

marin, aus welchem jenes durch äquivalente Ersetzung des Na durch Ag entstanden ist, übertragen: 2 Atome Natrium sind in anderer Weise gebunden, als das dritte<sup>1)</sup>; doch kann ein solcher Rückschluss erst dann vollkommene Beweiskraft erlangen, wenn festgestellt ist, dass bei dem Uebergang des Natriumultramarins in die Silberverbindung keine Umlagerung innerhalb des Moleküls stattgefunden hat.

Aus der Constanz des Silbergehalts und der Atomverhältnisse der Zersetzungsprodukte folgt die Ueberzeugung, dass das gesammte Silber zur eigentlichen Ultramarinverbindung gehört, und nicht etwa Silbersilicate in wechselnder Menge beigemischt sind. Hierdurch bestätigt sich die schon früher R. Hoffmann ausgesprochene Ansicht, das reinste, bis jetzt darstellbare Ultramarin der sog. kieselarmen Reihe könne keine der „idealen“ Ultramarinverbindung beigemengten, fremden Stoffe in erheblicher Quantität enthalten. Während man nach den Angaben einiger neuerer Autoren, dass grosse Mengen von Silicaten der reinen Ultramarinverbindung beigemischt seien, hoffen durfte, durch Verbesserung der Fabrikation zu einem weit farbekräftigeren Ultramarin zu gelangen, scheint aus obigen Untersuchungen hervorzugehen, dass die Fabrikation hinsichtlich der Farbtintensität des sog. kieselarmen Ultramarins bereits nahe an ihrem Höhepunkt angelangt ist. —

Die Reactionsprodukte des Silberultramarins beabsichtige ich noch weiterhin zu untersuchen.

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechn.

## 20. A. Horstmann: Ueber die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd. II. <sup>2)</sup>

(Eingegangen am 10. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine früher ausgesprochene Absicht, die Untersuchung über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd und Wasserstoff durch eingehende Beobachtungen über die Wirkung eines Kohlensäurezusatzes zu den verbrennenden Gasgemischen fortzusetzen, habe ich ausgeführt. Ich erlaube mir im Folgenden der Gesellschaft von den erlangten Resultaten auszüglich Mittheilung zu machen, wegen der Details der Untersuchung auf die ausführliche Abhandlung verweisend.

1) Wenn Kohlensäure in wechselnder Menge zu Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit unzureichendem Sauerstoff hinzu-

<sup>1)</sup> Die von den HH. R. Hoffmann, A. Lehmann und Rud. Rickmann vor Kurzem aufgestellten, unter sich wesentlich differirenden Ultramarinformeln stimmen nicht mit obigen Resultaten überein, insofern die Zahl der Natriumatome in jenen Formeln nicht durch 3 theilbar ist; man müsste denn die ganzen Formeln verdreifachen.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte X, 1626. Ausführl. Ann. Ch. Ph. 190, 228.

gesetzt wird, so verbrennt stets weniger Kohlenoxyd und entsprechend mehr Wasserstoff, als bei Parallelversuchen ohne Kohlensäurezusatz. Wenn der Gehalt der angewendeten Mischung an Kohlenoxyd nicht zu gross ist, so kann dasselbe durch genügende Kohlensäuremengen vollständig vor Verbrennung geschützt werden, und unter Umständen wird die Menge des vorhandenen Kohlenoxyds vermehrt statt vermindert, indem ein Theil der zugesetzten Kohlensäure reducirt wird.

2) Bei Versuchen ohne Kohlenoxyd, mit Gemischen die neben Kohlensäure nur Wasserstoff mit unzureichendem Sauerstoff enthalten, wird stets ein Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt. Das durch die plötzliche Verbrennung erzeugte Gasgemisch besteht demnach auch in diesem Falle aus den vier Gasen: Wasserdampf, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd.

3) Die Mengenverhältnisse dieser Gase zueinander lassen keinerlei Bevorzugung rationaler Werthe und keine sprungweise Aenderung, bei dem Wechsel der Zusammensetzung der ursprünglichen Gasmischungen, erkennen. Auf diesen Punkt wurde übrigens bei der Auswahl der angewendeten Gasmischungen keine Rücksicht mehr genommen, weil derselbe nach den früheren Versuchen als erledigt gelten kann<sup>1)</sup>.

