

15. Ira Remsen und E. H. Keiser: Ueber das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Luft und feuchten Phosphor.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Mittheilung¹⁾ haben wir einige Versuche beschrieben, welche uns zu dem Schluss führten, dass, wenn ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft über feuchten Phosphor geleitet wird, keine Oxydation des Kohlenoxyds bewirkt wird. Die Herren Leeds²⁾ und Baumann³⁾ dagegen wurden früher zu dem Schluss geführt, dass die Oxydation leicht bewirkt wird. Haben diese Chemiker Recht, so folgt aus ihren Versuchen, dass, wenn feuchter Phosphor auf Sauerstoff wirkt, etwas gebildet wird, welches von freiem Sauerstoff und vom Ozon ganz verschieden ist.

Seit der Erscheinung unserer Mittheilung haben Leeds⁴⁾ und Baumann⁵⁾ beide die Resultate neuer Versuche veröffentlicht, und, da wir meinten, dass ihr Irrthum durch Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen, wie Baumwolle, Kautschuk, Kork u. s. w. hätte verursacht werden können, haben sie solche Substanzen ausgeschlossen. Leeds findet keine Ursache, seine erste Angabe im Mindesten zu modificiren. Baumann aber, der in der Herstellung seines Apparates die grösste Sorgfalt beobachtet hat, erhält Resultate, welche in mancher Hinsicht von den in seiner ersten Mittheilung⁶⁾ beschriebenen verschieden sind. In letzterer, wo er von der Leitung des Gemisches von Luft und Kohlenoxyd über den Phosphor spricht, sagt er: »das vorgelegte Barytwasser wird schon nach kurzer Zeit trübe und im Laufe einer Stunde bildet sich ein reichlicher Niederschlag von kohlen-saurem Baryt«. In diesem Versuch wurden die Gase im Verhältniss von drei Volumen Sauerstoff zu einem Volumen Kohlenoxyd angewandt. Die ganze Beschreibung macht den Eindruck, als ob die Oxydation sehr leicht bewirkt wird. In seiner letzten Mittheilung drückt sich Baumann viel vorsichtiger aus und, obwohl er immer noch darauf besteht, dass das Kohlenoxyd oxydirt wird, scheint die Oxydation viel weniger vollkommen zu sein als in den ersten Versuchen. Anstatt einen reichlichen Niederschlag zu erhalten, wurde jetzt nur ein sehr kleiner Niederschlag gebildet und die Bildung desselben brauchte eine viel längere Zeit wie folgende Stelle zeigt: »Nach den

1) American Chemical Journal 4, 454.

2) Journal American Chemical Society 1, 232.

3) Zeitschrift für physiologische Chemie 5, 250.

4) Chemical News 48, 25.

5) Diese Berichte XVI, 2146.

6) loc. cit.

ersten zwei Stunden zeigte sich schon eine deutliche Trübung, die von da ab stetig zunahm; da der Niederschlag hauptsächlich im Innern der Zuleitungsröhre abgeschieden wurde, wurde letztere nach weiteren 10 Stunden verstopft.«

Ferner, um die Oxydation zu beweisen, wurden jetzt sehr grosse Volumina Luft mit wenig Kohlenoxyd gemischt über den Phosphor geleitet. In einem Versuch wurden »100 ccm Kohlenoxyd nach je zwei Stunden der zugeleiteten Luft beigemischt«. In einem zweiten wurden »700 ccm Kohlenoxyd in starker Verdünnung mit Luft« gebraucht, und dieses Gemisch wurde während 15 Stunden über Phosphor geleitet. In diesem Falle waren 36.6 mg Kohlensäure gebildet worden. Es waren 2.6 pCt. der Gesamtmenge des Kohlenoxyds zur Oxydation gelangt. In einem dritten Versuch wurde ein Gemisch von 30 L Luft und 2.45 L Kohlenoxyd während 12 Stunden über Phosphor geleitet; und es waren 6.46 mg Kohlensäure gebildet worden, was der Oxydation von 1.3 pCt. der Gesamtmenge des Kohlenoxyds entspricht.

