

sichtbaren, rosenrothen Fleck mit dunkelvioletten Rändern. Es erfolgt also an den Rändern des Flecks, wo die Capillarität des noch unbefeuchteten Papiers stärker wirkt, eine bemerkbare Dissociation des Salzes. Poröse, unglasirte Thonplatten wirken in ähnlicher Weise, aber nur in den ersten Momenten nach dem Befeuchten, der blaue Flecken wird aber nach kurzer Zeit wieder rosenroth.

Dieses interessante Beispiel einer chemischen Zersetzung unter dem Einflusse so schwacher, physikalischer Kräfte, wie die Capillarität, deutet zugleich auf die geringe Beständigkeit der Hydrate des Kobaltchlorürs.

In allen diesen Fällen geht wahrscheinlich die Dissociation nicht bis zur Bildung des wasserfreien Salzes in den Lösungen; am wahrscheinlichsten beruht die eintretende Farbenänderung auf der Bildung des einfach gewässerten Hydrats, $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, dessen Krystalle schon in mitteldicken Schichten violett sind, in dicken Schichten aber und im durchgehenden Lichte betrachtet blau erscheinen. Es haben übrigens auch die concentrirten, alkoholischen Kobaltchlorürlösungen, welche allgemein für blau gelten, stets einen merklichen violetten Stich. Es bestehen hier übrigens augenscheinlich dieselben Verhältnisse zwischen den Farben blau und dunkelviolett, wie beim Jod im dampfförmigen Zustande. Der verdünnte Joddampf, gemengt mit Luft, ist violett, während der reine Joddampf von rein blauer Farbe ist.

Warschau, Chemisches Laborat. der Universität, Januar 1884.

77. E. Baumann: Zur Oxydation des Kohlenoxyds durch Luft und feuchten Phosphor.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im ersten Hefte¹⁾ theilen Ira Remsen und Keiser neue Versuche mit über das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Luft und feuchten Phosphor, bei welchen sie zu dem Ergebnisse gelangen, dass zwar geringe Mengen von Kohlensäure gebildet werden, dass letztere aber durch eine Oxydation nicht des Kohlenoxydes, sondern eines Kohlenstoffgehaltes des Phosphors bedingt seien. Remsen und Keiser erkennen an, dass auch jetzt noch das Ergebniss ihrer Versuche in diametralem Gegensatze zu den von Leeds²⁾ und von mir³⁾ mitgetheilten Beobachtungen stehe; immerhin könnte aber die Meinung er-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 83.

²⁾ Chem. News 48, 25.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2146.

weckt werden, dass es auch in den von mir publicirten Versuchen sich um eine Oxydation von Kohlenstoff im Phosphor handelte, welche die Mitwirkung des aktiven Sauerstoffs nicht erforderte. Aus diesem Grunde erlaube ich mir, auf die von mir angestellten Controlversuche, deren Ergebnisse ich in meiner früheren Publication nur kurz angeführt habe, etwas genauer einzugehen.

Vor der Ausführung irgend eines der früher von mir mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Luft und feuchtem Phosphor auf Kohlenoxyd war durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, dass beim Ueberleiten von kohlenensäurefreier Luft über den feuchten Phosphor Kohlenensäure nicht gebildet wurde. Zu allen Versuchen diente ein und derselbe Phosphor; erst wenn die Phosphorstangen in Folge der Oxydation stark geschwunden waren, wurden neue Stücke zugeführt und dann vor dem Controlversuche.

Bei den Controlversuchen wurde durch den Apparat zunächst ein Luftstrom 2 bis 3 Stunden lang in dem bei allen Versuchen gleichen Tempo von 2 bis 3 Gasblasen in der Secunde geschickt; erst nach dieser Zeit wurde klares Barytwasser vorgelegt. Wenn letzteres sich trübte, was wegen des langsamen Durchtrittes der Gase, und weil in dem vorgelegten Waschwasser trotz des Auskochens Kohlenensäure hartnäckig zurückgehalten wurde, meistens der Fall war, so wurde das Barytwasser so oft erneuert bis es klar blieb. Jeder Controlversuch dauerte mindestens 24 Stunden, mehrere erheblich länger. Wenn nach 24—48 stündigem Durchleiten der Luft in dem Barytwasser nicht mehr als eine leichte Trübung sich zeigte, erst dann wurde Kohlenoxyd, das frei von jeder Spur von Kohlenensäure war, in den Apparat eingeführt; bevor das Kohlenoxyd mit dem feuchten Phosphor in Berührung kam, passirte es ausserdem eine Flasche, welche Kalilauge und eine zweite, welche klares Barytwasser enthielt. Um auch über die Qualität der Trübung, welche nach tagelangem Durchleiten in dem Barytwasser bei den Controlversuchen entstanden war, Aufklärung zu gewinnen, habe ich einen Controlversuch auf 96 Stunden ausgedehnt. Zu der alsdann etwas stärker getrübten Barytlösung wurde verdünnte Salpetersäure bei Luftabschluss zugesetzt und unter Erwärmen reine Luft durch dieselbe hindurchgeleitet, welche die entbundenen Gase in eine vorgelegte Barytlösung überführte. Letztere wurde nicht getrübt. Das vorgelegte Barytwasser enthielt somit auch nach 96 stündiger Dauer des Controlversuches keine nachweisbare Menge von Kohlenensäure. Dass diese Trübung aus phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryum bestand, geht daraus hervor, dass die etwas verdunstete salpetersaure Lösung des Niederschlages mit molybdänsaurem Ammon eine relativ reichliche Fällung der charakteristischen gelben Verbindung lieferte.

