

#### 544. D. Konowalow: Ueber die Rolle der Contactwirkungen bei den Erscheinungen der Dissociation.

(Eingegangen am 14. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im XVII. Bande dieser Berichte, S. 1360, veröffentlichten Prof. Menschutkin und ich eine Abhandlung, welche die ersten Ergebnisse der von uns unternommenen Untersuchung enthielt. Der Gegenstand dieser Untersuchung, welche der Initiative des Hrn. Prof. Menschutkin ihren Ursprung verdankt, war der Verlauf der Zersetzung der zusammengesetzten Ester im Gaszustande. Obwohl wir auf diesem Gebiete die bekannten Untersuchungen von A. Wurtz haben, so kann man doch gerade aus denselben ersehen, dass man den von ihm erhaltenen Zahlen keinen definitiven Werth zuschreiben darf. A. Wurtz deutete selbst darauf hin, dass die Zeit nicht ohne Einfluss auf die erhaltenen Zahlen ist. Als Beispiel dieses Einflusses führte er<sup>1)</sup> zwei Dampfdichtebestimmungen des Amylbromids an, welche er bei einer und derselben Temperatur ausgeführt hat, und von denen eine rasch beendet, bei der anderen die Erwärmung des Dampfes zehn Minuten lang fortgesetzt wurde. Die beiden Versuche gaben durchaus verschiedene Zahlen, nämlich: —4.69 bei der ersten Bestimmung und —3.68 bei der zweiten. Wie hieraus ersichtlich, boten die von Wurtz untersuchten Stoffe ein ausgezeichnetes Material für das Studium einer einfachen Zersetzung (Dissociation) im Gaszustande. Die von Prof. Menschutkin und mir angestellten Versuche zeigten in der That, dass die Zeit hier eine wichtige Rolle spielt. Ausserdem haben wir Gelegenheit gehabt, die Einflüsse anderer Art zu constatiren: die Resultate waren total verschieden je nach der Methode der Dampfdichtebestimmung, welche wir anwandten. Ich setzte voraus, dass diese Verschiedenheit der Resultate der zersetzenden Wirkung von Asbest zuzuschreiben sei, und dies wurde in der That durch unsere Versuche ausser Zweifel gesetzt. Welches sind nun die Bedingungen, unter denen sich diese Wirkung äussert? Welches sind die Körper, die letztere mit Asbest gemeinsam haben? und worauf beruht schliesslich diese merkwürdige Eigenschaft? — das sind die Fragen, die ich einer Untersuchung zu Grunde gelegt habe, mit welcher ich seitdem beschäftigt bin und deren Ergebnisse den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung bilden.

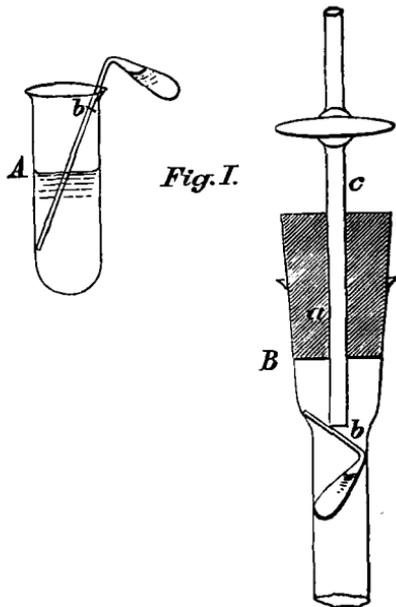
##### I. Versuche mit tertiärem Amylacetat.

Das für diese Versuche benutzte Amylacetat wurde aus reinem tertiären Amylalkohol und Essigsäureanhydrid dargestellt, sorgfältig

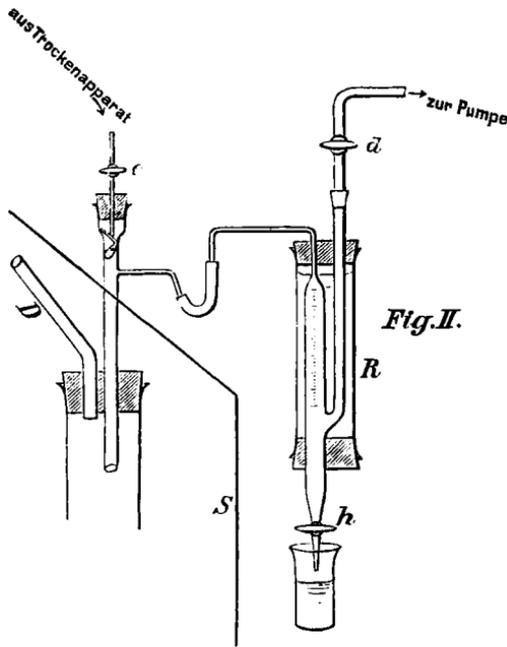
<sup>1)</sup> Ad. Wurtz, Sur les densités de vapeur anormales. C. R., t. LX, p. 728.

fractionirt und durch wochenlanges Aufbewahren im zugeschmolzenen Gefässe mit Potasche von jeder Spur von Feuchtigkeit befreit. Die Versuche wurden mit dem V. Meyer'schen Apparat (Luftverdrängungsmethode) ausgeführt, indem sich im Gefässe desselben der zu untersuchende Stoff befand.

Den ganzen Apparat habe ich in der Weise construirt, dass erstens jede Spur von Feuchtigkeit vermieden und zweitens der Gang der Zersetzung qualitativ verfolgt werden konnte. Das Amylacetat wurde in dem Röhrchen von der Form, die Fig. I A darstellt, abgewogen, nachdem die dünne Röhre bei *b* zugeschmolzen war. Dann wurde das Röhrchen mit Substanz auf die Art, wie es in Fig. I B dargestellt ist, in den Apparat eingeführt und die Oeffnung des Apparates mit einem Kautschukpfropfen, durch welchen eine dünne, mit Hahn versehene Röhre *c* ging, zugeschlossen. Diese Röhre diente zum Füllen des Apparates mit trockener Luft oder anderen Gasen und wurde so eingestellt, dass ein leichtes Drücken genügte, um den Hals des Röhrchens mit Substanz abzurechen und es fallen zu lassen. Diese Einrichtung bietet einen besonderen Vortheil bei der Untersuchung sehr flüchtiger Stoffe und auch im Falle eines vergleichenden Studiums der Dampfdichte einer und derselben Substanz unter verschiedenen Umständen, da man dann eine grosse Anzahl solcher Röhrchen zu derselben Zeit mit derselben Substanz füllt und sie nach einander für die Versuche verwendet. Um den Gang der Zersetzung zu verfolgen, verbinde ich den Apparat mit einem Manometer, welches mit Schwefelsäure oder Quecksilber gefüllt wird und in einer mit Wasser gefüllten Glasröhre *R* befestigt ist (Fig. II auf der folgenden Seite). Das offene Ende des Manometers wird mittelst eines Schliffstückes *d* mit der Pumpe verbunden. Ein Pappschirm *s* schützt das Manometer vor Erwärmung. Ist der Apparat auf diese Weise zusammengesetzt worden, so setzt man die Pumpe in Thätigkeit und pumpt den Apparat aus, schliesst den Hahn *d* und öffnet den Hahn *c*, wobei sich der Apparat mit gut getrocknetem



Gas füllt. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Dann wird das Schliffstück *d* herausgezogen und das Manometer mit Schwefelsäure ganz gefüllt. Während der Evacuierung war darin nur so viel vorhanden, dass die Luft des Apparates abgesperrt wurde. Jetzt wartet



man, bis die Temperatur constant wird, was an dem Stande des Manometers leicht zu sehen ist, bricht den Hals des Röhrchens mit Substanz ab und notirt die Zeit des beginnenden Versuchs. Man braucht dann nur von Zeit zu Zeit das Volum der verdrängten Luft am Manometer abzulesen, indem man das Niveau der Schwefelsäure auf gleiche Höhe in beiden Schenkeln bringt, und die Zeit zu notiren. Dabei wird immer darauf geachtet, dass die Dämpfe der Heizflüssigkeit bis in die als Kühler dienende Röhre *D* steigen.