Natürlich lässt sich nichts gegen die Anwendung grosser Volumina Luft einwenden, wenn man zugleich durch Controlversuche zeigt, dass hierdurch kein Irrthum eingeführt wird, und das hat Baumann scheinbar gethan. Indem er von der Durchleitung von Luft allein spricht, sagt er: »Hält man den Luftstrom so, dass in der Secunde nicht mehr als zwei bis drei Blasen hindurchtreten, so entsteht auch nach mehreren Tagen nicht mehr als eine ganz leichte Trübung von phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryt.«

Ueber den neuen Versuch von Leeds brauchen wir nur wenig zu sagen. Dieser Chemiker füllte eine 10 L fassende, mit Glasstöpsel versehene Flasche mit einem Gemisch gleicher Theile Luft und Kohlenoxyd, und liess das Gemisch sechs Tage in Berührung mit feuchtem Phosphor stehen. Der Stöpsel wurde dann herausgenommen und durch einen Kork ersetzt. Der Hals der Flasche wurde unter Quecksilber gebracht und die Gase ausgezogen und durch Barytwasser geleitet. Es wurde ein Niederschlag, der 15.5 mg Kohlensäure entspricht, erhalten. Es ist klar, dass durch Stehen während sechs Tagen in der fest geschlossenen Flasche der Sauerstoff der Luft vollständig verbraucht werden musste und dass die Gase sich unter vermindertem Druck befanden. Beim Oeffnen der Flasche nun wurden scheinbar keine Vorsichtsmaassregeln getroffen, um den Eintritt der gewöhnlichen Luft zu verhindern und es musste eine nicht kleine Quantität derselben Eintritt gefunden haben — allerdings nicht genug, um die gefundene Menge Kohlensäure zu geben, aber genug um einen sichtbaren Niederschlag in dem Barytwasser zu verursachen. Wir haben aber eine zweite Fehlerquelle entdeckt, welche von grösserer Wichtigkeit ist und welche genügt, um das Resultat zu erklären.

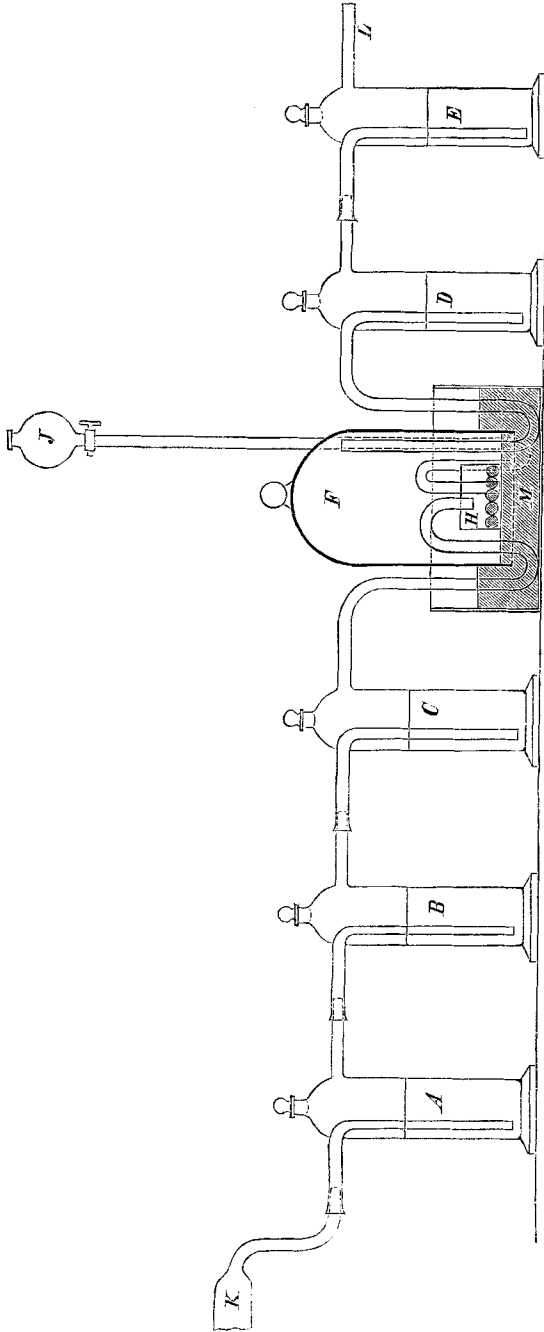
Obwohl wir von der Richtigkeit unserer ersten Resultate überzeugt waren, haben wir nichtsdestoweniger unsere Versuche sorgfältigst wiederholt und sind dabei zu demselben Schluss geführt wie früher. Ein genaues Studium der Mittheilung von Baumann führte uns zu der Vermuthung, dass möglicherweise eine sehr geringe Oxydation doch stattfinden könnte, so gering, dass bei Anwendung verhältnissmäg kleiner Volumina Luft sie der Beobachtung entgeht. Da in unseren ersten Versuchen kleine Volumina angewandt wurden, haben wir es für unsere Pflicht gehalten, mit Anwendung grösserer Volumina der Gase die Versuche zu wiederholen.

