einem Gemisch von Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure ein unreines Oel, aus dem eine von Benzaldehyd befreite, dunkle Masse gewonnen werden konnte, welche bei der Oxydation eine bei 135^o schmelzende Säure gab. Diese letztere habe ich auf dieselbe Weise später wiedergewonnen und sie als Nitrobenzoesäure¹⁾ erkannt. Es gelang mir indess nicht, dadurch einen entsprechenden Nitrobenzaldehyd im reinen Zustande zu gewinnen, mochte ich auch die Temperatur der Einwirkung beliebig verändern.

Nach folgender Methode ist es mir jedoch geglückt, einen reinen Nitrobenzaldehyd $\left(\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{COH} \end{array} \right)$, welcher durch Chromsäure oxydirt,

¹⁾ Diese Berichte X, 484.