### Die Versuche.

Bei dem Aussuchen der Stoffe, die ähnlich dem Asbest eine zersetzende Wirkung auf das Amylacetat ausüben würden, habe ich mich durch folgende Ueberlegungen leiten lassen. Wenn sich hierbei dieselbe Eigenschaft der festen Körper äussert, welche sich auch in der Verdichtung der Gase auf ihrer Oberfläche zeigt, so könnte man erwarten, dass sie bei denjenigen Körpern besonders stark sein werde, deren molekulare Kräfte nicht den Zustand des stabilsten Gleich-

gewichtet erreicht haben. Man weiss z. B., dass viele amorphe Stoffe einen Ueberschuss der Energie im Vergleich mit ihrem krystallinischen Zustande besitzen. Solche Körper habe ich auch für meine Untersuchung benutzt. Die Auswahl derselben war durch die Bedingung begrenzt, dass zwischen ihnen und dem Amylacetat keine chemische Wirkung stattfinden durfte. Ich lasse die erhaltenen Resultate folgen.

Kieselsäure, aus einer alkoholischen Lösung gefällt und ausgeglüht. Im Nachstehenden bezeichne ich durch: S das Gewicht der Substanz, z Dauer des Versuchs in Minuten, v Volum der verdrängten Luft in Cubikcentimetern,  $\Delta$  die Dampfdichte des Amylacetats und p den ihr entsprechenden Bruchtheil des zersetzten Amylacetats in Procenten nach der Formel:  $p = 100 \frac{\Delta_1 - \Delta}{\Delta}$  berechnet, wo  $\Delta_1$  die theoretische Dampfdichte des Amylacetats bedeutet und 4.50 beträgt.

#### Versuch XIX im Anilindampf.

S = 85.2 mg; Barometerstand — 758.9; Temperatur der Luft 21°.					
z = 5	10	15	20	40	
v = 17	19.15	20.8	22.0	24.2	
$\Delta$ = 4.18	3.71	3.42	3.23	2.94	
p = 7.65	21.3	31.65	39.3	53.1	

Die Zersetzung erreicht schon in 40 Minuten 53.1 pCt.

#### Versuch XX im Anilindampf.

S = 67.2 mg; Barometerstand — 767.1; Temperatur der Luft 21°.						
z = 5	10	15	20	25	30	35
v = 13.8	15.9	17.15	18.2	18.9	19.3	19.65
$\Delta$ = 4.03	—	3.24	—	2.94	—	2.83
p = 11.65	—	38.9	—	53.12	—	59.1

#### Versuch XXII im Anilindampf.

Quarz, ein reiner Krystall, fein gestossen.

S = 87.2 mg; Barometerstand — 747; Temperatur der Luft 20.2°.

z = 10; v = 15.2;  $\Delta$  = 5.03.

Anstatt der Zersetzung findet hier eine bedeutende Verdichtung des Dampfes auf der Oberfläche des Pulvers statt. Die Abwesenheit der Zersetzung wurde auch durch den directen Versuch bewiesen, indem man den Apparat abkühlte, das Amylacetat mit absolutem Alkohol auszog und auf die Anwesenheit der freien Säure mit Barytwasser prüfte.

Schwefelsaures Baryum, aus der Lösung von Baryumchlorid durch Schwefelsäure gefällt und ausgeglüht.

Versuch XXXIII im Anilindampf.

S = 121.2; Barometerstand — 754.1; Temperatur der Luft 23.5°.

z = 5	10	15
v = 27.8	31.7	33.5
Δ = 3.69	—	3.06
p = 21.9	—	47.1

Versuch CXVIII im Anilindampf.

S = 91.2; Barometerstand — 743.3; Temperatur der Luft 20°.

z = 5	10	15	20
v = 19.3	21.5	23.4	24.6
Δ = 4.01	—	3.31	3.14
p = 12.2	—	35.8	43.2

Das tertiäre Amylacetat zersetzt sich unter dem Einflusse des schwefelsauren Baryums.

Schwefelsaures Calcium giebt ein sehr geeignetes Mittel an die Hand für das Studium der Wirkung des Zustandes eines Körpers auf die Intensität seiner Contactwirkung. Bekanntlich besitzt das schwefelsaure Calcium sehr verschiedene Eigenschaften, je nach der Art wie sein Hydrat, der Gyps, entwässert wird. Wird es bei einer Temperatur, die unter Rothglühhitze liegt, entwässert, so verbindet es sich mit Wasser, und zwar um so rascher, je rascher es entwässert wurde. Bei der Rothglühhitze entwässert, geht der Gyps in Anhydridform über und verliert die Eigenschaft, sich mit Wasser zu verbinden (todtgebrannter Gyps). Die nachstehenden Versuche zeigen, dass auch die Contactwirkung dieser verschiedenen Modificationen des schwefelsauren Calciums verschieden ist.

Versuch XXXVIII im Anilindampf.

$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entwässert durch 10stündige Erwärmung auf 150°.

S = 79.8; Barometerstand — 750; Temperatur der Luft 22°.

z = 5	10	15
v = 22.0	23.3	24.0
Δ = 3.10	2.93	2.84
p = 45.1	—	58.4

Versuch XL im Anilindampf.

$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  wurde 5 Minuten lang in einem Platintiegel bei tüchtigem Umrühren auf einem Bunsen'schen Brenner erwärmt, wobei es vollkommen entwässert wurde.

S = 78.0 mg; Barometerstand — 746.3; Temperatur der Luft 23.2°.

z =	5	10	15	25	35
v =	24.9	26.2	26.6	26.7	26.7
Δ =	2.62	—	2.45	2.44	2.44
p =	71.7	—	83.7	—	—

Versuch XLI im Anilindampf.

CaSO<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O wurde 45 Minuten über einem Bunsen'schen Brenner erwärmt.

S = 59.0 mg; Barometerstand — 749.1; Temperatur der Luft 24.5°.

z =	5	10	15	20	30
v =	11.8	12.4	12.8	13.3	14.0
Δ =	4.28	—	3.94	—	3.61
p =	5.1	—	14.3	—	24.7

Versuch XLII im Anilindampf.

CaSO<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O wurde zwei Stunden auf einem Bunsen'schen Brenner erwärmt.

S = 75.2 mg; Barometerstand — 742; Temperatur der Luft 24.5°.

z =	5	10	15	20	30
v =	14.6	14.8	15	15.2	15.6
Δ =	4.45	—	4.33	—	4.16
p =	1.1	—	3.98	—	8.2

Wie die Versuche zeigen, nimmt die Contactwirkung des Anhydrids mit der Dauer seiner Erhitzung vor dem Versuch ab.

Obwohl Magnesia ein Pulver darstellt, welches seiner Feinheit nach der Kieselsäure sehr nahe steht, äussert es keine Wirkung auf Amylacetat.

Versuch VIII im Anilindampf.

S = 80.9 mg; Barometerstand — 753.7; Temperatur der Luft 18°.

z = 10; v = 14.5; Δ = 4.59.

Versuch XXIX im Anilindampf.

S = 73.8 mg; Barometerstand — 758.0; Temperatur der Luft 22°.

z =	5	10	15	20
v =	13.8	13.9	13.9	13.9
Δ =	4.48	4.45	4.45	4.45

Kohle. Die Untersuchungsmethode, welche hier benutzt wird, lässt nur diejenigen Sorten der Kohle in dieser Beziehung prüfen, welche eine unbedeutende Gasabsorption zeigen. Saussure hat be-

merkt, dass das Gasabsorptionsvermögen der Kohle im Zusammenhange mit ihrer Capillarstructur steht und dass solche Sorten, wie die Kohle aus Kork, welche keine Capillarstructur besitzt, obwohl sie ein ausserordentlich voluminöses Pulver darstellt, ein ganz unbedeutendes Absorptionsvermögen äussert<sup>1)</sup>. In Uebereinstimmung hiermit habe ich beobachtet, dass bei der Anwendung von Holzkohle oder Korkkohle, als Unterlage im Apparat, ganz verschiedene Resultate erhalten werden.

Versuch X im Anilindampf.

Holzkohle in Stücken von 1—2 mm Durchmesser.  $S = 86.2$ ;  $v = 3.2$ ;  
 $z = 10$ .

Da bei der normalen Dichte des Amylacetats dem Gewichte 86.2 mg ein verdrängtes Luftvolum  $v$  von circa 16 ccm entspricht, so zeigt sich hier eine sehr grosse Absorption.

Versuch XVIII im Anilindampf.

Korkkohle.  $S = 73.5$  mg; Barometerstand — 736.8; Temperatur der Luft 22.5.

