

541 V. Merz u. J. Tibirica: Ueber ein Verfahren Ameisensäure darzustellen.

(Eingegangen am 27. November.)

Berthelot fand vor längerer Zeit, dass Kohlenoxyd und befeuchtetes Aetzkali, wenn sie im Wasserbade und unter Verschluss während 70 Stunden erhitzt werden, das Kaliumsalz der Ameisensäure liefern.

Strömt Kohlenoxyd über auf circa 200—250° erhitzten Natronkalk (Oelbadtemperatur), so geht die Ameisensäurebildung rascher vor sich. Mehrere Sorten von käuflichem Natronkalk wirkten insgesamt absorbirend, doch in verschiedenem Betrag. Die physikalische Beschaffenheit des Natronkalks scheint sehr von Belang zu sein. Unter günstigen Verhältnissen wird übrigens ein lebhafter Kohlenoxydstrom ganz oder doch nahezu vollständig absorbirt und entsteht natürlich im Verhältniss Ameisensäure bezw. Natriumformiat.

Wir haben die genannte Säure durch die üblichen Reactionen und zudem durch die Analyse des so wohl charakterisirten Bleisalzes sicher festgestellt.

Die Absorption des Kohlenoxyds durch Natronkalk (ebenso Kalikalk) lässt sich benutzen, um das Hervorgehen einer organischen Substanz aus unorganischem Material im Vorlesungsversuch *ad oculos* zu bringen. Auch sollte, wenn die Industrie jemals grosser Mengen von Ameisensäure bedürfte, diese Säure auf dem angeführten Wege geliefert werden können.

Näheres über die Entstehungsverhältnisse der Ameisensäure und ob ein analoges Verfahren auch zur Erlangung anderer organischer Säuren dienen kann, sei späterer Mittheilung vorbehalten.

Zürich, November 1877.

542. Lothar Meyer: Ueber unvollständige Verbrennung.

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 13. December.)

Die Arbeiten von A. Horstmann¹⁾ über unvollständige Verbrennung der Gase veranlassen mich einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich schon vor zehn Jahren im Laboratorium der preussischen Forstakademie zu Eberswalde angestellt habe in der Absicht, die Bunsen'schen Untersuchungen²⁾ zu vervollständigen. Die kaum begonnene Arbeit wurde durch meine Uebersiedelung nach Karlsruhe unterbrochen und später nicht wieder aufgenommen, weil

¹⁾ Verh. d. Heidelb. Naturhist. Med. Ver. N. S. I, 8; II, 1.

²⁾ Gasometr. Meth., erste Aufl., S. 269 ff.

inzwischen eine Arbeit Bunsen's¹⁾ erschienen war, welche das Gesetz der sprungweisen Aenderung der verbrennenden stoechiometrischen Quantitäten zu bestätigen schien.

Neuerdings glaubte auch E. v. Meyer²⁾ dasselbe Gesetz bestätigt zu finden, während A. Horstmann gerade durch die von Meyer'schen Versuche zu Zweifeln angeregt und zu weiterer Untersuchung des Gegenstandes veranlasst wurde. Diese Untersuchung ergab, dass auch bei Gasen mit dem Verhältnisse der wirkenden Stoffe das Verhältniss der Produkte ihrer Wirkung continuirlich sich ändert, ähnlich, wie es im Gegensatze zu Debus³⁾, A. Chiżyński⁴⁾ für gelöste Stoffe in einer auf meine Veranlassung unternommenen Untersuchung gefunden hatte.

Da meine Versuche vielleicht für die voraussichtlich noch bevorstehenden Besprechungen dieses Gegenstandes benutzbar sein werden, so veröffentliche ich dieselben, obschon sie wenig zahlreich und sehr lückenhaft sind.

