

Bei dem niedrigen Preise, zu welchem jetzt das Bittermandelöl auf den Markt kommt, eignet sich diese Methode für die Darstellung von Phenyllessigsäure und ist bei dem glatten Verlauf aller Reaktionen der umständlicheren Gewinnung aus Benzylchlorid vorzuziehen.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate tritt der Vortheil, den die Anwendung von nascirender Blausäure nach der Methode von Wislicenus und Urech vor der gewöhnlichen Darstellungsweise von Cyanhydrinen voraus hat, klar hervor. Diese Beobachtung hat seitdem auch in anderer Richtung zu erfreulichen Resultaten geführt, indem es Herrn C. Böttinger¹⁾ im hiesigen Laboratorium gelang, durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf Brenztraubensäure das halbe Nitril der Methyltartronsäure darzustellen.

Endlich fand ich, dass sich nascirende Blausäure sehr leicht an Phenylglyoxyssäure anlagert, wodurch die Darstellung der Phenyltartronsäure und der Phenylmalonsäure möglich wird.

Es empfiehlt sich daher, in allen den Fällen, wo man nicht im Stande war, die Blausäure an Aldehyd- oder Ketongruppen anzulagern, diesen Versuch nach der schönen Methode von Wislicenus und Urech zu wiederholen.

München, 31. Januar 1881.

51. Dr. Knublauch: Ueber die Leuchtkraft des Benzols, Toluols, Aethylens und Aethyläthers.

(Chemiker der städtischen Gas- und Wasserwerke. Cöln.)

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die ausführliche Arbeit²⁾ hier wieder zu geben, gestattet der Raum nicht; es mag daher nur ein kurzer Auszug hier Platz finden.

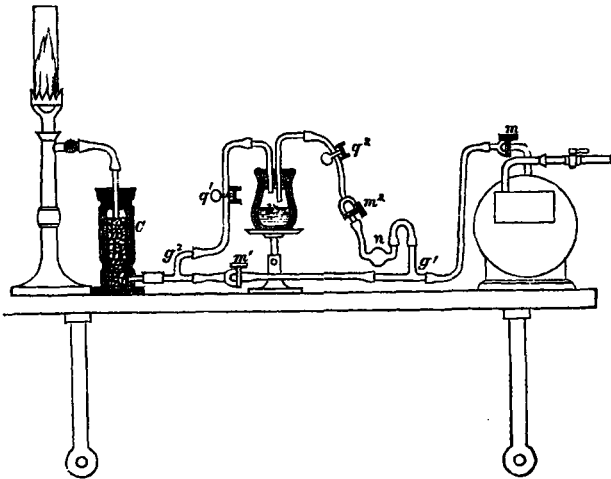
Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden angestellt, um näheren Aufschluss zu erhalten über den Werth der „Lichtgeber“ der Leuchtgase, also namentlich des Benzols, Toluols und Aethylens. Der Aether wurde in die Untersuchung mit hinein gezogen, um für die

¹⁾ Diese Berichte XIV, 87.

²⁾ Journal für Gasbereitung und Wasserversorgung 1879, 652 und 1880, 258, 274.

theoretischen Betrachtungen den Stoff zu erweitern und um die aus den Versuchen gezogenen Schlüsse zu bekräftigen.

Die genannten Verbindungen wurden mit dem Leuchtgase selbst am Photometer verbrannt. Ein Versuch mit Benzol mag hier ausführlich mitgeteilt werden.



Zwischen Zähler und Argandbrenner des Photometers wird ein Gefäß V mit Benzol eingeschalten. Das Zuleitungsrohr taucht nicht in das Benzol, sondern mündet über demselben. Mittelst des Gabelrohres g' wird der Gasstrom getheilt, g_2 vereinigt die beiden Stromtheile wieder. In dem mit Glaswolle oder dergleichen gefüllten Cylinder C wird das Gas gemischt und gelangt dann zum Brenner. Damit V durch den Feuchtigkeitsgehalt des Gases nicht an Gewicht zunehme, ist vor V ein Chlorcalciumrohr r eingesetzt. Die Quetschhähne q^1 q^2 dienen zum beliebigen Abschliessen des carburirten Gases und die Mikrometerhähne m^1 m^2 zum Einstellen des Consums. Alle Schlauchverbindungen müssen kurz gewählt werden, um eine Absorption von Benzol möglichst zu vermeiden. Mit Hülfe dieser Vorrichtung ist es leicht dem Gase solche Mengen von Benzol zuzufügen, als für die Flamme zweckmässig erscheint, und ist das absorbirte Gewicht des Benzols durch die Waage zu ermitteln. Der Theil des Gases, welcher über Benzol streicht, muss jedoch sehr gering gewählt werden, um eine normal leuchtende Flamme zu erhalten.