4) Das Hauptaugenmerk der Untersuchung war auf die Frage gerichtet, ob die Zusammensetzung der resultirenden Gasmischungen durch dasselbe Gesetz dargestellt werden kann, wie bei den früheren Versuchen ohne Kohlensäurezusatz. Es fand sich dort mit befriedigender Annäherung das Verhältniss von Wasserdampf zu Kohlensäure gleich dem Verhältniss von Wasserstoff zu Kohlenoxyd, letzteres multiplicirt mit einem „Affinitätscoefficienten“, welcher unabhängig von dem Verhältniss der brennbaren Gase vor der Verbrennung, aber veränderlich mit der relativen Menge des Sauerstoffs war. Um zu erkennen, ob dasselbe Gesetz für die Versuche mit Kohlensäurezusatz gilt, hat man nur auch für diese Versuche die „Affinitätscoefficienten“, als Quotienten jener beiden Verhältnisse, zu berechnen und mit den früher erhaltenen Werthen zu vergleichen. Diese früheren Werthe des Affinitätscoefficienten, ergänzt durch einige neue Versuche ohne Kohlensäurezusatz, wurden zu diesem Zweck durch graphische Darstellung in eine Curve zusammengefasst. Die folgende kleine Tabelle giebt nach dieser Curve ein Bild der Abhängigkeit, welche nach den Versuchen ohne Kohlensäure zwischen dem Affinitätscoefficienten und der relativen Sauerstoffmenge besteht. Als Maass für die Sauerstoffmenge ist angegeben, wie viel von der Gesamtmenge der brennbaren Gase durch dieselbe verbrannt wird.

<sup>1)</sup> Vergl. E. v. Meyer J. pr. Ch. [2] 18, 290.

Von 100 Vol. H + CO verbrennen	Affinitätscoeff. (ohne CO <sub>2</sub> )	Von 100 Vol. H + CO verbrennen	Affinitätscoeff. (ohne CO <sub>2</sub> )
15	2.68	45	6.12
20	3.80	50	5.88
25	4.83	55	5.64
30	5.65	60	5.38
35	6.16	65	5.11
40	6.35	70	4.85.

5) Um mit den Mittelwerthen dieser Tabelle die Affinitätscoefficienten der Versuche mit Kohlensäurezusatz vergleichen zu können, muss man Rücksicht darauf nehmen, dass der Affinitätscoefficient durch Zusatz eines fremden Gases beeinflusst werden kann. Besondere Versuche haben schon früher gezeigt, dass derselbe z. B. durch Stickstoffzusatz verändert wird und zwar in derselben Weise wie durch eine gleich grosse Vermehrung des Wasserstoffs oder Kohlenoxyds. Der Affinitätscoefficient bleibt, mit andern Worten, unverändert, wenn ein Theil der unverbrannten brennbaren Gase durch ein Gas mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie Stickstoff, ersetzt wird.

Die jetzigen Versuche lehren nun, dass etwas Aehnliches auch für Kohlensäurezusatz gilt. Der Affinitätscoefficient wird dadurch verändert, so als ob der Ueberschuss der brennbaren Gase grösser, die relative Sauerstoffmenge kleiner würde. War z. B. in einer bestimmten Mischung ohne Kohlensäurezusatz die Sauerstoffmenge hinreichend, um etwa die Hälfte der brennbaren Gase zu verbrennen und, dem entsprechend, der Affinitätscoefficient ungefähr 5.8, so wurde derselbe durch steigenden Kohlensäurezusatz anfangs etwas vergrössert und darauf immer mehr herabgedrückt, wie es für abnehmenden Sauerstoffgehalt ohne Kohlensäure nach der Tabelle hätte sein müssen.

6) Der Einfluss der Kohlensäure ist aber demjenigen des Stickstoffs nur ähnlich, nicht gleich. Directe Versuche haben gezeigt, dass man den Ueberschuss der brennbaren Gase ohne Aenderung des Affinitätscoefficienten nicht theilweise durch Kohlensäure ersetzen kann. Ein Volum Kohlensäure übt einen grösseren Einfluss aus, als ein gleiches Volum Stickstoff oder Wasserstoff und Kohlenoxyd. Diese Erfahrung spricht zu Gunsten der früher aufgestellten Vermuthung, dass der Affinitätscoefficient nicht unmittelbar von der relativen Sauerstoffmenge abhängt, sondern von der Verbrennungstemperatur, und von allen andern Umständen nur soweit, als sie auf die Verbrennungstemperatur von Einfluss sind. Danach kann Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Stickstoff ohne Aenderung des Affinitätscoefficienten vertauscht werden, weil diese Gase nahezu gleich grosse spezifische Wärme haben. Die