Zuerst leiteten wir vollständig gereinigte Luft durch einen Apparat, der so eingerichtet war, dass alle Berührung der Luft mit organischen Substanzen ausgeschlossen war. Der Gasstrom war ebenso langsam wie in Baumann's Versuchen, und die Gase wurden, nachdem sie aus dem Gefäss mit Phosphor ausgetreten waren, durch etwas mehr Wasser gewaschen, als von Baumann angewandt wurde. Nachdem sechs bis acht Liter Luft durchgegangen waren, zeigte sich eine deutliche Trübung in dem Barytwasser, und diese wurde immer grösser, und, nachdem 25—30 L in 12—15 Stunden passirt hatten, war ein deutlicher Niederschlag vorhanden. Dieser Niederschlag wurde sorgfältig auf Phosphorverbindungen geprüft, aber es konnte keine Spur desselben gefunden werden. Der Versuch wurde mit genau demselben Resultat wiederholt. Es ist also klar, dass trotz der bestimmten Angabe Baumann's Kohlensäure gebildet wird, selbst bei Abwesenheit des Kohlenoxyds, und ehe man die genannten Versuche anstellen kann, muss die Ursache dieser Bildung entdeckt und womöglich vermieden werden.

Karsten¹⁾ hat gezeigt, dass wenn Luft allein in Berührung mit organischen Substanzen wie Kork, Kautschuk u. s. w. kommt, Kohlensäure gebildet wird, und dass, wenn ein grosses Volumen Luft vollständig von Kohlensäure befreit durch Kalkwasser geleitet wird, ein Niederschlag immer gebildet wird, wenn nicht jede Berührung mit organischen Substanzen vermieden ist. Neulich hat Störer²⁾ diese Beobachtung bestätigt. Es schien uns deshalb möglich, dass die in unseren Versuchen mit Luft allein erhaltene Kohlensäure entweder aus der organischen Materie der Luft hätte herkommen können oder durch Einwirkung der Luft auf die Verbindungsschläuche und Korke der für die Reinigung der Luft bestimmten Waschflaschen gebildet wurde. Wir haben also zunächst unseren Apparat so eingerichtet, dass alle organische Materie vollständig ausgeschlossen wurde. Dies haben wir durch den in der Zeichnung illustrirten Apparat bewirkt (siehe Abbildung Seite 86).

¹⁾ Pogg. Ann. 115, 348.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 5, 69.



Die Waschflaschen *A*, *B*, *C*, *D*, *E* wurden von einem geschickten Glasbläser nach unseren Angaben gemacht. Sie sind mit Glasstöpseln versehen und die Austrittsröhre einer jeden ist so geschliffen, dass sie luftdicht in die Zuleitungsröhre der nächstfolgenden Flasche passt. Die Röhre *K*, nur theilweise sichtbar, ist ungefähr 30 cm lang und von schwer schmelzbarem Glase. Das Gefäß *F* ist eine gewöhnliche Glasglocke von 1250 ccm Inhalt. Diese wird über Quecksilber festgehalten. Auf dem Quecksilber schwimmt eine kleine Krystallisirschale *H*, welche den Phosphor enthält. Die Röhre von der letzten Waschflasche, durch welche die Luft geleitet wird, ehe sie in Berührung mit dem Phosphor kommt, ist so gebogen, dass sie unter den Rand der Glocke geht, dann aufwärts in den verschlossenen Raum über dem Quecksilber, und dann wieder abwärts gegen den Phosphor. Die Röhre, durch welche das Kohlenoxyd geleitet wird, ist in derselben Weise gebogen. Eine lange Trichterröhre *J* ist ähnlich gebogen, reicht aber auf den Boden der Schale, in der der Phosphor sich befindet. Mittelst dieser kann man den Phosphor mit Wasser bedecken oder die Schale entleeren, ohne den ganzen Apparat aus einander nehmen zu müssen. Die Röhre, welche dazu dient, die Gase aus der Glocke zu leiten, ist, wie die zwei schon beschriebenen, gebogen, nur ist sie nicht abwärts gegen den Phosphor gerichtet, sondern aufwärts. Zwei Verbindungsstellen, welche nicht aus geschliffenem Glase gefertigt waren, waren sorgfältig aus Gips gemacht.