Bei Ausführung des Versuches werden die beiden Quetschhähne geschlossen, und V durch ein Glasröhrchen ersetzt. Nachdem der Mikrometerhahn m am Zähler auf einen stündlichen Consum von

über 150 ccm gestellt ist, wird an m' genau auf 150 ccm regulirt und photometrir, dann wird m' etwas geschlossen (um ca. 3 ccm), q^1 und q^2 geöffnet und durch m^2 das an 150 ccm fehlende Gas ersetzt. Nachdem das (verschlossen) gewogene Gefäss V eingesetzt, wird der Consum am Zähler genau auf 150 ccm pro Stunde eingestellt und von Zeit zu Zeit photometrir, um so die Leuchtkraft des carburirten Gases zu erhalten. Beim Ein- und Aussetzen von V wird die Zeit und der Stand des Zäblers notirt. Nach dem Versuche wird V zurückgewogen und die Leuchtkraft des Gases nochmals gemessen.

Leuchtkraft des Gases	Leuchtkraft des Gases + C_6H_6 .
vor dem Versuche 15.6-7 L.-St.	um 11 Uhr 42 M. 17.2 L.-St.
nach dem Versuche 15.7-8 -	um 12 - 17 - 17.1 -
D. 15.7 L.-St.	um 1 - 29 - 17.2 -
	D. 17.2 L.-St.
	15.7 -

Zunahme 1.5 L.-St.

In 2 Stunden 40 M. waren 408 C. Gas carburirt durch 2.25 g C_6H_6 (Abnahme von V) dann sind per Stunde + 150 C. Gas verbrannt 0.827 g Benzol, welche die Leuchtkraft um 1.5 Lichtstärke erhöhten.

Da Aethylen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, so musste der Versuch abgeändert werden. Dem Gase von bekannter Leuchtkraft wurde in einem kleinen Behälter auf 128 ccm Gas 1.91 C. Aethylen zugesetzt und so die Zunahme der Leuchtkraft durch das bekannte Volum Aethylen ermittelt, und daraus die Leuchtkraft auf Gewicht berechnet. Um einfach vergleichbare Ausdrücke für die Leuchtkraft aller Verbindungen zu erhalten, wurde dieselbe auf ein bestimmtes Gewicht berechnet; und zwar wurde das Gewicht gewählt, welches die Kerze per Stunde verzehrt. Letztere soll bei 45 mm Flammenhöhe per Stunde 120 Gran = 7.8 g ihrer Masse consumiren. Wir nennen die hierdurch erzeugte Lichtmenge = 1 = 1 Lichtstärke. Berechnet man nun die Leuchtkraft des Benzols rot. bei einem stündlichen Consum von 7.8 g, so ergibt sich das Verhältniss der Leuchtkraft gleichen Gewichts Kerze (Wallrath) zu der von Benzol rot. Der Versuch ergab für

7.8 g C_6H_6 = 14.15 L.-St.	} d. h. die L.-Kr. gleichen Gewichts Kerze: C_6H_6 : C_7H_8 : C_2H_4 : $C_4H_{10}O$ verhält sich wie 1:14.15:12.80:7.24:2.537.
7.8 g C_7H_8 = 12.80 -	
7.8 g C_2H_4 = 7.24 -	
7.8 g $C_4H_{10}O$ = 2.537 -	

Zwischen Kohlenstoffgehalt und Leuchtkraft findet bei den Verbindungen somit kein Zusammenhang statt. Ueber die Ursache der Verschiedenheit in der Leuchtkraft gleichen Gewichts lässt sich zunächst Nichts erkennen.

