

232. J. Strohecker: Erwiderung.

(Eingegangen am 3. April.)

No. 4, 1886, Seite 133 dieser Zeitschrift enthält über meine Analysen der Cerrithone von Hainstadt bei Seligenstadt (Journal für prakt. Chemie (2.) 33, S. 132—140) ein zweifelndes Referat.

Ich kann jedoch nur versichern, dass ich mich erst nach sorgfältigster Untersuchung zur Veröffentlichung meiner Resultate entschlossen habe, welche Erfahrung und nichts anderes als Erfahrung sind. Auch habe ich nicht gewagt, den Angaben der früheren Autoren zu widersprechen, obgleich diese, wie ich jetzt durch fortgesetzte Untersuchung überzeugt bin, mancher Abänderung bedürfen.

233. Lothar Meyer: Ueber die Verbrennung von Kohlenoxyd.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. April.)

Vor einigen Jahren hat Hr. K. Bötsch¹⁾ auf meine Veranlassung die damals nur durch eine vorläufige Mittheilung bekannt gewordene Angabe des Hrn. H. B. Dixon, dass trockenes Kohlenoxyd mit Sauerstoff nicht verbrenne, geprüft und nicht bestätigt gefunden. Diesen Widerspruch erklärt Hr. Dixon in seiner jetzt erschienenen ausführlichen Abhandlung²⁾ daraus, dass Hr. Bötsch die Gase wohl nicht lange genug mit dem Phosphorsäureanhydrid in Berührung gelassen habe³⁾.

Da ich diese im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche nicht in allen Einzelheiten selbst mit angesehen hatte, musste ich mein Urtheil zurückhalten, bis mir die Dixon'sche ausführliche Arbeit zugänglich wurde. Nachdem dies vor Kurzem geschehen, habe ich Hrn. Wilh. Stahl aus Altenau veranlasst, einige der Dixon'schen Versuche zu wiederholen. Nachdem ich dabei erfahren, mit welch'

¹⁾ Ann. Chem. 1881, 210, 213.²⁾ Lond. Phil. Trans. f. 1884, 617.³⁾ a. a. O. 633.

ausserordentlicher Sorgfalt das Trocknen zu geschehen hat, damit die von Dixon entdeckten Erscheinungen beobachtet werden können, glaube ich auch, dass die von Bötsch untersuchten Gase noch eine Spur Feuchtigkeit werden enthalten haben, welche zwar die Genauigkeit der Messungen nicht mehr merklich beeinflusste, die Entzündlichkeit des Kohlenoxydes jedoch noch bedeutend erhöhte.

Zugleich aber muss ich darauf aufmerksam machen, dass der Dixon'sche Satz in der Form, in welcher er ursprünglich ausgesprochen wurde, nicht richtig ist. Trockenes Kohlenoxyd ist nicht unentzündlich, sondern nur sehr schwer entzündlich.

Hr. W. Stahl bereitete Kohlenoxyd aus reiner Ameisensäure Magnesia und reiner Schwefelsäure. Das Gas wurde durch Kali und reine concentrirte Schwefelsäure gewaschen und über Quecksilber aufgefangen, auf dem sich Phosphorsäureanhydrid befand. Es wurde feucht analysirt.

	V	P	t	Vol. b. 0 ^o u. 1 m	
Anfangsvol.	109.00	0.55242 m	4.2 ^o	59.30	O ₂ = 83.20 C = 29.46 K = 59.01
+ O ₂ . . .	206.44	0.55475	4.8 ^o	112.50	
N. d. Expl.	203.36	0.41660	5.5 ^o	83.04	
— CO ₂ . . .	147.80	0.16613	6.0 ^o	24.03	

Aus der Contraction C = 29.46 berechnet sich das Kohlenoxyd zu 58.92 Vol.; aus der Kohlensäure K = 59.01 übereinstimmend damit zu 59.01 Vol. Dass das Anfangsvolumen um 0.3 Vol. grösser war, wird daher rühren, dass mit dem Phosphorsäureanhydrid eine Spur Luft eingeführt worden war. Das Kohlenoxyd ist hiernach vollkommen rein und kann namentlich keinen Wasserstoff enthalten haben, weil sonst die Contraction grösser als das halbe Volumen der Kohlensäure geworden wäre.