$z = 5$	10	15	20
$v = 12.8$	13.4	13.8	13.8
$\Delta = -$	—	4.60	4.56

Das tertiäre Amylacetat zeigt eine normale Dichte. Der Versuch ging langsam, weil das Röhrchen von dem voluminösen und schlecht leitenden Kohlenpulver umgeben war und sich nur langsam erwärmte.

Versuch XLIX im Anilindampf.

Thierkohle.  $S = 80.0$ ; Barometerstand — 754.1; Temperatur der Luft 23°.

$z = 5$	10	15	20	30
$v = 18.0$	21.0	21.7	22.2	22.4
$\Delta = 3.76$	—	3.12	—	3.02
$p = 19.7$	—	44.3	—	49.1

Mit der Thierkohle zeigt sich eine Zersetzung des Amylacetats.

Chlornatrium (NaCl), gut über Schwefelsäure getrocknet.

Versuch XXI im Anilindampf.

$S = 78.1$  mg; Barometerstand — 767.1; Temperatur der Luft 21.2°.

$z = 5$	10	15	
$v = 14.3$	14.3	14.3	
$\Delta = 4.51$	4.51	4.51.	Eine normale Dichte.

<sup>1)</sup> Saussure, Gilbert's Annalen, Bd. XLVII, S. 113.

Die Störungen. Ich gehe jetzt zu den Störungen über, welche bei diesen Contactwirkungen stattfinden und welche den Werth der negativen Versuche, d. h. solcher, wo keine Wirkung beobachtet wurde, sehr vermindern. Die erste Bedingung der Contactwirkung ist die vollkommene Reinheit der Oberfläche. Die Wichtigkeit dieser Bedingung hat schon Faraday bei seiner Untersuchung über die Entzündung des explosiven Gemisches durch Platin nachgewiesen<sup>1)</sup>. Dasselbe ergeben auch meine Versuche mit Amylacetat und Platin, dessen Contactwirkungen schon an verschiedenen Gasen beobachtet wurden.

#### Versuch II im Anilindampf.

Ein neues, dünnes Platinblech wurde in kleine Stücke zerschnitten, welche dann zusammengerollt, ausgeglüht und in das Gefäss vom Meyer'schen Apparat eingeführt wurden.

S = 112.5 mg; Barometerstand — 754.7; Temperatur der Luft 19.0°.

$$z = 30; v = 20.4; A = 4.60.$$

Das Ende des Versuches war sehr deutlich. Zersetzung ist nicht zu bemerken.

#### Versuch VI im Anilindampf.

Es wurde aus demselben Platinblech eine Hülse von der Grösse gemacht, dass sie drei Viertel des Gefässes bedecken konnte; sie wurde in das Gefäss eingeführt und dasselbe dann an die Röhre des Apparates angelöthet.

S = 89.2 mg; Barometerstand — 759.1; Temperatur der Luft 20.3°.

$$\begin{array}{r} z = 5 \qquad 10 \\ v = 18.0 \qquad 18.0 \\ A = 4.53 \qquad 4.53 \end{array}$$

Es findet auch hier keine Zersetzung statt.

#### Versuch XLVIII im Anilindampf.

Es wurde dann dieselbe Platinhülse mit starker, warmer Schwefelsäure 5 Minuten lang behandelt, mit destillirtem Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 63.9 mg; Barometerstand — 738.2; Temperatur der Luft 22.3°.

$$\begin{array}{r} z = 5 \qquad 10 \qquad 15 \qquad 20 \qquad 30 \\ v = 15.4 \qquad 16.9 \qquad 17.8 \qquad 18.5 \qquad 19.3 \\ A = 3.57 \qquad — \qquad 3.09 \qquad — \qquad 2.85 \\ p = 26.5 \qquad — \qquad 45.7 \qquad — \qquad 57.9 \end{array}$$

Es findet eine energische Zersetzung statt.

<sup>1)</sup> Michael Faraday, Ueber das Vermögen der Metalle und anderer starrer Körper, Gase mit einander zu verbinden. Pogg. Ann., Bd. XXXIII, S. 149.

## Versuch LXVI im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuch wurde der Apparat mit Platinhülse drei Monate lang aufbewahrt, wieder mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 102.6 mg; Barometerstand — 751.5; Temperatur der Luft 24.1°.

z = 5	10	15	20	30
v = 23.0	25.1	26.6	27.7	29.9
Δ = 3.79	—	3.39	—	3.01
p = 18.7	—	33.9	—	49.6

Die Zersetzung geht fast mit derselben Geschwindigkeit wie vorher, was beweist, dass die Behandlung mit Schwefelsäure nicht etwa eine temporäre Erregung der Oberfläche des Metalls bewirkte, sondern nur zur Reinigung desselben diente. Faraday zeigte (l. c.), dass nur die Behandlung mit Säuren ein sicheres Mittel zur Reinigung des Platins bietet und dass das Glühen des Metalls oft zu dem entgegengesetzten Resultate führt, wobei die Oberfläche ihren Glanz verliert und matt wird.

Was nun die Reinheit der Substanz selbst, des Amylacetats, anbetrifft, so habe ich ähnliche Beobachtungen gemacht, wie Faraday bezüglich des Einflusses, welchen gewisse Beimischungen auf die Entzündbarkeit des explosiven Gemisches durch Platin ausüben. Es wurde ein neues Präparat von Amylacetat aus ganz reinem Amylalkohol und Essigsäureanhydrid dargestellt, gewaschen und über Chlorcalcium nur 24 Stunden getrocknet. Es kochte bei 122.5 — 124.5°. Bei der Prüfung mit schwefelsaurem Baryum ergab es folgendes Resultat.

## Versuch LXXXIV im Anilindampf.

S = 87.5 mg · Bar. 758.9; Temp. der Luft 21.5°.

z = 5	10	15	20
v = 16.5	17.5	18.5	19.4
Δ = 4.42	—	3.94	3.76
p = 1.9	—	13.1	19.7

Wie man sieht, ist die Geschwindigkeit der Zersetzung viel kleiner, als bei den oben angeführten Versuchen. Jetzt wurde das Präparat noch 48 Stunden über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ergab folgendes Resultat mit Baryumsulfat.

## Versuch LXXXV im Anilindampf.

S = 86.0 mg; Bar. 775.0; Temp. der Luft 22°.

z = 5	10	15	20
v = 16.8	18.5	20.1	21.4
Δ = 4.30	—	3.60	3.38
p = 4.5	—	25.0	33.1

Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist jetzt viel grösser, doch erreicht sie nicht den Werth der früheren Versuche. Nun wurde die Flüssigkeit zwei Wochen lang über geschmolzener Potasche stehen gelassen und nochmals mit Baryumsulfat geprüft.

Versuch CXIX im Anilindampf. Apparat mit Stickstoff gefüllt.

S = 77.7 mg; Bar. 743.3; Temp. des Stickstoffs 20.2°.

z =	5	10	15	20
v =	17.8	20.6	22.4	23.6
A =	3.70	3.20	2.95	2.80
p =	21.6	—	52.7	60.8

Versuch CXX im Anilindampf. Apparat mit Kohlensäure gefüllt.

S = 94.2; Bar. 743.3; Temp. der Kohlensäure 20.4°.

z =	5	10	15	20
v =	21.2	22.8	23.8	24.8
A =	3.77	—	3.30	3.22

Diese Zahlen müssten noch wegen der Abweichung in der Ausdehnung der Kohlensäure corrigirt werden.

Versuche mit Glas. Besonders wichtig war es, zu untersuchen, ob auch durch das Glas eine zersetzende Contactwirkung auf den Dampf des tertiären Amylacetats ausgeübt wird. Das Glas wurde in zweierlei Formen gebraucht: als Pulver und als Glaswolle. Im letzten Falle stellte ich wie bei den Versuchen mit Platin eine Hülse dadurch her, dass ich zwei U-förmig gebogene, dünne Glasstäbe mit Glaswolle umwickelte. Diese wurden dann in das Gefäss des Apparats eingeführt und dasselbe an die Röhre angeschmolzen.

Glaspulver. Ich stellte aus einem und demselben leicht schmelzbaren Glasstab vier Sorten Glaspulver von wachsender Feinheit her, so dass die Körner der ersten Sorte etwa 1—2 mm im Durchmesser hatten und die der letzten von der Feinheit waren, welche man durch einstündiges Zerreiben im Achatmörser erreicht. Die Versuche, welche mit diesen vier Sorten Glaspulver ausgeführt waren, zeigten eine mit der Feinheit des Pulvers wachsende, die normale bedeutend überschreitende Dampfdichte des Amylacetats. Für das feinste Pulver wurde  $A = 5.47$  gefunden.