Anders verhält es sich dagegen, wenn man die Leuchtkraft gleicher Volumina der Dämpfe näher in's Auge fast. Im Leuchtgase sind ja die Lichtgeber als Dämpfe enthalten, und war es schon aus dem Grunde von Interesse, die Leuchtkraft gleicher Volumina kennen zu lernen.

Berechnet man aus der Leuchtkraft von 7.8 g die des Molekulargewichts in Grammen gelesen, so erhält man damit zugleich das Verhältniss der Leuchtkraft gleicher Volumina von Benzol in Dampfform:

I. C_6H_6	Mol. in Grm. 78 = 141.5	} Verhältniss der Leucht- Kraft gleicher Vol. Dampf.
II. C_7H_8	- - - 92 = 151.0	
III. C_2H_4	- - - 28 = 25.9	
IV. $C_4H_{10}O$	- - - 74 = 24.1	

Es fällt sofort auf, dass die Leuchtkraft von I. und II. und ebenso die von III. und IV. nahe zusammenfallen und dass I. und II. zu III. und IV. nahezu in einem einfachen Zahlenverhältniss zu einander stehen. Berücksichtigt man, wie sich hier die Beobachtungsfehler durch Multiplication sehr erhöht haben, so darf man wohl sagen, dass die Werthe ein Multiplum von 24 sind. Durch 24 dividirt ergibt:

$C_6H_6 \cdot C_7H_8 \cdot C_2H_4 \cdot C_4H_{10}O$
 141.5 . 151.0 . 25.9 . 24.1 = 5.9 : 6.29 : 1.08 : 1.005. Setzt man in Anbetracht der Beobachtungsfehler für die gefundenen Zahlen:

144 : 144 : 24 : 24, so ergibt sich für die Leuchtkraft gleicher Volumina der Dämpfe das Verhältniss 6 : 6 : 1 : 1.

Da das Leuchten einer kohlenstoffhaltigen Verbindung beim Verbrennen von ausgeschiedenem glühendem Kohlenstoff herrührt, so muss die Leuchtkraft gleicher Volumina zugleich das Verhältniss ausdrücken, in welchem Kohlenstoff aus dem Molekül der Verbindung ausgeschieden wird. Somit werden aus dem Molekül C_6H_6 und C_7H_8 und ebenso aus dem Molekül C_2H_4 und $C_4H_{10}O$ gleiche Gewichte Kohlenstoff abgeschieden, während die Kohlenstoffabscheidung aus dem Molekül von C_6H_6 und C_7H_8 6 mal so gross ist als die aus dem Molekül von C_2H_4 oder $C_4H_{10}O$. Das Aethylen wird in der Hitze zersetzt in $CH_4 + C$. Der Methylwasserstoff wird direkt oxydirt zu Kohlensäure und Wasser, während der Kohlenstoff das Leuchten der Flamme bedingt. Aus 1 Molekül wird somit 1 Atom, aus 28 g = 12 g Kohlenstoff abgeschieden. Da nun 1 Molekül Aethylen in Grammen 24 Leuchtstärke entsprach, so kommt diese Leuchtkraft den 12 g ausgeschiedenen Kohlenstoffes zu. 7.8 g Kohlenstoff ergaben daher per Stunde 15.6 Leuchtstärke und kann diese Zahl den oben aufgeführten Verhältnisszahlen beigefügt werden. Es ist das Verbrennen hier natürlich so verstanden, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff bei