So gebrauchten wir den Apparat in mehreren Versuchen mit Luft allein. Der Verlauf des Versuchs war wie folgt: Die Luft war in einem 30 L fassenden Gasometer enthalten. Aus diesem wurde sie langsam (2—3 Blasen in der Sekunde) in die Röhre *K*, welche dunkelroth erhitztes Kupferoxyd enthielt, eingeleitet, dann durch die drei Waschflaschen, wovon die zwei ersten Natronlauge und die letzte Barytwasser enthielten. Sie wurde dann in die Glocke geleitet, die den Phosphor enthielt. Es wurde dafür Sorge getragen, dass während des Versuchs die Temperatur beinahe constant bei 24° blieb. Die Menge des Phosphors, die nicht von Wasser bedeckt war, schwankte von 20 bis vielleicht 70—80 g. Gewöhnlich war sie 20—30 g. Aus der Glocke wurde die ozonirte Luft mit den beigemischtem Gasen durch die Waschflasche *D* geleitet, welche 30—40 ccm destillirtes Wasser enthielt, und dann in concentrirtes Barytwasser. Die Flasche, welche das Barytwasser enthielt, wurde durch Kalihydrat vor der gewöhnlichen Luft geschützt.

Wir vermögen nicht zu sehen, dass in unserem Apparat oder in der Anstellung des Versuchs irgend wo eine mögliche Fehlerquelle vorliegt. Nun haben wir aber unter diesen Umständen genau dasselbe Resultat erhalten als in den ersten Versuchen mit Luft, d. h. wenn Luft allein für eine genügend lange Zeit durch den Apparat geleitet

wurde, gab sie einen Niederschlag in der letzten Flasche. Zehn Liter verursachen immer eine deutliche Trübung und 20—30 Liter geben einen Niederschlag. Da keine Fehlerquelle vorhanden war, so folgt daraus, dass die erhaltene Kohlensäure ihren Ursprung in Kohlenstoff hat, der in dem Phosphor enthalten ist. Diesem Schluss kann man sich nicht entziehen. Dass Kohlenstoff in dem Phosphor enthalten sein sollte ist nicht überraschend, wenn wir die Darstellungsmethode in Betracht ziehen. Die Gegenwart des Kohlenstoffs in dem Phosphor, wie er zuerst erhalten wird, ist sogar wohl bekannt, und Chromsäure wird angewandt um den Phosphor davon zu befreien. Man könnte kaum erwarten, dass diese Reinigungsmethode allen Kohlenstoff oxydiren würde und unsere Versuche liefern den Beweis, dass dies in Wirklichkeit nicht erreicht wird. Ob der Kohlenstoff in chemischer Verbindung vorhanden ist oder nicht, lässt sich nicht leicht sagen. Der Phosphor den wir untersuchten schien vollkommen homogen zu sein. Wir konnten keine dunklen Theilchen darin beobachten. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff war klar und beim Stehen setzte sich Nichts zu Boden. Ferner haben wir Phosphor sorgfältig im Wasserstoffstrom destillirt und damit dasselbe Resultat erhalten. Wir sind desshalb geneigt zu glauben, dass der Kohlenstoff in chemischer Verbindung mit dem Phosphor ist.

Wir haben einige Versuche angestellt um die Menge des vorhandenen Kohlenstoffs zu bestimmen, aber bis jetzt haben wir wenig Erfolg gehabt. Eine einfache Methode um seine Gegenwart zu zeigen besteht darin, dass man ein Stück Phosphor in einer Porzellanschale verbrennt, welche auf Wasser unter einer mit Glashahn versehenen Glasglocke schwimmt. Nach der Verbrennung lässt man das Gefäss einige Zeit stehen, bis die weissen Wolken vollständig verschwunden sind. Das Gas wird dann durch Wasser und schliesslich in Barytwasser geleitet, wo regelmässig die Bildung eines nicht unbedeutenden Niederschlags beobachtet wird. Die in der Glocke befindliche Luft muss natürlich gereinigt sein. Da die Glocke nur momentan geöffnet wird, um die Einstellung der Schale mit dem brennenden Phosphor zu ermöglichen, so kann nur eine Spur Kohlensäure auf diese Weise eintreten.