Das Ende des Versuchs war immer sehr deutlich, und, obwohl man die Erwärmung des Dampfes noch fortsetzte, bemerkte man keine Vergrößerung des Volumens. Man beobachtet hier eine Absorption des Dampfes, welche im letzten Fall einen bedeutenden Werth erreicht. Die Grösse der Absorption wird aber sehr vermindert, wenn

Glaspulver mit destillirtem Wasser behandelt und nachher getrocknet wird.

Durch das Glaspulver wird also das tertiäre Amylacetat nicht zersetzt.

Die Abwesenheit der Zersetzung wurde auch direct bewiesen, indem man den Apparat abkühlte, das Amylacetat mit absolutem Alkohol auszog und diese Lösung auf die Quantität der freien Säure prüfte.

Glaswolle. Ganz andere Resultate wurden mit der Glaswolle erhalten. Glaswolle wurde mit Salpetersäure (1.4), Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

#### Versuch XXVII im Anilindampf.

S = 85.6; Bar. 761.6; Temp. der Luft 19.4°.

z =	5	10	15	20	25
v =	16.3	17.1	17.4	18.0	18.8
$\Delta$ =	4.33	—	4.06	3.93	3.76
p =	3.9	—	11.3	—	19.7

#### Versuch XXVIII im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuch wurde der Dampf des Amylacetats durch einen Strom trockener Luft aus dem Apparat ausgetrieben.

S = 78.6 mg; Bar. 761.6; Temp. der Luft 22.1°.

z =	5	10	15	20	25
v =	15.2	15.65	16.1	16.4	16.7
$\Delta$ =	4.31	—	4.07	—	3.90

#### Versuch XXX im Anilindampf.

Dieselbe Glaswolle im Strom von Chlorwasserstoff bei 250° zwei Stunden erwärmt.

S = 91.3 mg; Bar. 759.8; Temp. der Luft 20.3°.

z =	5	10	15	20
v =	18.4	19.6	20.7	21.6
$\Delta$ =	4.13	—	3.68	3.53

Das tertiäre Amylacetat wird durch die Glaswolle zersetzt, und diese Wirkung scheint nicht von der besonderen Zusammensetzung derselben, sondern von ihrer Form abzuhängen, denn das aus dieser Wolle dargestellte Pulver verhielt sich gegen den Dampf des Amylacetats, wie es auch früher beobachtet wurde. Man weiss, dass die Form der Oberfläche auch sehr die Absorption beeinflusst<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Kayser, Wied. Ann. Bd. XIV, S. 450.

## II. Zersetzung des tertiären Amylchlorids.

Bei der Abwesenheit der Glaswolle ist die von mir bis jetzt angewandte Methode nicht empfindlich genug, um die Zersetzung des Amylacetats durch das Glas bei 183° zu constatiren. Selbst bei 210° zeigt das Manometer schon 5 Minuten nach dem Fallen des Röhrchens mit Substanz keine merkliche Vergrößerung des Volums. Obwohl bei der Anwendung des Quecksilberverdrängungsverfahrens schon bei 182° eine Zersetzung des Amylacetats beobachtet wurde, war doch die Geschwindigkeit dieser Zersetzung viel zu klein, um eine Bequemlichkeit für das Studium zu bieten. Bei dem tertiären Amylchlorid dagegen zeigt sich die Zersetzung selbst im Amylalkoholdampf deutlich. Es fragt sich nun, ob diese Zersetzung, welche auch in Abwesenheit jedes fremden Stoffes im Glasgefässe vor sich geht, durch die Wirkung der Wärme allein verursacht wird oder eine Folge der Contactwirkung der Glaswände des Gefässes ist. Um diese Frage zu lösen, habe ich die Versuche auf zweierlei Weise angestellt: mit grosser Glasoberfläche von unbekannter Grösse und in Glasgefässen mit bekannter Oberfläche aus verschiedenem Glase.

Die theoretische Dampfdichte des Amylchlorids beträgt  $\Delta_1 = 3.69$ .

### Versuch XXIII im Anilindampf.

Glaswolle (Hülse aus Glaswolle).  $S = 65.3$  mg; Bar. 759; Temp. der Luft 21°.

$z =$	5	10	15
$v =$	21.6	21.9	22.0
$\Delta =$	2.54	—	2.5
$p =$	45.2	—	47.6

### Versuch XXIV im Anilindampf.

Derselbe Apparat, mit der Hülse aus Glaswolle mit Salpetersäure (1.4) behandelt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

$S = 85.1$  mg; Bar. 758; Temperatur der Luft 21°.

$z = 5$ ;  $v = 28.8$ ;  $\Delta = 2.41$ .

### Versuch XXV im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuch wurde durch den Apparat trockene Luft geleitet, indem man die Erwärmung fortsetzte, dann ein neues Röhrchen mit Substanz eingesetzt und der Apparat mehrmals (wie gewöhnlich) ausgepumpt.

$S = 83.5$  mg; Bar. 758; Temperatur der Luft 21°.

$z =$	5	10	15	20
$v =$	24.1	26.6	28.3	28.7
$\Delta =$	2.89	—	2.42	—
$p =$	27.9	—	52.9	—

Es wurde die Erwärmung des Apparats mit dem Dampf des Chloramyls noch zwei Stunden fortgesetzt und dann der folgende Versuch gemacht.

Versuch XXVI im Anilindampf.

S = 86.2 mg; Bar. 758; Temperatur der Luft 21.5°.

z = 5; v = 29.2; A = 2.47.

Alle Versuche zeigen übereinstimmend eine rasche Zersetzung des tertiären Amylchlorids unter dem Einfluss der Glaswolle. Der katalytische Charakter der Erscheinung zeigt sich deutlich, da die von der Glaswolle ausgeübte Wirkung bei der Wiederholung der Versuche nicht erschöpft wird.

Versuch XXII im Anilindampf.

Glaspulver. S = 74.4 mg; Bar. 754; Temperatur der Luft 19.5°.

z =	5	10	15
v =	22.6	23.8	24.0
A =	2.74	—	2.58
p =	34.7	—	43.1

Versuch XXXV im Anilindampf.

Glaspulver mit Salpetersäure (1.4) 45 Minuten erwärmt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 79.2 mg; Bar. 752.8; Temperatur der Luft 22°.

z =	5	10	15	20
v =	24.7	27.6	29.2	30.8
A =	2.73	—	—	2.25

Versuch XLIV im Anilindampf.

Dasselbe Glaspulver eine Woche lang mit Salpetersäure behandelt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet.

S = 63.5 mg; Bar. 742; Temperatur der Luft 24.5°.

z =	5	10	15	20
v =	22.2	23.6	23.9	23.9
A =	—	—	2.29	—

Versuch LXXXIII.

Um mich zu überzeugen, dass die Zersetzung nicht etwa durch die zufälligen Beimischungen, sondern durch das reine Glaspulver bewirkt wird, habe ich einen Versuch auf folgende Art angestellt. Es wurden in das Gefäß des Meyer'schen Apparats drei grosse Batavische Thränen (Larmes bataviennes) eingelegt und dasselbe dann an die Röhre angeschmolzen. Der Apparat wurde mit absolutem Alkohol

gewaschen, getrocknet und mit trockener Luft gefüllt. Durch das Schütteln des Apparats bewirkte man das Zerbrechen der Thränen, und das aus ihnen entstandene Glaspulver sammelte sich auf dem Boden des Gefässes. Der mit diesem Apparat ausgeführte Versuch ergab folgendes Resultat.

S = 51.8 mg; Bar. 755; Temperatur der Luft 20°.

z =	5	10	15	20
v =	15.5	17.1	18.1	18.8
A =	—	—	—	2.3

Sämmtliche Versuche zeigen übereinstimmend eine rasche Zersetzung des tertiären Amylchlorids unter dem Einflusse des Glaspulvers.

Die Störungen. Die oben angeführten Versuche zeigen, dass bei der Anwendung grosser Glasoberflächen die Zersetzung des Chloramyls sehr beschleunigt wird. Auch hier unterliegt aber diese Contactwirkung der Oberfläche denselben Bedingungen, wie bei der Zersetzung des Amylacetats. Diese Bedingungen sind: die Reinheit der Oberfläche und die Reinheit der Substanz.