der Temperatur, die durch die Flamme (bei den Versuchen ein guter Argandbrenner) erzeugt wurde, im glühenden Zustande erhalten wird, bevor die Oxydation eintritt. Könnte man die Temperatur des Kohlenstoffs steigern, so würde der Lichteffect weit grösser werden (wie z. B. beim elektrischen Licht). Da die Versuche mit demselben Brenner und dem Gase derselben Anstalt bei normal leuchtender Flamme (Gas : Luft) ausgeführt wurden, so kann man die Verbrennungstemperatur hier als gleich annehmen. Es ist ja natürlich, dass bei einem Wechsel in der Zusammensetzung der Lichtträger, namentlich des Wassertoffs zum Methan die Verbrennungstemperatur sich ändern muss und somit auch bei gleichen Mengen ausgeschiedenen Kohlenstoffs die Leuchtkraft verschieden sein muss, da die Verbrennungswärme gleicher Volumina sich annähernd verhält wie 1 : 3, so muss bei gleichen Mengen ausgeschiedenen Kohlenstoffs die Flamme die hellere sein, bei welcher das zum Speisen dienende Gas am reichsten an Methan ist. Werden für die Leuchtkraft des Benzols rot. andere Werthe gefunden, so muss bei vollständiger Abscheidung alles disponiblen Kohlenstoffs dies in der Verschiedenheit der Temperatur begründet sein, aber das Verhältniss in der Leuchtkraft muss natürlich dasselbe bleiben. Dass bei Zugrundelegung einer andern Einheit (Kerze oder Flammenhöhe) andere aber in demselben Verhältniss stehende Werthe gefunden werden, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Wird aus dem Molekül Aethylen 1 Atom Kohlenstoff ausgeschieden, so aus:

1 Molekül	C_6H_6	= 6 At. C
1 -	C_7H_8	= 6 - -
1 -	C_2H_4	= 1 - -
1 -	$C_4H_{10}O$	= 1 - - ,

so kann man allgemein sagen: Die Zahl von Kohlenstoffatomen, welche aus dem Molekül einer organischen Verbindung beim Verbrennen in einer normal leuchtenden Flamme ausgeschieden wird, ergiebt sich durch Division von 24 in die Leuchtstärken, welche bei einem stündlichen Consum des Molekulargewichts in Grammen erzielt werden. Selbstverständlich wurde bei der hier erzielten Temperatur gemessen. Würde man für Benzol rot. andere Werthe und somit für 12 g Kohlenstoff in einem andern Gase (Temperatur) oder bei einer andern Einheit nicht 24 sondern $n \cdot 24$ ($n <$ oder $>$ als 1) finden, so wäre diese Zahl als Divisor zu wählen, um die Zahl der ausgeschiedenen Kohlenstoffatome zu finden.

Die Tabelle giebt eine Uebersicht des im Vorhergehenden Gesagten.

	Molekül in g	Kohlenstoffgehalt in g	Kohlenstoff ausgeschieden in g	Kohlenstoff in Procenten der Verbindung ausgeschieden	Vom Kohlenstoffgehalt ausgeschieden in pCt.	Leuchtkraft beim stündlichen Consum des Molekulargewichts in g	Atome Kohlenstoff ausgeschieden aus dem Molekül
C_6H_6	78	72	72=6 At.	92.3	100	144	$\frac{144}{24} = 6 \text{ At.}$
C_7H_8	92	84	72=6 -	78.3	85.7	144	$\frac{144}{24} = 6 \text{ At.}$
C_8H_{10}	28	24	12=1 -	42.8	50.0	24	$\frac{24}{24} = 1 \text{ At.}$
$C_7H_{10}O$	74	48	12=1 -	16.2	25.0	24	$\frac{24}{24} = 1 \text{ At.}$
C	—	24	—	—	—	48	—

Würde man im Stande sein, bei der Destillation der Kohle allen Kohlenstoffgehalt des Aethylens in Benzol überzuführen und dem Gase bleibend zuzuführen, so würde das gleiche Gewicht Kohlenstoff die doppelte Leuchtkraft erzeugen $3 C_2H_4 = C_6H_6 = 3 \times 1 : 1 \times 6 = 1 : 2$ (Kohlenstoff ausgeschieden).

Mit dem Xylol konnte leider der Versuch in derselben Weise nicht angestellt werden. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe nehmen nämlich ebenso leicht die Lichtgeber des Gases auf, als die leichter siedenden von denselben absorbirt werden.