spec. Wärme der Kohlensäure aber ist um die Hälfte grösser, und darum müssten, nach jener Vermuthung, zwei Volume Kohlensäure auf den Affinitätscoefficienten denselben Einfluss haben wie drei Volume jener andern Gase. Berücksichtigt man den Kohlensäurezusatz in dieser Weise, so ergibt sich, dass die gefundenen Affinitätscoefficienten von den Mittelwerthen der Tabelle und der entsprechenden Curve zwar nicht allzuweit entfernt sind, aber die Differenz hat für alle den gleichen Sinn, so als ob bei allen Versuchen mit Kohlensäurezusatz die relative Sauerstoffmenge, resp. die Verbrennungstemperatur noch durch einen weiteren Umstand herabgedrückt würde.

7) Der Kohlensäurezusatz muss nun in der That noch in eben diesem Sinne auf die Verbrennungstemperatur dadurch einwirken, dass derselbe, wie erwähnt, die Menge des verbrennenden Kohlenoxyds zu Gunsten des Wasserstoffs vermindert. Denn die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds ist grösser als die des Wasserstoffs. Dieser Umstand muss, nach der ausgesprochenen Vermuthung, auf den Affinitätscoefficienten denselben Einfluss haben, wie der Zusatz einer weiteren Menge Wasserstoff oder Kohlensäure, so gross, dass sie die in Wirklichkeit weniger entwickelte Wärmemenge gerade zu ihrer Erwärmung auf die Verbrennungstemperatur verbrauchen würde. Diese Gasmenge lässt sich, nachdem das Versuchsergebniss bekannt ist, mit Hülfe der Buñsen'schen Bestimmungen der Verbrennungstemperaturen hinreichend genau ermitteln, um den Einfluss des Kohlensäurezusatzes auch nach dieser Richtung berücksichtigen zu können. Dadurch werden die bei Kohlensäurezusatz gefundenen Affinitätscoefficienten sowohl untereinander als auch mit den Mittelwerthen der obigen Tabelle, resp. mit der entsprechenden Curve, welche das Ergebniss der Versuche ohne Kohlensäurezusatz zusammenfassen, in sehr befriedigende Uebereinstimmung gebracht. Die kleinsten Werthe, die kleiner als die früher beobachteten sind, schliessen sich der Curve fortsetzend an. In der ausführlichen Abhandlung wird dies durch graphische Darstellung überzeugend dargethan.

8) Diese Uebereinstimmung macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass einmal die vorausgesetzte Abhängigkeit des Affinitätscoefficienten allein von der Verbrennungstemperatur der Wahrheit nahe kommt, und ferner, dass die Zusammensetzung der Gasmischungen, welche durch die plötzliche Verbrennung entstehen, dem oben ausgesprochenen Proportionalitätsgesetz auch bei den Versuchen mit Kohlensäurezusatz wirklich entspricht. Für einen Theil dieser Versuche, für welche man den Einfluss des Kohlensäurezusatzes auf die Wärmeentwicklung vernachlässigen kann, lässt sich letztere Folgerung dadurch verificiren, dass man nach jenem Gesetze, mit Hülfe der

Mittelwerthe der Affinitätscoefficienten nach der Curve, das Ergebniss der Verbrennung aus der Zusammensetzung der Gasmischungen vor der Entzündung vorausberechnet. Diese Rechnung stimmt für alle jene Versuche vollständig befriedigend mit der Beobachtung. Dabei variiren die relativen Mengen der Bestandtheile der resultirenden Gasmischungen in viel weiteren Grenzen als früher, um mehr als das 200fache ihres Betrages.

9) Diejenigen Versuche, bei welchen Kohlensäure reducirt, statt Kohlenoxyd verbrannt wird, machen keinerlei Ausnahme hinsichtlich der guten Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Die Reduction findet nirgends statt, wo sie nicht von dem Gesetze verlangt oder gestattet wird. Der Endzustand, welcher durch die plötzliche Verbrennung herbeigeführt wird, zeigt sich demnach von einem und demselben Gesetze beherrscht, ob Kohlenoxyd durch Verbrennung verschwindet oder durch Reduction entsteht, obgleich derselbe in diesen beiden Fällen von verschiedenen Anfangszuständen durch gewissermaassen entgegengesetzte Vorgänge sich herstellt. Daraus folgt, dass dieser Endzustand, trotz der kurzen Dauer der Reaction, einem chemischen Gleichgewicht entspricht.