Sie wurden mit elektrolytischem Knallgas und Kohlenoxyd an gestellt, das aus ameisensaurer Magnesia und Schwefelsäure entwickelt und analytisch auf seine Reinheit geprüft wurde. Die Gase wurden trocken im trocknen Eudiometer gemischt, ausgenommen im Versuch 3, in welchem sie feucht waren und demgemäss bei der Explosion, wie zu erwarten war, weniger Wasser lieferten. Im Versuch 4 war überschüssiger Wasserstoff zugesetzt worden. Die durch die Verpuffung gebildeten Quantitäten von Kohlensäure und Wasser wurden aus der Contraction berechnet.

Nachstehende Tafel stellt das Ergebniss der Versuche in Volumen der Gase vor und nach der Verpuffung dar, das angewandte Volumen Sauerstoff zur Einheit genommen.

No. der Beob.	Vol. vor d. Verp.			Vol. nach d. Verp.				vor d. Verp.	
	O ₂	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	p	t
1	1	2	5.86	1.00	1.00	1.00	4.86	0.448 m.	19°
2	1	2	5.24	1.07	0.93	0.93	4.31	0.452	16
3 ⁵⁾	1	2	4.85	1.06	0.94	0.94	4.49	0.449	16
4	1	2.51	4.85	1.27	0.73	1.24	4.13	0.466	18
5	1	2	3.09	1.29	0.71	0.71	2.38	0.425	18
6	1	2	2.91	1.38	0.62	0.62	2.29	0.468	20
7	1	2	1.84	1.39	0.61	0.61	1.23	0.553	15

Die in den letzten beiden Spalten angegebenen Werthe des Druckes und der Temperatur sind die der letzten Ablesung vor der Explosion.

¹⁾ Pogg. Ann. 1867, Bd. 131, S. 161.

²⁾ Ueber die unvollkommene Verbrennung von Gasen etc. Habilit.-Schrift. Leipzig 1874; auch J. pr. Ch. [2] Bd. 10, S. 273.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 1852, Bd. 85, S. 103; Bd. 86, S. 156; Bd. 87, S. 238.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 1866, 4. Supl.-Bd., S. 226.

⁵⁾ Gase vor der Verpuffung feucht.

Unmittelbar vor der Verpuffung war der Druck etwas kleiner, weil das Eudiometer nach Bunsen'scher Methode auf die Gummiunterlage gestellt wurde.

Zur bequemerem Vergleichung stelle ich dieselben Beobachtungen auch noch in der von Horstmann gewählten Form dar.

No. der Beob.	H ₂ : CO vor der Verbrennung	H ₂ im brennbaren Gase	H ₂ O : CO ₂ im verbrannten Gase	
1	0.341	0.254	1.00	trocken
2	0.382	0.276	1.15	
3	0.412	0.292	1.13	feucht
4	0.517	0.341	1.74	H ₂ : O ₂ = 2.51
5	0.647	0.393	1.81	trocken
6	0.687	0.407	2.21	-
7	1.089	0.521	2.28	-

Diese Zahlen fallen meist zwischen die von Bunsen und Horstmann gefundenen hinein. Das Verhältniss des entstandenen Wassers zur Kohlensäure ist in der Regel etwas grösser als in den Bunsen'schen, etwas kleiner als in den Horstmann'schen. Die Abweichung von jenen ist wohl daraus zu erklären, dass auch ich, wie Horstmann, die Gase trocknete; die andere ist vielleicht durch die Dimensionen der Eudiometer, die raschere oder langsamere Entzündung oder andere dergleichen äussere Umstände zurückzuführen¹⁾.