Da die Moleküle des Benzols und Toluols gleiche Leuchtkraft besitzen, so scheint es wahrscheinlich, dass die 6 Kohlenstoffatome des Benzolkernes ausgeschieden werden, während die Methylgruppe direkt oxydirt wird. Dem Molekül des Xylols und den Homologen überhaupt würde dann die gleiche Leuchtkraft von 144 zukommen. Im

Aether $CH_3 \dots \overbrace{CH_2 \dots O \dots CH_2 \dots CH_3}^{\text{Benzolring}}$ werden wohl die beiden ($CH_2 \dots CH_2$) wie beim Aethylen C_2H_4 1 Atom Kohlenstoff ausscheiden, während die beiden (CH_3) direkt oxydirt werden.

Aus der oben angeführten Tabelle ist ersichtlich, dass für 144 Leuchtstärke 72 g Kohlenstoff und für 24 Leuchtstärke 12 g Kohlenstoff per Stunde ausgeschieden werden müssen und dass 24 g Kohlenstoff einer Leuchtkraft von 48 entspricht. Man findet somit die per Stunde ausgeschiedene Menge Kohlenstoff in Grammen, wenn man die Leuchtkraft des Moleküls (g) durch 2 dividirt.

$$\frac{144}{2} = 72 \text{ g.} \quad \frac{24}{2} = 12 \text{ g Kohlenstoff rot.}$$

Ein Gas von der Zusammensetzung:

H	55.00	
CH ₄	36.00	
CO	5.40	
CO ₂	0.87	
C ₂ H ₄	1.19	
C ₆ H ₆ rot. (Benzin)	1.54	würde ein spec. Gewicht haben von 0.3558 (Licht = 1)

100.00 170 ccm Kohlenstoffgas wiegen dann 78.23 g.

Ergäbe das Gas bei 170 ccm stündlichem Consum eine Leuchtkraft von 18.5 Lichtstärke, so müssten per Stunde $\frac{18.5}{2} = 9.25$ g Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden werden. Aus dem Rest von 68.98 g (78.23—9.25) wird kein Kohlenstoff mehr abgespalten; das Gewicht des Gases dient nur als Wärmequelle und zum Verdünnen der Lichtgeber.

Die Kerze (Wallrath) giebt bei 7.8 g Consum 1 Lichtstärke; die ausgeschiedene Menge Kohlenstoff beträgt somit $\frac{1}{2} = 0.5$ g per Stunde.

Während beim

C ₆ H ₆	92.3 pCt.
C ₇ H ₈	78.3 -
C ₈ H ₄	42.8 -
C ₄ H ₁₀ O	16.2 -

ihres Gewichts der Leuchtkraft als Kohlenstoff direkt zu Gute kommen, ist dies bei dem angeführten Gase 11.8 pCt. und bei der Kerze Wallrath 6.4 pCt. Verhielte sich der Preis der Kerze zu dem von Benzol, wie 6.4 : 92.3 resp. 1 : 14.5, so würden beide von gleichem Beleuchtungswerthe sein, abgesehen von den verschiedenen Umständen in Bezug auf Bequemlichkeit u. s. w. Der wirkliche Werth eines Beleuchtungsmittels (z. B. zum Carburiren von Gas) lässt sich so leicht berechnen (allerdings muss auch hier die verschiedene Verbrennungstemperatur in manchen Fällen mit berücksichtigt werden).

Es sei noch bemerkt, dass die bei den Versuchen gefundenen Zahlen 24 und 2, die eben angegebenen Divisoren $\frac{\text{L.-Kr.Mol.}}{24}$ u. $\frac{\text{X.L.-St.}}{2}$ hier als ganze Zahlen und in so einfacher Beziehung zum Atomgewicht des Kohlenstoffs stehend auftreten. Dies hat darin seinen Grund, dass die benutzte Einheit gerade von solcher Grösse ist. Bei einer anderen z. B. einer um $\frac{1}{2}$ grösseren Einheit würden die Divisoren 20 und 1.666 sein, natürlich wäre dann auch die Leuchtkraft des Moleküls um $\frac{1}{2}$ niedriger gefunden, anstatt Benzol = 144 = 120 rot, so dass die aufgestellten Ausdrücke doch ihre Richtigkeit behalten müssten $\frac{120}{20}$ und $\frac{\text{X.L.-St.}}{1.666} = \text{Gr. ausgeschiedenen Kohlenstoffs.}$