Aus dem Mitgetheilten geht wohl zur Genüge hervor, dass der in meinen Versuchen verwendete Phosphor bei der obigen Behandlung

keine Kohlensäure geliefert hat, und dass die bei der Berührung des Phosphors mit reiner Luft und Kohlenoxyd gebildete Kohlensäure lediglich der Oxydation des Kohlenoxydes zugeschrieben werden muss. Während nach 96stündigem Durchleiten von Luft durch den l. c. abgebildeten Apparat keine nachweisbare Menge von Kohlensäure entstanden war, fanden sich nach 15stündigem Durchleiten kohlenoxydhaltiger Luft 163.8 mg kohlensaurer Baryt = 36.6 mg Kohlensäure; in einem zweiten Versuche 289.2 mg kohlensaurer Baryt = 64.6 mg Kohlensäure in dem vorgelegten Barytwasser. Die Bestimmung derselben geschah folgendermaassen:

Der Niederschlag hatte sich krystallinisch in der Zuleitungsröhre und am Boden des Gefässes abgesetzt, so dass die Flüssigkeit äusserst schnell abfiltrirt werden konnte, was bei Luftabschluss geschah. Zuleitungsröhre, Gefäss und Niederschlag wurden mit ausgekochtem Wasser vollkommen abgewaschen. Hierauf wurde der ganze Niederschlag in Salzsäure gelöst, wobei eine bedeutende Kohlensäureentwicklung constatirt wurde. Die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und von einer hierbei entstandenen kaum sichtbaren Trübung von phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryum abfiltrirt, mit Salzsäure von neuem angesäuert und mit Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt. Aus den Gewichtsmengen des so erhaltenen schwefelsauren Baryums sind die oben und früher mitgetheilten Werthe von Kohlensäure und kohlensaurem Baryum berechnet.

Den Zeitpunkt, in welchem die Abscheidung des kohlensauren Baryums in dem Barytwasser anfängt, kann man ziemlich scharf wahrnehmen. Dieselbe beginnt wenig oberhalb der Mündung der Zuleitungsröhre an der inneren Wand derselben und bildet dort eine weisse Kruste, noch ehe in der Flüssigkeit ein merklicher Niederschlag entstanden ist.

Meine Beobachtungen über die Oxydation des Kohlenoxyds durch Luft und feuchten Phosphor beschränken sich aber nicht auf die beiden mitgetheilten quantitativen Versuche. Da die bestimmten Angaben von Remsen und Keiser, welche meinen Beobachtungen widersprachen, vorlagen, habe ich erst eine ganze Reihe von Versuchen durchgeführt, welche mir den sicheren Beweis lieferten, dass das Kohlenoxyd unter den geschilderten Bedingungen oxydirt wird, bevor ich es unternahm, die quantitativen Bestimmungen der gebildeten Kohlensäure auszuführen. Die Verschiedenheiten, welche Remsen und Keiser zwischen meinen ersten und den später publicirten Versuchen finden, sind, wie man sich leicht überzeugt, lediglich derartige, dass durch dieselben eine stattgehabte Oxydation des Kohlenoxyds noch schärfer und sicherer erkannt werden musste als früher. Hierher gehört die viel

stärkere Verdünnung des Kohlenoxyds durch Luft im zweiten Versuche, das langsamere Durchleiten der Gase durch den Apparat, wodurch die Abscheidung des Baryumcarbonats durch die bei der Oxydation gebildete Kohlensäure natürlich später eintreten musste, die Wahl kleinerer Gefässe, die längere Dauer der Controlversuche.

Zur Anstellung der beschriebenen oder ähnlicher Versuche kann ich den von mir gebrauchten Apparat auch deshalb empfehlen, weil die einzelnen Theile desselben während oder bei Abschluss eines Versuches leicht erwärmt werden können.

Freiburg i./B., Februar 1884.

78. F. Mylius: Beiträge zur Kenntniss des Sarkosins.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Gelegentlich der Beschäftigung mit einigen Derivaten des Sarkosins, zu deren Darstellung das letztere einer hohen Temperatur ausgesetzt werden musste, fiel es mir auf, dass in der Litteratur bestimmte Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung fehlen.

In der genauen Beschreibung, welche Liebig¹⁾ von der von ihm entdeckten Base giebt, sagt er, das Sarkosin sublimire unzersetzt, wenn man es längere Zeit bei 100° erhitzt.

Strecker²⁾ äussert sich über die von ihm synthetisch erhaltenen Sarkosinkristalle: »Bei 100° getrocknet verändern sie ihr Aussehen nicht; in wenig höherer Temperatur schmelzen sie und sublimiren unzersetzt«. Da infolge einiger Beobachtungen bei mir die Meinung entstanden war, das geschmolzene Sarkosin sei ein anderer Körper als das nicht geschmolzene, so schien es der Mühe werth, den Schmelzprocess des Sarkosins näher zu studiren. Das Ergebniss der Untersuchung bildet den Gegenstand der folgenden Blätter.

Sarkosin, welches sich in einer Retorte befindet, lässt sich bis auf 200° erhitzen, ohne dass es eine erkennbare Veränderung erleidet. Erhöht man die Temperatur, so beginnt es zwischen 210 und 215° langsam zu schmelzen. Wenn man die Wärmezufuhr fort dauern lässt, so ist die Verflüssigung bei 220° beendet.

Die Erscheinung des Schmelzens ist begleitet von der Entwicklung farbloser Dämpfe, welche sich in flüssiger Form in der Vorlage niederschlagen. Diese Flüssigkeit besteht zum grössten Theile aus Wasser. Durch das Verhalten der Dämpfe zu Barytwasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 62, 310.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 123. 263.