Die Bedeutung der Reinheit der Oberfläche geht auch hier aus den Versuchen mit Platin hervor.

#### Versuch XVII im Anilindampf.

Platinhülse aus neuem, blankem Platinblech im Gefässe des Meyer'schen Apparats.

S = 67.4 mg; Bar. 755; Temp. der Luft 23°.

z =	5	10	15	20
v =	14.65	15.2	15.7	16.2
A =	3.88	3.75	—	3.51

#### Versuch XLVII im Anilindampf.

Dieselbe Platinhülse mit Schwefelsäure, wie oben beschrieben, behandelt.

S = 47.5 mg; Bar. 738.2; Temperatur der Luft 21°.

z =	5	10	15	20	25
v =	15.4	16.6	17.2	17.7	18.0
A =	2.65	—	2.37	—	2.26

#### Versuch C.

Wiederholung des vorhergehenden Versuchs, wobei der Apparat mit Kohlensäure gefüllt war, ergab für die Dampfdichte des Chloramyls 2.68 nach 20 Minuten langem Erwärmen des Dampfes.

Bei den Versuchen mit Glas stört die Anwesenheit der Feuchtigkeit die zersetzende Wirkung desselben.

#### Versuch XLVI im Anilindampf.

Glaspulver mit Salpetersäure benetzt, dann mit destillirtem Wasser behandelt und bei 110° getrocknet. Vor dem Versuch wurde durch den Apparat eine Stunde lang durch Watte filtrirte Luft bei 183° hindurchgesogen, die verdrängte Luft über Wasser aufgefangen.

S = 65.8 mg; Bar. = 749; Temp. der Luft = 15°; z = 30; v = 17.2; A = 3.22.

Was nun die Reinheit des tertiären Chloramyls anbetrifft, so kann ich auch einige Versuche anführen, welche zeigen, dass durch gewisse Beimischungen besonders bei der Anwesenheit der Feuchtigkeit die Zersetzung des tertiären Amylchlorids in Glasgefäßen verzögert wird. Ich habe für diese Versuche ein Präparat des Chloramyls gebraucht, welches nicht sorgfältig genug getrocknet und fractionirt wurde.

#### Versuch LIII ohne Unterlage, im Anilindampf.

S = 66.8 mg; Bar. = 750; Temp. der Luft = 21.5°.

z = 5	10	15	20	25	30
v = 15.2	15.4	15.4	15.5	15.5	15.6
A = —	3.67	3.67	—	—	3.60

#### Versuch LII ohne Unterlage, im Anilindampf.

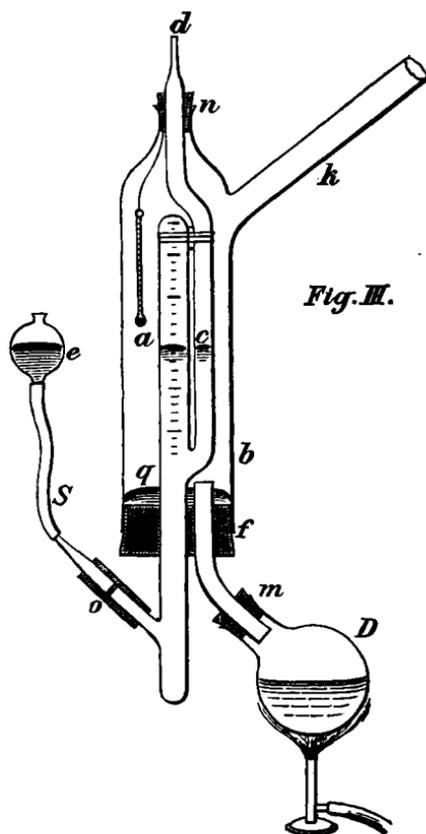
S = 69.6 mg; Bar. = 751.5; Temp. der Luft = 18.0°; z = 30; v = 15.6; A = 3.73.

Bei diesem Versuch wurde der Apparat mit Zimmerluft gefüllt; Die verdrängte Luft wurde über Wasser aufgefangen. Das Ende des Versuchs war sehr deutlich und es kam nach 30 Minuten keine Blase mehr. Eine Zersetzung äusserte sich gar nicht.

Bestimmung der Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyl dampfes in den Gefäßen aus verschiedenem Glase. Alle oben angeführten Versuche deuten schon darauf hin, dass die Zersetzung des tertiären Chloramyls bei 183° durch die Wirkung der Glasoberfläche hervorgerufen wird. Noch schärfer wird dieser Schluss durch die Versuche in den Gefäßen aus verschiedenem Glase bewiesen. Es zeigte sich nämlich dabei, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyl dampfes bei 183° vollkommen von der Natur der Oberfläche des Gefäßes abhängt und bei einer passenden Auswahl desselben ganz unbemerkt wird.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in einem Apparat von der folgenden Construction (Fig. III). Der Dampf des Amylchlorids befand sich in der Messröhre *a* (in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilt), an welche eine andere Röhre *c* angeschmolzen wurde. Mit Hilfe des mit Quecksilber gefüllten beweglichen Gefäßes *e* konnte man das Quecksilberniveau in beiden Röhren *a* und *c* auf gleicher Höhe erhalten. Die Erwärmung geschah in der Weise, dass man im Kolben *D* Anilin kochen liess. Um dem Zerfressen der Pfropfen vorzubeugen, wurde der Pfropfen *f* (aus zwei Theilen bestehend) mit einer Quecksilberschicht bedeckt, die zwei anderen Pfropfen *m* und *n* wurden durch Asbestlagen geschützt. Die Dämpfe des Anilins stiegen bis in die seitlich an die Erwärmungsröhre angeschmolzene Röhre *k* und flossen in den Kolben *D* zurück.

Das Füllen des Apparats geschah in folgender Weise. Man befestigte den Apparat in fast horizontaler Stellung, wie



es die Fig. IV (vergl. die folgende Seite) darstellt und verband die Röhre *d* mittelst eines Schlauchs mit der Capillarröhre *h* (beinahe von der Barometerhöhe), welche in warmes Quecksilber tauchte, und die Röhre *o* mit der Pumpe. Nachdem der Apparat mit einem Bunsen'schen Brenner gut erwärmt worden war, setzte man die Pumpe in Thätigkeit. Das Quecksilber stieg durch die Röhre *h* und füllte den Apparat. Dann wurde der Kautschukschlauch bei *d* mit einer Klemme geschlossen, der Apparat in verticaler Stellung befestigt, und das Röhrcchen mit Substanz durch die Oeffnung *o* in die Messröhre eingeführt. Jetzt setzte man alle anderen Theile des Apparats zusammen, machte die Oeffnung *d* auf und erwärmte das Anilin. Stiegen die Dämpfe desselben bis auf den höchsten Punkt der Messröhre *a*, so wurde das Volum abgelesen, indem man das Quecksilber auf die gleiche Höhe einstellte, und darauf

die Zeit notirt. Ich stellte eine Anzahl solcher Apparate her und bestimmte die Geschwindigkeit der Zersetzung des tertiären Chloramyls. Trotzdem, dass bei der Ausführung dieser Versuche Temperatur, Druck, Dimensionen des Apparats und überhaupt alle Be-

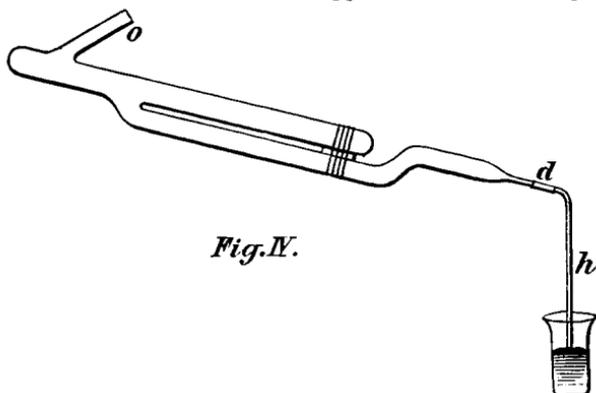


Fig. IV.

dingungen des Versuchs gleich waren, wurden doch ganz verschiedene Resultate erhalten. Es wurde z. B. in einer Röhre, die ich als Röhre A bezeichne, in 10 Minuten schon 57 pCt. des Chloramyls zersetzt, in einer anderen Röhre B zersetzten sich in einer Stunde erst 13 pCt. Es blieb nichts übrig als diese Verschiedenheit der Resultate der verschiedenen Wirkung der Glasoberflächen der Röhre zuzuschreiben. Um diesen Schluss noch mehr zu bestärken, stellte ich aus der ersten Röhre A einen Meyer'schen Apparat her (nach Luftverdrängungsverfahren), indem ich die Messröhre meines Apparats abschnitt und sie in das Gefäß des Meyer'schen verwandelte. Die mit diesem Apparat ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat.