10) Da sich die Versuche mit Kohlensäurezusatz dem aufgestellten Gleichgewichtsgesetze vollständig unterordnen, so darf man das Gleiche auch für Wasserdampf, welchem jenes Gesetz einen ganz analogen Einfluss zuweist, annehmen. Meine früheren Versuche mit feuchten Gasen unterstützen diese Annahme, so weit sie reichen. Ich schliesse daher, dass überall bei ähnlichen Versuchen durch die plötzliche Verbrennung die vier Gase Wasserdampf, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd nebeneinander entstehen, in einem Gleichgewichtszustande, welcher stets von demselben Gesetze beherrscht wird, ob jene Gase schon in der ursprünglichen Mischung vorhanden sind oder nicht, ob sie durch die Verbrennung selbst entstehen, oder durch gegenseitige Einwirkungen während der Verbrennung. Die Verbrennung erscheint danach als ein mehr nebensächlicher Vorgang, durch welchen nur die Vorbedingung für die eigentlich in Betracht kommenden Reactionen hergestellt wird. Das chemische Gleichgewicht aber wird herbeigeführt durch die beiden reciproken Umsetzungen zwischen Kohlensäure und Wasserstoff einerseits, Wasserdampf und Kohlenoxyd andererseits, welche sich bei den hohen, durch die Verbrennung erzeugten Temperaturen vollziehen können. Das chem. Gleichgewicht ist erreicht, wenn das Verhältniss des Wasserdampfs zur Kohlensäure gleich ist dem Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd, letzteres multiplicirt mit dem Affinitätscoefficienten, welcher wahrscheinlich allein von der Temperatur abhängig ist.

11) Bei den angestellten Versuchen ist der Einfluss der Temperatur jedenfalls sehr complicirter Art. Da bei der Verbrennungstemperatur meist ein Theil der Kohlensäure und des Wasserdampfes dissociirt ist, so kann sich diejenige Zusammensetzung der Gasmischung, welche nach der Abkühlung gefunden wird, erst bei sinkender Temperatur endgültig herstellen, und während die Temperatur sinkt, ändern sich wieder die Bedingungen des Gleichgewichtes. Jene Zusammensetzung wird deshalb einem Gleichgewicht entsprechen für einen unbekanntem Mittelwerth zwischen der Verbrennungstemperatur, die mit der Zusammensetzung der Gasmischung vor der Verbrennung wechselt, und der überall gleichen unteren Temperaturgrenze, bei welcher eben noch gegenseitige Einwirkung der betheiligten Gase möglich ist. Man kann darnach aus den Versuchen die Art des Zusammenhanges zwischen dem Affinitätscoefficienten und der Temperatur nicht näher bestimmen. Theoretische Betrachtungen verlangen, dass der Affinitätscoefficient mit steigender Temperatur zunehmen soll. Die Beobachtung bestätigt dies jedoch nur bei Versuchen mit niedrigeren Verbrennungstemperaturen. Wahrscheinlich greift bei höheren Verbrennungstemperaturen die Dissociation störend ein.

12) Die Zahlenwerthe des Affinitätscoefficienten, welche sich bei den früheren Versuchen zwischen 4 und 7 etwa bewegten, können nach den neuen Versuchen für niedrige Temperaturen noch beträchtlich kleiner werden, für die niedrigsten sogar kleiner als 1. Dies bedeutet, dass, umgekehrt wie bei hohen Temperaturen, die Affinität des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd grösser ist als zu Wasserstoff. Es erinnert diese Thatsache daran, dass nach E. v. Meyer<sup>1)</sup> bei der durch Platinmohr vermittelten, langsamen Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls relativ mehr Kohlenoxyd verbrennt als Wasserstoff.

Heidelberg, im Januar 1879.

## 21. E. Lippmann und J. Hawliczek: Ueber das Eikosylen<sup>2)</sup>, ein Derivat des Braunkohlenparaffins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Handelsakademie.]

(Eingegangen am 27. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Hofstädter<sup>3)</sup>, Philipuzzi<sup>4)</sup> und Anderen über Paraffine verschiedenen Ursprungs ergaben, dass diese complexe Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe darstellen. Ein Paraffin von bestimmtem Schmelzpunkte konnte leicht durch fractionirte

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. [2], 13, 151.

<sup>2)</sup> Die erste Mittheilung hierüber wurde im März v. J. in einem versiegelten Schreiben der kais. Akad. der Wissensch. übergeben.

<sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 13.

<sup>4)</sup> Wien. Akad. Ber. 17.