Die vollständige Oxydation einer gewogenen Menge Phosphors mittelst Chromsäure und Bestimmung der gebildeten Kohlensäure gab unbefriedigende Resultate, da es unmöglich war die Einwirkung zu controlliren und zu gleicher Zeit vollständige Oxydation des Phosphors zu erlangen. Mit concentrirten Lösungen wird die Einwirkung zuweilen sehr energisch, wenn die Temperatur nicht niedrig gehalten wird. Mittelst der Versuche mit Chromsäure konnten wir durch die Bildung eines Niederschlags von kohlensaurem Baryt die Gegenwart des Kohlenstoffs leicht nachweisen; obwohl wir aber die Menge des

Niederschlags in einigen Fällen bestimmten, haben die Resultate wenig Werth, da die Oxydation offenbar unvollständig war.

Aehnliche Versuche mit Salpetersäure waren als quantitative Analysen auch erfolglos; sie zeigten aber deutlich die Gegenwart des Kohlenstoffs.

Schliesslich haben wir einen Apparat so eingerichtet wie man ihn zur Darstellung des Phosphorperoxyds benutzt. Die Verbrennung des Phosphors wurde mittelst reiner Luft bewirkt, und nachdem die Gase vollständig gewaschen waren, wurden sie durch Barytwasser geleitet. Es wurde auch hier ein Niederschlag gebildet, aber wegen der Bildung von rothem Phosphor und unvollständiger Oxydation war die Wirkung bei weitem nicht vollständig.

Wir haben Versuche angestellt um festzustellen in wie fern Veränderungen in der Menge des Phosphors, welcher der Wirkung der Luft ausgesetzt war, Veränderungen in der Menge des gebildeten kohlen-sauren Baryts verursachten. Wir haben gefunden, dass die Grösse des Niederschlags deutlich beeinflusst wird von der Stärke des Luftstroms, der Temperatur und von der Menge des Phosphors. Ist aber die Temperatur zwischen 20 und 25° des Luftstroms so, dass zwei bis drei Blasen in der Secunde durchgehen, und die Menge des Phosphors etwa 20—30 g, so wird beim Durchleiten von 10 L Luft ein kleiner Niederschlag immer gebildet, während beim Durchleiten von 25—30 L ein nicht unbedeutender Niederschlag gebildet wird.

Die oben beschriebenen Thatsachen beweisen allerdings nicht, dass Kohlenoxyd durch Luft und feuchten Phosphor nicht oxydirt wird. Es ist aber einleuchtend, dass in Versuchen über den Gegenstand die Gegenwart des Kohlenstoffs berücksichtigt werden muss. Um einen endgültigen Schluss zu erreichen, haben wir vergleichende Versuche angestellt. Es wurden zuerst ungefähr 25 L. Luft durch den Apparat geleitet unter genauer Beibehaltung gewisser Bedingungen. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Flasche, in der der Niederschlag war, weggenommen, gleich darauf zugemacht und zur Vergleichung bei Seite gestellt. Das Waschwasser in der Flasche *D* wurde durch eine neue Portion ersetzt, und eine neue Flasche an die Stelle von *E* angebracht. Nachdem ungefähr ein Liter Luft durch den Apparat gegangen war, wurde die nöthige Menge Barytwasser schnell durch einen Faltenfilter in die Flasche filtrirt. Der Versuch wurde jetzt mit dem Unterschied allein wiederholt, dass während der Durchleitung von 25 L Luft ein sehr langsamer Strom sorgfältig gereinigtes aus reiner Schwefelsäure und Ameisensäure dargestelltes Kohlenoxyd durch drei Waschflaschen geleitet und dann durch eine gebogene Röhre in das den Phosphor und die Luft enthaltende Gefäss gebracht. Der Strom wurde so regulirt, dass während des Versuchs (von 3 bis 8 Stunden) 3 L Kohlenoxyd verbraucht wurden. Dieselbe