Dieses Kohlenoxyd wurde nun trocken in dem von K. Seubert und mir beschriebenen Apparate zur Gasanalyse¹⁾, und zwar in der vereinfachten Form (Fig. 3 u. S. 114 a. a. O.) desselben auf seine Brennbarkeit untersucht.

Durch den vollkommen von Quecksilber entleerten Apparat wurde mehrere Tage lang ein Strom trockener Luft gezogen, derselbe dann mit destillirtem, in der Wärme getrocknetem Quecksilber gefüllt.

Das Eudiometer wurde mehrere Stunden bei 200—250^o in einem nach dem Princip meiner Luftbäder²⁾ construirten, zu präparativen

¹⁾ Ann. Chem. 1884, 226, 89 u. 114.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1087.

Arbeiten in erhitzten Glasröhren dienenden Ofen¹⁾ getrocknet, während mittelst der Wasserluftpumpe ein ganz schwacher Strom trockener Luft durch das fast evacuirte Rohr gezogen wurde. Nachdem das Eudiometer in diesem Strome erkaltet war, wurde durch die zum Durchleiten desselben benutzten Röhren reines trockenes Quecksilber eingelassen und das ganz gefüllte Eudiometer in der Wanne aufgestellt und mit den über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrten Gasen beschickt.

Versuch I.

	V	P	t	Vol. b. 0° u. 1 m	
CO . . .	130.18	0.15382 m	6.7°	19.54	O ₂ = 14.55
+ O ₂ . .	172.91	0.20159	6.1°	34.09	

Um die Gase nochmals zu trocknen, wurde Phosphorsäureanhydrid in einer etwa 5 mm weiten, beiderseits offenen Glasröhre mittelst eines in dieselbe genau passenden, gerade abgeschliffenen Glasstabes zu kleinen Cylindern gepresst, die hinreichende Festigkeit besitzen, dass man sie durch das Quecksilber in das Eudiometer einführen kann. Ein solches, etwa erbsengrosses Cylinderchen wurde mittelst eines Nickeldrahtes eingeführt und nach 24 Stunden wieder herausgezogen. An demselben blieb aber etwas von dem Gase haften, so dass dessen Volum sich etwas verkleinerte:

V	P	t	Vol.	CO
175.89	0.19466 m	7.3°	33.34	19.11
Differenz 0.75				0.43

Dies so bereitete Gemisch war durch die Funken der gewöhnlich benutzen Inductionsapparate nicht zu entzünden. Als jedoch durch die primäre Rolle eines Stöhrer'schen Inductionsapparates mittlerer Grösse²⁾ der Strom von vier grossen Chromsäureelementen, wie sie mein verstorbener College V. Bruns in die chirurgische Galvano-kaustik eingeführt hat³⁾, geleitet wurde, entzündete der Inductionsfunke das Gemisch bei einem Drucke von 443 mm.

¹⁾ Beschrieben und abgebildet auf S. 14 im Preisverzeichniss von Edmund Bühler, Mechaniker in Tübingen.

²⁾ Inductionsrolle 27 cm lang bei 12 cm äusserem Durchmesser.

³⁾ Von Universitätsmechaniker E. Albrecht hier gefertigt; Zinkoberfläche jedes Elementes gegen 1000 qcm, Kohlenoberfläche etwa 1500 qcm.

	V	P	t	Vol.	C
N. d. Expl.	156.99	0.15679	7.7°	23.94	9.40

Verbranntes Kohlenoxyd demnach: $2C = 18.80$ statt: 19.11.