## Versuch LXIX im Anilindampf.

$S = 24.5 \text{ mg } ^1$ ;  $B_0 = 742.4$ ;  $t_s = 22^\circ$ .

$z =$	5	10	15	20
$v =$	6.4	7.3	7.8	8.3
$\Delta =$	3.27	—	—	2.52
$p =$	12.8	—	—	46.4.

## Versuch LXXII im Anilindampf.

Wiederholung des Versuchs LXIX.  $S = 42.6$ ; Bar. = 722.7;  
Temp. der Luft = 21.5°;

$z =$	5	10	15	20
$v =$	10.8	11.7	12.5	13.2
$\Delta =$	3.46	—	—	2.83
$p =$	9.8	—	—	30.7

<sup>1)</sup> Das Gewicht der Substanz wurde absichtlich so klein genommen, da das Volum der Röhre nur 60ccm betrug.

Beide Versuche ergaben eine Zersetzungsgeschwindigkeit, mit welcher die früher auch nach demselben Verfahren (ohne Unterlage) in anderen Gefässen bestimmte in keinem Vergleiche steht. Diese Röhre (A) wurde aus einem leicht schmelzbaren Glase kurz vor dem Versuch angefertigt. Nun nahm ich eine schwer schmelzbare Röhre, die schon Jahre lang in unserem Laboratorium aufbewahrt wurde. Zwei aus dieser Röhre construirte Meyer'sche Apparate ergaben folgendes Resultat.

Versuch LXX im Anilindampf.

S = 42.1 mg; Bar. = 735.5; Temp. der Luft = 22°;

z = 5	10	15	20
v = 9.65	9.8	9.9	10.0
A = —	—	—	3.64

Versuch LXXI im Anilindampf.

Nach dem vorigen Versuche wurde der Dampf des Chloramyls durch einen Strom trockener Luft ausgetrieben und der Versuch wiederholt.

S = 47.4 mg; Bar. = 735.5; Temp. der Luft = 22°;

z = 5	10	15	20
v = 11.0	11.1	11.1	11.1
A = 3.72	3.69	3.69	3.69

Versuch LXXVI im Anilindampf.

Ein anderer Apparat aus derselben Röhre. S = 41.4 mg; Bar. = 750.3; Temp. der Luft = 22°;

z = 5	10	15	20
v = 9.3	9.5	9.6	9.6
A = —	—	3.65	3.65

Man bemerkt hier kaum eine Zersetzung des Chloramyls. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die für alle diese Versuche, so wie auch für die Versuche LXIX und LXXII, benutzte Substanz aus demselben Präparat des Chloramyls zu gleicher Zeit abgewogen wurde. Die Oberfläche der alten, schwer schmelzbaren Röhre zeigte sich also inactiv; das ist aber nicht der Fall bei der frischen Oberfläche des aus dieser Röhre dargestellten Pulvers.

Versuch LXXIII im Anilindampf.

Glaspulver aus der schwer schmelzbaren Röhre im Apparate, welcher für die Versuche LXX und LXXI diente. S = 71.1 mg; Bar. = 725.1; Temp. der Luft = 23°;

$z = 5$	10	15	20
$v = 25.55$	25.95	25.95	25.95
$\Delta = -$	2.41	2.41	2.41
$p = -$	53.1	53.1	53.1

Das Pulver ist sehr activ. Dementsprechend zeigte sich auch eine frisch hergestellte, schwer schmelzbare Röhre ziemlich activ, indem ein mit dieser Röhre ausgeführter Versuch eine deutliche Zersetzung zeigte.

Einfluss des Druckes auf die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyl dampfes. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des tertiären Chloramyls ändert sich mit der Natur der Wände des Gefässes, in welchem die Zersetzung vor sich geht; bei einer und derselben Oberfläche hängt sie aber auch von dem Druck ab. Die Versuche, welche diese Abhängigkeit zeigten, wurden mit dem oben (Fig. III) beschriebenen Apparat ausgeführt. Es wurde nur die Röhre d mit einem starkwandigen Gefäss verbunden, in welchem der gewünschte Druck hergestellt wurde. Zu dem Ende wurde, im Falle grosser Druck (über einer Atmosphäre) nöthig war, Wasser aus der Wasserleitung in dies Gefäss so lange eingelassen, bis der Druck den gewünschten Werth erreicht hatte, im umgekehrten Falle (unter einer Atmosphäre) wurde die Luft im Gefässe verdünnt.

Ich habe mich zuerst überzeugt, dass in derselben Röhre bei der Wiederholung des Versuchs übereinstimmende Werthe für die Geschwindigkeit der Zersetzung unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Ich lasse die Resultate, welche mit einer und derselben Röhre sich ergaben, folgen:

Versuch 1.  $T = 182^{\circ}.5$ ;  $B_0 = 765.1$ ;  $S = 49.6$  mg.

$z = 0$	30	60	90	120	150	180
$v = 16.9$	18.9	19.9	20.95	21.9	22.65	23.35
$\Delta = 3.79$				2.98	2.86	2.77

Versuch 2.  $T = 182^{\circ}.5$ ;  $B_0 = 766.0$ ;  $S = 49.6$  mg.

Nach Beendigung des vorigen Versuchs wurde der Apparat abgekühlt, wobei das Quecksilber in die Messröhre stieg und sie vollkommen füllte, was auf volle Wiedervereinigung des Chlorwasserstoffs und Amylens deutete, und der Versuch wiederholt.

$z = 0$	30	60	90	120	150	180
$v = 17.0$	18.7	19.85	20.95	21.8	22.6	23.35
$\Delta = 3.80$	3.46	3.26	3.09	2.97	2.86	2.77
$p = 0$	6.6	13.2	19.4	24.2	29.0	33.2

Versuch 3.  $T = 182^{\circ}.5$ ;  $B_0 = 757.2$ ;  $S = 33.4$  mg.

$z = 0$	30	60	90	120	150
$v = 11.95$	13.05	13.7	14.25	14.75	15.3
$\Delta = 3.68$	3.37	3.22	3.09	2.98	2.87

Alle drei Versuche zeigen vollkommene Uebereinstimmung. Nach dem Versuch 2 wurde der Apparat abgekühlt und nachher ein neuer Versuch unter geringem Druck gemacht.

Versuch 4.  $T = 182^{\circ}.5$ ; Druck 368.2;  $S = 33.4$ .

$z = 0$	30	60	90	120	150	180	210	240
$v = 23.9$	26.15	27.55	28.95	30.3	31.45	32.5	33.45	34.35
$\Delta = 3.73$	3.41	3.23	3.08	2.94	2.83	2.74	2.66	2.59
$p = 0$	8.2	13.9	19.8	25.5	30.4	34.7	38.7	42.1

Versuch 5.  $T = 181^{\circ}$ ;  $S = 33.4$  mg.

Da der Druck bei diesem Versuch nicht ganz constant war, so wird er bei jeder Beobachtung angeführt und durch H bezeichnet.

$z = 30$	60	90	120	150	180	240	780
$v = 25.9$	27.15	28.2	29.3	30.25	31.1	32.7	40.4
$H = 369.8$	367.8	367.4	366.4	366.0	365.9	365.9	360.4
$\Delta =$			2.94	2.84	2.76	2.62	

Beide Versuche stimmen gut überein.

Versuch 6.  $T = 182^{\circ}$ ; Druck 1505 mm,  $S = 148.8$  mg.

$z = 0$	30	60	90	120	150	180	300	330
$v = 25.9$	27.0	27.55	28.3	29.1	29.9	30.7	33.35	33.95
$\Delta = 3.74$	3.59	3.53	3.42	3.33	3.24	3.16	2.91	2.86
$p = 0$	2.8	4.8	7.9	10.8	13.9	16.8	26.8	29.1

Versuch 7.  $T = 182^{\circ}$ ; Druck 994.3 mm;  $S = 148.8$ .