langsame Bildung eines Niederschlags wurde beobachtet bei Anwendung des Kohlenoxyds wie mit Luft allein. Nach Beendigung des Versuchs konnten wir keinen Unterschied in der Grösse der kleinen Niederschläge in den zwei Fällen bemerken. Diese waren zu klein um eine genaue Bestimmung der darin enthaltenen Kohlensäure zu ermöglichen. Durch Vergleichung mit grösseren Niederschlägen, die gewogen wurden, schätzten wir, dass sie nicht mehr als 1 bis 2 mg wiegen konnten. Den einzigen Schluss, den wir hieraus ziehen können, ist, dass Kohlenoxyd durch Luft und feuchten Phosphor nicht oxydirt wird.

Der von Leeds erhaltene Niederschlag, den er der Oxydation des Kohlenoxyds zuschreibt, muss hauptsächlich durch Oxydation des in dem Phosphor enthaltenden Kohlenstoffs gebildet werden. Wir haben gezeigt, dass die Menge der durch Verbrennen von Phosphor in einigen Litern reiner Luft gebildeten Kohlensäure nicht unbedeutend ist. Sie ist, wie wir glauben, gross genug um die Bildung des ganzen von Leeds erhaltenen Niederschlages zu erklären.

Dass Baumann Niederschläge erhielt, als er mit grossen Volumina Luft arbeitete, ist leicht erklärlich; dass sie so gross wie angegeben waren, lässt sich weniger leicht erklären. Dass sich ferner nur »eine ganz leichte Trübung« bildete, als Luft mehrere Tage durch den Apparat geleitet wurde, ist uns vollkommen unverständlich.

Die Ursache, warum wir in unseren ersten Versuchen die Gegenwart des Kohlenstoffs nicht entdeckten, liegt einfach in der Thatsache, dass wir mit kleinen Volumina Luft arbeiteten. In den wenigen Versuchen, bei welchen wir mit grösseren Volumina arbeiteten, wurde die Bildung einer leichten Trübung vernachlässigt, da dieselbe auch mit Luft allein erhalten wurde. Wir sind ferner geneigt zu glauben, dass der feuchte Asbest, durch den die Gase geleitet wurden, eine geringe Menge der Kohlensäure zurückhielt. Wir haben gefunden, dass diese Methode der Reinigung ganz überflüssig ist, und dass das Wasser in der kleinen Waschflasche genügend ist, um alle Spuren von Phosphorverbindungen zurückzuhalten. Solche Verbindungen haben wir niemals in dem Niederschlag von kohlensaurem Baryt finden können, und war der Gasstrom nicht schneller als gewöhnlich, so haben wir keine Phosphorverbindungen selbst in der ersten Waschflasche finden können.

Obwohl unsere Versuche sehr viel Zeit und Arbeit gekostet haben, so ist doch der schliesslich angewandte Apparat einfach, und die Versuche lassen sich mit verhältnissmässig wenig Mühe wiederholen. Wir hoffen also, dass Fachgenossen, welche sich für den Gegenstand interessieren, die Zeit dazu finden werden. Es ist aber absolut nothwendig, dass alle von uns angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtet werden.

Es scheint gewiss merkwürdig, dass Kohlenoxyd durch Luft in Gegenwart von feuchtem Phosphor, wo Ozon fast immer gebildet

wird, nicht oxydirt wird. Sind unsere gewöhnlichen Vorstellungen über diese Art der Ozonbildung richtig, so spaltet der Phosphor die Sauerstoffmoleküle und verbindet sich mit einem Theil der freien Atome, während andere Sauerstoffatome als Ozonmoleküle zusammentreten. Nach dieser Vorstellung sollten in der nächsten Umgebung des Phosphors freie Sauerstoffatome sein, und es lässt sich gegenwärtig nicht erklären, warum eine ungesättigte Verbindung wie Kohlenoxyd dadurch nicht oxydirt wird. Dass die Oxydation nicht stattfindet, ist ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Kohlenoxyds gegen Ozon bei der Zersetzungstemperatur des letzteren, denn der Eine von uns (R.) hat gezeigt ¹⁾, dass wenn man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Ozon durch eine bis 300° erhitzte Röhre leitet, eine Temperatur hoch genug um alles Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff zu verwandeln, keine Oxydation des Kohlenoxyds stattfindet. In diesem Versuch sind die Bedingungen gerade das Gegentheil von den in dem Versuch mit Phosphor. In beiden Fällen aber sollten sich nach den herrschenden Ansichten freie Sauerstoffatome bilden, und in dem Zeitintervall, wie kurz auch dieses sein mag, zwischen der Zersetzung des Ozons und der Bildung des Sauerstoffs in dem einen Versuch und zwischen der Spaltung der Sauerstoffmoleküle und der Bildung des Ozons in dem anderen sollten sie vorhanden sein.