Versuch 2. Es wurde im zweiten Versuche ebenso verfahren, nur dass, um den Verlust von Gas zu vermeiden, ein Phosphorsäurestängelchen im Quecksilber unter der Eudiometeröffnung aus dem Röhrchen herausgedrückt wurde, so dass es im Eudiometer emporstieg. Da es die Messung nicht hinderte, konnte es während der ganzen Operation im Eudiometer belassen werden; es blieb 24 Stunden im Eudiometer ohne sein Aussehen nur im mindesten zu verändern. Seine Einführung war daher vielleicht ganz überflüssig; aber wir haben keine Vorsicht versäumen wollen.

	V	P	t	Vol.	
CO	135.18	0.16073 m	8.00	21.11	O ₂ = 13.44
+ O ₂	182.47	0.19530	9.0	34.55	
+ P ₂ O ₅ n. 24 St. . .	184.37	0.19029	6.5	34.26	C ₁ = 5.73 C ₂ = 4.81
N. d. Expl. b. 0.275 m	169.72	0.17268	7.4	28.53	
N. d. Verbr. b. 0.427 m	151.52	0.16042	6.7	23.72	

$$C_1 + C_2 = C = 10.54$$

$$\text{CO verbrannt: } 11.46 + 9.62 = 21.08$$

Die erste bei einem Drucke von 0.275 m durch den Funken des erwähnten Apparates bewirkte Explosion war unvollständig, indem nur etwas mehr als die Hälfte des Kohlenoxydes verbrannte. Nachdem der Druck bis auf 0.427 m verstärkt worden, brachte andauerndes Durchschlagen der Funken die allmähliche, aber vollständige Verbrennung des rückständigen Gases zu Stande.

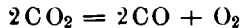
Versuch 3. Verfahren wie im vorigen Versuche, nur dass das Phosphorsäureanhydrid sechs Tage mit dem Gasgemische in Berührung gelassen und darauf die Verbrennung durch etwa zwei Minuten lang unterhaltenes Durchschlagen des Funkens bei einem Drucke von 0.156 m bewirkt wurde.

	V	P	t	Vol.	
CO	102.92	0.11212	4.3°	11.36	O ₂ = 9.49
+ O ₂	139.20	0.15182	3.7	20.85	
+ P ₂ O ₅	140.87	0.15558	4.7	21.54	C = 5.66
N. d. Verbr.	123.42	0.13128	5.5	15.88	

$$\text{CO verbrannt: } 2C = 11.32$$

Es ist also auch nach sechstägigem Stehen der schon vorher getrockneten Gase über Phosphorsäureanhydrid das Gemisch noch vollständig verbrannt.

Das Ergebniss dieser Versuche steht im Einklange mit den neuerdings von Herrn Dixon veröffentlichten Beobachtungen¹⁾, nach welchen nicht nur eine Reihe von Funken, sondern auch ein in dem Gemische von Sauerstoff und Kohlenoxyd durch den Strom zum Glühen erhitzter Platindrath die Bildung von Kohlensäure bewirkt. Wenn ich recht verstehe, hat aber Herr Dixon nur auf letzterem Wege eine vollständige Verbrennung erzielt, und zwar weil, wie er selbst hervorhebt, gleichzeitig der umgekehrte Process, die Reduction der Kohlensäure:



stattfindet. Welcher von beiden Vorgängen, Oxydation und Reduction, überwiegt, hängt nach Dixon's Beobachtung von der Natur des Funkens ab. Je schwächer dieser ist, desto mehr gewinnt die Reduction die Oberhand. Darum bewirkte nur der sehr kräftige in Stahl's Analysen benutzte Funke die vollständige Oxydation, ebenso wie der sehr hell glühende Platindrath in Dixon's Versuch.

Durch diese verschiedenen Untersuchungen ist jetzt der anfangs etwas räthselhafte Vorgang vollkommen aufgeklärt. Da aber die Erkenntniss stückweise gewonnen wurde, scheint es mir nicht überflüssig, dieselbe hier kurz zusammenzufassen.