Der Apparat wurde nach dem vorigen Versuch abgekühlt und eine neue Reihe von Beobachtungen unter dem Druck 994.3 mm gemacht.

$z = 0$	30	60	90	120	150	180	210
$v = 39.2$	41.5	43.1	44.7	46.1	47.55	49.0	50.35
$\Delta = 3.74$	3.54	3.41	3.28	3.18	3.08	2.99	2.91
$p = 0$	4.24	8.2	12.4	16.0	19.8	23.4	26.8

Ich mache besonders darauf aufmerksam, dass man bei der Wiederholung der Versuche übereinstimmende Werthe erhält. In dieser Thatsache äussert sich der katalytische Charakter der Erscheinung: die Oberfläche des Glases wird nicht während des Versuchs verändert, sonst müsste man bei der Wiederholung desselben

unbedingt andere Resultate bekommen. Solche Schwankungen der Geschwindigkeit habe ich nur in der oben erwähnten Röhre A beobachtet, in welcher ich auch eine sehr grosse Geschwindigkeit der Zersetzung fand. Vielleicht lag der Grund dieser Schwankungen darin, dass bei sehr grosser Geschwindigkeit der Zersetzung die Bewegung des Dampfes schon einen grossen Einfluss auf den Gang der Zersetzung hat, indem dadurch der Stoffwechsel an den Wänden befördert wird. Stellt man die Resultate der obenangeführten Versuche zusammen, so erhält man in der folgenden Tabelle ein Bild der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit des Chloramyls von dem Druck bei der Siedetemperatur des Anilins.

Z	H = 1505.0		H = 994.3		H = 766.0		H = 368.2	
	p	p <sub>0</sub>	p	p <sub>0</sub>	p	p <sub>0</sub>	p	p <sub>0</sub>
30	2.78	—	4.2	—	6.6	—	8.18	—
60	4.84	2.06	8.2	4.0	13.2	6.6	13.9	5.72
90	7.9	3.04	12.4	4.2	19.4	6.2	19.8	5.9
120	10.8	2.9	16.0	3.6	24.2	5.8	25.5	5.7
150	13.9	3.1	19.8	3.8	29.0	4.8	30.4	4.9
180	16.9	3.0	23.4	3.6	33.2	4.3	34.7	4.3
210	—	—	26.8	3.4	—	—	38.7	4.0
240	—	—	—	—	—	—	42.1	3.4
270	—	—	—	—	—	—	—	—
300	26.8	—	—	—	—	—	47.5	—
330	29.1	2.3	—	—	—	—	—	—

Hier bedeuten: p die Quantität des am Ende des durch Z in Minuten bezeichneten Zeitraums zersetzten Amylchlorids; p<sub>0</sub> die Differenz des zwischen je zwei Beobachtungen zersetzten Amylchlorids; beide in Procenten ausgedrückt. Diese Tabelle legt eine merkwürdige Thatsache klar zu Tage: die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyls nimmt mit der Verdünnung seines Dampfes zu, um bei einem gewissen Grad der Verdünnung einen bestimmten vom Druck unabhängigen Werth zu erreichen. Erwägt man ferner, dass bei der Verdünnung des Dampfes in einer langen, cylindrischen Röhre die Oberfläche der Verdünnung ungefähr proportional wächst und dass in Folge dessen, obwohl die Anzahl der an die Oberflächeneinheit der Wand stossenden Moleküle mit der der Verdünnung sich vermindert, die Oberfläche in demselben Verhältnisse wächst, so erhält die obenangeführte Beziehung folgenden Ausdruck: bei einem gewissen Grad der

Verdünnung zersetzt die Oberflächeneinheit des Glases einen bestimmten von dem Druck unabhängigen Bruchtheil der an sie stossenden Moleküle des Chloramyl dampfes. Diese Thatsache lässt sich leicht durch die Grundeigenschaften der Dämpfe erklären, welche sich bei der genügenden Verdünnung dem idealen Gaszustande nähern und folglich als ein Aggregat sich von einander unabhängig bewegender Particeln angesehen werden dürfen. Hat die Verdünnung des Chloramyl dampfes diesen Grad erreicht, so zersetzt in der Zeiteinheit die Oberflächeneinheit der Wand eine dem Druck proportionale Zahl der Moleküle, da dabei aber die ganze Oberfläche des Gefässes dem Druck proportional abnimmt, so bleibt die ganze in der Zeiteinheit zersetzte Menge von Chloramylmolekülen von dem Druck unabhängig.

### III. Zersetzung einiger anderen Verbindungen und Schlussbemerkungen.

Nimmt man als bewiesen an, dass die Zersetzung der von mir untersuchten Verbindungen im Gaszustande durch die Contactwirkung der Wände verursacht wird, so müssen unsere Kenntnisse über die Zersetzung vieler Substanzen durch die Wärme im Gaszustande einer neuen Revision unterworfen werden. Eine umfassende Untersuchung ist von mir in dieser Richtung schon begonnen. Würde es im allgemeinen gelingen, zu beweisen, dass ein Stoff im Gaszustande bei einer genügend hohen Temperatur einer Contactwirkung der Wände in dem Maasse unterliegt, dass er dadurch eine Zersetzung erleidet, welche durch die Wärme allein bei dieser Temperatur garnicht bewirkt wird, so hätte man es mit einer interessanten Aufgabe zu thun, diese Wirkung bei verschiedenen Klassen von Verbindungen zu untersuchen. Obwohl die Erscheinungen dieser Art sehr wenig bekannt sind, so erscheint doch die Annahme ihrer Allgemeinheit nicht befremdend. Die Thatsache, dass durch die Oberfläche der festen Körper die Gase selbst bei einer hohen Temperatur verdichtet werden, ist allgemein anerkannt. Diese Verdichtung wird dadurch bewirkt, dass die an die feste Wand anstossenden Moleküle in ihrer Bewegung gehemmt oder selbst festgehalten werden. Es fragt sich nun, ob es nicht möglich sei, dass in diesem Falle die Energie der Bewegung der Moleküle in die innere Arbeit der Zersetzung auf die Art übergehe, wie es z. B. bei dem Anprallen einer Bleikugel an eine feste Wand geschieht. Die vorläufigen Versuche, welche ich bis jetzt angestellt habe, zeigen in der That, dass man bei dem Studium der Zersetzung im Gaszustande oft mit denselben Contactwirkungen zu thun hat, welche in dieser Abhandlung besprochen wurden. Ich führe einige Beispiele dafür an.

Hr. Aronstein hat auf Grund zahlreicher Dampfdichtebestimmungen folgende zwei Reihen von Zahlen für Dissociationsspannung des Propylbromids und Isopropylbromids mitgetheilt <sup>1)</sup>:

	113°	138°	180°	210°	262°
Isopropylbromid	p = 5.4	7.8	15.1	21.0	56.0 pCt.
Propylbromid	p = —	—	2.9	10.4	31.9 «

Meine Versuche, welche ich in einem Apparat aus schwer schmelzbarem Glase nach dem Luftverdrängungsverfahren anstellte, ergaben ganz andere Resultate.

Versuch XCVIII. Isopropylbromid bei 210°.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 71.6 mg; B<sub>0</sub> = 757.5; t = 21.5°.

$$\begin{aligned} z &= 5 & 10 \\ v &= 14.0 & 14.0 \\ \mathcal{A} &= 4.28 & 4.28. \end{aligned}$$

Theorie für C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br

$$\mathcal{A}_t = 4.26.$$

Versuch XCVII. Propylbromid bei 210°.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 69.6 mg; t = 21.0°; B<sub>0</sub> = 757.5.

$$\begin{aligned} z &= 5 & 10 \\ v &= 13.5 & 13.50 \\ \mathcal{A} &= 4.29 & 4.29 \end{aligned}$$

Versuch CII. Isopropylbromid bei 250°.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 68.5 mg; B<sub>0</sub> = 757.2; t = 21.5°.

$$\begin{aligned} z &= 5 & 10 \\ v &= 13.6 & 13.6 \\ \mathcal{A} &= 4.22 & 4.22 \end{aligned}$$

Versuch XCV. Propylbromid bei 280°.

Apparat mit Stickstoff gefüllt. S = 79.1 mg; B<sub>0</sub> = 757.2; t = 21.0°.

$$\begin{aligned} z &= 5 & 10 & 15 \\ v &= 18.5 & 21.3 & 22.9 \\ \mathcal{A} &= 3.58 & 3.11 & 2.89 \\ p &= — & — & 47.3 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Rec. de trav. chim. de P. B. I, 134.