Warum Kohlenoxyd durch Ozon unter gewöhnlichen Umständen nicht oxydirt wird, ist eine Frage, welche sich mit unseren jetzigen Kenntnissen nicht beantworten lässt, noch weniger können wir die Thatsache erklären, dass es von den bei der Zersetzung des Ozons durch Hitze gebildeten Gasen oxydirt wird, noch von den bei der Bildung des Ozons durch die Wirkung des Phosphors auf feuchte Luft.

Gegenwärtig liegt nur ein Versuch vor, wonach es möglich erscheint, von dem gewöhnlichen Sauerstoff ausgehend, diesen so zu verändern, dass er Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren vermag. Dies ist der Versuch von Baumann ²⁾ mit Palladiumwasserstoff. Da aber Traube ³⁾ gezeigt hat, dass Palladiumwasserstoff mit Wasserstoffsperoxyd zusammen das Kohlenoxyd oxydirt, eine Beobachtung, welche wir constatirt haben ⁴⁾, und da ferner bei der Wirkung des Palladiumwasserstoffs auf Luft und Wasser Wasserstoffsperoxyd gebildet wird, so muss die Frage nach der oxydirenden Wirkung des Palladiumwasserstoffs auf Kohlenoxyd wenigstens als eine offene betrachtet werden.

¹⁾ American Chemical Journal 4, 50.

²⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie 5, 250.

³⁾ Diese Berichte XV, 2854.

⁴⁾ American Chemical Journal 4, 454.

Die Beobachtung von Leeds, dass wenn man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung aussetzt, Kohlensäure gebildet wird, liefert keinen Beweis von der Bildung des aktiven Sauerstoffs, denn Andrews und Tait¹⁾ haben darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn die stille Entladung auf Kohlenoxyd allein wirkt, Kohlensäure gebildet wird.

Johns Hopkins Universität, Baltimore, Ver. Staaten,
im December 1883.

16. C. Böttinger: Ueber einige Pyridinabkömmlinge.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren²⁾ theilte ich in diesen Berichten Einiges über Abkömmlinge der Uvitoninsäure mit, unterliess es aber meinen Angaben analytische Beläge beizufügen. Ich möchte mir erlauben, diese nachträglich folgen zu lassen.

I. Picolinmonocarbonsäure.

Die aus Wasser krystallisirte Substanz, deren Eigenschaften früher angegeben worden sind, bindet ein Molekül Wasser, welches sie an trockner Luft langsam, beim Erhitzen auf 100° rasch verliert.

0.25 g Substanz verloren bei 100° 0.0282 g Wasser, entspr. 11.28 pCt. Wasser.

Die Formel $C_7H_7NO_2 \cdot H_2O$ verlangt 11.62 pCt. Wasser.

Picolinmonocarbonsaures Baryum wird durch Neutralisiren der Picolinmonocarbonsäure in wässriger Lösung mit kohlsaurem Baryum gewonnen und bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches, in breiten glänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, welches beim Liegen an der Luft verwittert, beim Erhitzen schmilzt und in höherer Temperatur Picolin entwickelt.

0.2182 g Salz verloren bei 120° 0.0673 g Wasser entspr. 30.84 pCt. Wasser.

0.1512 g getrocknetes Salz lieferten 0.0830 g schwefelsaures Baryum entspr. 32.29 pCt. Baryum.

Berechnet für $(C_7H_6NO_2)_2Ba + 11H_2O$; bei Abgabe von 10 Molekülen Wasser 30.56 pCt.

Berechnet für $(C_7H_6NO_2)_2Ba + H_2O$: 32.08 pCt. Baryum.

¹⁾ Philosophical Transactions 1860, p. 126.

²⁾ Diese Berichte XIII, 67; XIV, 2048.