Für sich betrachtet könnten meine wenigen Versuche vielleicht, wenn auch etwas gezwungen, als eine Bestätigung des früher von Bunsen aufgestellten Gesetzes gedeutet werden, insofern als in etlichen derselben das Verhältniss der verbrannten Gase nahezu ungeändert bleibt, obschon das des Wasserstoffes zum Kohlenoxyde sich erheblich ändert, so in Versuch 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7. Indessen sind die Versuche 3 und 4, ersterer wegen Feuchtigkeit, letzterer wegen Ueberschusses an Wasserstoff, mit den übrigen nicht vergleichbar, und nur im ersten Versuche stehen die Verbrennungsprodukte in einem rationalen Verhältnisse zu einander. Betrachtet man vollends meine Beobachtungen im Zusammenhange mit den zahlreichen von Horstmann und den neuerdings von Bunsen²⁾ veröffentlichten Versuchen, so wird man ihnen obige Deutung nicht geben können, sondern auch in ihnen Beispiele der continuirlichen Aenderung des Verhältnisses H₂O : CO₂ erkennen.

Ehe wir aber endgültig jenes Gesetz als beseitigt betrachten, scheint es mir wünschenswerth, zuvor die Versuche von Clemens und Desormes³⁾ über die Einwirkung glühender Kohle auf Wasser-

¹⁾ Vergl. E. v. Meyer, a. a. O. S. 21.

²⁾ Gasom. Meth. 2. Aufl. S. 351, ff.

³⁾ Gilb. Ann. Bd. 9, S. 423; Gmelin-Kraut, Handb. I. 2, S. 71.

dampf und die von M. Hermann ¹⁾ über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bromoform zu wiederholen, um zu sehen, ob auch andere als rationale Verhältnisse zwischen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure und zwischen Kohlenoxyd und Aethylen vorkommen. Ich beabsichtige Versuche dieser Art im hiesigen Laboratorium zu veranlassen.

Tübingen, 8. December 1877.

543. O. Wallach: Ueber die Wirkungsweise der Blausäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Ueber die Art und Weise, in welcher sich die merkwürdige Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure unter Mitwirkung des Cyankaliums vollzieht, hat sich in letzter Zeit eine Discussion zu entspinnen begonnen, durch welche meiner Ansicht nach der fragliche Punkt bisher noch nicht ganz aufgeklärt worden ist.

Schon bei meiner ersten Mittheilung über den beregten Gegenstand ²⁾ habe ich die Reaction auf eine durch Vermittelung des Cyankaliums erfolgte Spaltung des Wassers geglaubt zurückführen zu müssen, in Folge welcher Wasserstoff des Wassers zur Ersetzung von Chlor durch H, der Sauerstoff desselben Wassermoleküls zur Oxydation des Aldehyds disponibel wird; wie der Mechanismus dieser Wasserspaltung aber zu erklären sei, blieb dahin gestellt. Diesen selben Standpunkt habe ich kürzlich ³⁾ Hrn. Pinner gegenüber von neuem vertreten. In einem folgenden Heft dieser Berichte ⁴⁾ erschien dann eine sehr beachtenswerthe Betrachtung von V. Meyer über denselben Gegenstand. V. Meyer, welcher seine Anschauung betreffs der Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure früher schon ⁵⁾ kurz angedeutet hat, stimmt mit meiner Ansicht insofern überein, als er bei der Reaction die Elemente des Wassers für bestimmend erachtet und ihnen dieselbe Rolle zuertheilt wie ich. Meyer geht aber gleichzeitig einen Schritt weiter und findet eine vollständige Analogie mit der Wechselwirkung zwischen Chloral und Cyankalium in der allgemeinen Erscheinung, dass Aldehyde in alkalischen Flüssigkeiten die Elemente des Wassers aufnehmen, indem ein Molekül Aldehyd reducirt, ein anderes oxydirt wird.

So zutreffend nun auch die Bemerkungen V. Meyer's im allgemeinen sind, so glaube ich doch, dass sie in dem speciell vorliegenden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1855, Bd. 95, S. 211.

²⁾ Diese Berichte VI, 117.

³⁾ Ebend. X, 1525.

⁴⁾ Ebend. X, 1740.

⁵⁾ Neues Handwörterbuch, Artikel Chloral. Bd. II, 595.