Beide Verbindungen zeigen keine Zersetzung bei 210°; bei 250° zersetzt sich das normale Propylbromid, nicht aber das Isopropylbromid. Diese Thatsache stimmt übrigens besser mit der Thatsache überein, dass das normale Propylbromid sich in die Isoverbindung verwandelt. Nimmt man aber Asbest als Unterlage, so bekommt man Resultate, welche mit denjenigen von Hrn. Aronstein übereinstimmen.

Versuch CXVI im Anilindampf. Propylbromid.

S = 93.1 mg; B<sub>0</sub> = 743.5; t = 20.5°. Asbest als Unterlage.

z = 5	10
v = 18.45	18.45
A = 4.29	4.29

Versuch CXVII. Isopropylbromid im Anilindampf.

S = 79.0 mg; B<sub>0</sub> = 744; t = 20.5°. Asbest als Unterlage.

z = 5	10	15
v = 17.1	17.5	17.7
A = —	—	3.79
p = —	—	12.4

Das Isopropylbromid unterliegt also leichter der Contactwirkung von Asbest, als das normale Propylbromid. Erinnet man sich an die Beobachtungen über die Rolle des Druckes bei der Contactwirkung, so wird diese Thatsache durch die niedrigere Siedetemperatur des Isopropylbromids erklärt, da die Erniedrigung der Siedetemperatur einer Verdünnung des Dampfes entspricht, welche bei dem Chloramyl die Contactwirkung begünstigt.

Bei dem tertiären Chlorbutyl fand ich ganz analoge Verhältnisse, wie bei dem tertiären Chloramyl. Ich fand bei 183°: 1) ohne Asbest A = 3.18 (z = 15), 2) mit Asbest A = 2.39 (z = 15); bei 250°: 1) ohne Unterlage im Gefässe aus schwer schmelzbarem Glase A = 2.94 (z = 10); 2) ohne Unterlage im Gefässe aus leicht schmelzbarem Glase A = 2.29 (z = 15); 3) mit Asbest A = 1.94 (z = 5); bei 310°: 1) im Gefässe aus schwer schmelzbarem Glase A = 2.7 (z = 5); 2) im Platingefässe (mit Schwefelsäure gereinigt) A = 1.77 (z = 5). Theorie für C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl: A<sub>t</sub> = 3.203.

Ich untersuchte auch Ameisensäure, als Beispiel für einer anderen Classe angehörende Verbindungen und fand, dass ihre Zersetzung bei 250° bedeutend durch Glaspulver beschleunigt wird. In 15 Minuten zersetzten sich bei 250° ohne Glaspulver 6.7 pCt. (A = 1.49), mit Glaspulver — 31.4 pCt. (A = 1.21).

Meine Versuche beziehen sich auf den Einfluss der Contactwirkung bei der Zersetzung der gasförmigen Stoffe im Gaszustande. Was

nun die Contactwirkungen bei der Verbindung anbetrifft, so brauche ich nur an die ausgezeichneten Untersuchungen von Dulong und Thenard <sup>1)</sup> und von Faraday <sup>2)</sup> zu erinnern, welche schon vor mehr als einem halben Jahrhundert publicirt sind und welche z. B. zeigen, dass die Umwandlung des explosiven Gemisches (Wasserstoff und Sauerstoff) in Wasser bei der Berührung mit einer grossen Anzahl von festen Körper schon unter 360° geschieht <sup>3)</sup> und vollkommen von der Natur der Oberfläche dieser Körper abhängt.

Die Contactwirkungen bei den Gasen scheinen demnach eine ganze Classe der Erscheinungen darzustellen, welche eines näheren Studiums im hohen Grade werth sind und welche man jedenfalls sehr beachten muss, wenn man die chemischen Umsetzungen im Gaszustande studiren will.

---

Nachtrag. Während diese Abhandlung geschrieben wurde, ist ein Aufsatz von Hrn. V. Meyer und G. Pond (diese Berichte XVIII, 1623) erschienen, in welchem sie berichten, dass es ihnen nicht gelungen ist, bei Wiederholung der von Prof. Menschutkin und mir publicirten (l. c.) Versuche dieselben Resultate zu erhalten. Ich freue mich sehr, dass das Interesse der Herren Meyer und Pond an dem Gegenstande, mit welchem ich jetzt beschäftigt bin, so gross war, dass sie, ohne die Veröffentlichung der in dem ersten Aufsatz versprochenen Untersuchungen abzuwarten, ihre eigenen Versuche anstellten, ich glaube jedoch, dass gerade dieser Umstand an dem Misslingen ihrer Versuche Schuld war. Es wäre sehr schwer, ohne die von ihnen untersuchten Stoffe in die Hände zu bekommen, die Abweichung ihrer Resultate von den unserigen zu erklären. Jedenfalls liegt der Grund entweder in den Eigenschaften des von ihnen benutzten Asbestes oder in nicht vollkommener Reinheit der von ihnen untersuchten Substanzen. Ich habe absichtlich bei meinen späteren Untersuchungen Asbest bei Seite gelassen, da er seiner Herkunft nach nicht frei von Beimischungen sein und keine constanten Eigenschaften besitzen kann. Auch sind die Bedingungen der Versuche der Herren Meyer und Pond, bei welchen die Apparate mit feuchter Luft gefüllt waren, für die Contactwirkung ungünstig. Obwohl unsere ersten Versuche auf dieselbe Art ausgeführt wurden, habe ich doch bei meinen späteren Untersuchungen an dieser

---

<sup>1)</sup> Dulong et Thenard, Ann. de chim. et de phys. 2. Série, t. XXII, p. 444 et t. XXIV, p. 380.

<sup>2)</sup> Faraday, l. c.

<sup>3)</sup> Nach den neuesten Beobachtungen entzündet sich das explosive Gemisch bei 530—570. Bull. de la soc. chim. t. XXXIX, p. 2.

Bedingung nicht festgehalten, da der Grad der Feuchtigkeit nicht constant bleibt. Ich habe mich später in der That überzeugt, dass die Anwesenheit der Feuchtigkeit die Contactwirkungen bei den von mir untersuchten Estern stören kann.

St. Petersburg,  $\frac{30. \text{ Juli}}{11. \text{ August}}$  1885. Universitätslaboratorium.

#### 545. Hugo Schiff: Ein Gasdruckregulator ohne Metalltheile.

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wer beständig mit denselben Apparaten und mit denselben Lampen arbeitet, der lernt sehr bald die Flamme derart reguliren und näher oder entfernter stellen, dass er ohne Mühe bestimmte Temperaturen ziemlich genau erreicht und längere Zeit erhält, sobald nur der Gasdruck der gleiche bleibt. In solchen Fällen, die wohl den meisten in der gewöhnlichen Praxis vorkommenden entsprechen, reducirt sich die Temperaturregulirung auf eine Regulirung des Gasdrucks.

Wenn wir von den weniger genauen Apparaten absehen, in welchen der Gasdruck auf eine elastische Membran oder auf eine dünne Metallplatte wirkt, dann beruhen die genaueren Druckregulatoren auf dem Princip der in einer Flüssigkeit (Wasser oder Quecksilber) schwimmenden Glocke. In den meisten Fällen theilt diese letztere ihre Bewegung einem ober- oder unterständigen Conus mit, welcher seinerseits die Gasdurchtrittsöffnung vergrößert oder verkleinert. Nach diesem Princip hat Samuel Clegg<sup>1)</sup>, der Ingenieur der ersten Londoner Fabrik für öffentliche Gasbeleuchtung, gegen 1815, gleichzeitig mit der ersten Gasuhr, auch den ersten Druckregulator construirt; es ist derselbe späterhin in mannigfachen Modificationen verwerthet und verbessert worden, aber auch heute ist das Clegg'sche Princip noch das in den meisten Fällen angewandte.

In anderen Gasdruckregulatoren, z. B. in den von Matley und von Nicolle construirten, ist die Schwimglocke mit einem Hebel verbunden, dessen kürzerer Arm eine Oeffnung mehr oder weniger

<sup>1)</sup> Further account of Mr. Sam. Clegg's improvements of the apparatus used in gas illumination. Quart. Journ. of Sc. and arts 1817, II, 132.