Das Kohlenoxyd ist im Stande, sich mit Sauerstoff zu verbinden, jedoch nur bei einer sehr hohen Temperatur, die ihrerseits nur durch einen sehr kräftigen Funken erzeugt wird. Die durch denselben bewirkte Entzündung kann sich aber nur schwierig weiter verbreiten, da schon ein geringer Wärmeverlust die Abkühlung unter die Entzündungstemperatur bewirkt, so dass die Verbrennung aufhört, wenn nicht von neuem Wärme zugeführt wird. Je verdünnter aber das Gasgemisch ist, desto grösser ist relativ der Verlust an Wärme, und desto weniger wird die vom Funken zuerst entzündete Menge im Stande sein, die benachbarten Schichten bis zu ihrer Entzündungstemperatur zu erhitzen. Daher die Nothwendigkeit eines sehr starken Funkens und einer nicht zu geringen Dichte des Gases als Bedingung einer fast augenblicklichen Entzündung der ganzen Masse, also einer Explosion. Schon bei einem noch unterhalb der Entzündungstemperatur des Kohlenoxydes liegenden Wärmegrade erleidet umgekehrt die Kohlensäure eine Reduction zu Kohlenoxyd und Sauerstoff. Innerhalb eines gewissen Intervalles finden Oxydation und

¹⁾ Abstracts of the proceedings of the Chemical Society, Session 1884 a 1885, p. 83.

Reduction neben einander statt, so dass keiner von beiden Processen vollständig die Oberhand gewinnt.

Da sowohl die Entzündung des Wasserstoff-Knallgases wie die Reduction des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd bei sehr viel niedrigerer Temperatur erfolgen als die Entzündung des Kohlenoxyd-Sauerstoff-Knallgases, so verbrennt, wie Dixon ausführlich gezeigt hat, feuchtes oder mit Wasserstoff gemischtes Kohlenoxyd sehr viel leichter als reines. Die Entzündung kann sich in jenem besser als in diesem verbreiten, weil die Temperatur bedeutend weiter fallen darf, bevor sie unter die Entzündungstemperatur des Wasserstoffes hinab geht, die Verbrennung des letzteren aber stets wieder eine bedeutende Wärme entwickelt.

Bekanntlich erlischt eine aus einer Oeffnung brennende Kohlenoxydflamme sehr leicht, wenn die Ausströmungsgeschwindigkeit eine gewisse, gar nicht bedeutende Grösse erreicht. Die Flamme entfernt sich von der Oeffnung, sobald die Geschwindigkeit der Ausströmung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung um ein wenig übertrifft. Da mit der Entfernung von der Oeffnung und der Verbreiterung der Flamme die Strömung sich verlangsamt, so kann man bekanntlich die Flamme durch passende Regulirung der Ausströmung mehrere Centimeter entfernt von der Oeffnung schwebend erhalten. Eine geringe Verlangsamung des Stromes macht die Flamme wieder bis auf die Oeffnung herabsinken. Da nun Dixon¹⁾ gezeigt hat, dass im Kohlenoxydknallgase die Entzündung sich um so schneller verbreitet, je mehr Wasserdampf es enthält, so erklärt sich auch sehr einfach der kürzlich von M. Traube²⁾ beschriebene hübsche Versuch, dass eine in feuchter Luft gut brennende Kohlenoxydflamme erlischt, wenn man sie in einen Kolben voll trockenen Sauerstoffes oder trockener Luft einführt. Die für feuchte Luft noch passende Ausströmungsgeschwindigkeit ist für trockene zu gross, d. h. grösser als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, und lässt daher die Flamme erlöschen. Der Versuch wird am besten gelingen, wenn man dem Gase die möglichst grosse, in feuchter Luft gerade noch zulässige Geschwindigkeit giebt.

Einen dem des Wasserstoffes und des Wasserdampfes gerade entgegengesetzten Einfluss übt, wie G. Schlegel³⁾ in einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit gezeigt hat, das Chlor aus, indem es die Verbrennung des Kohlenoxydes vermindert. Kohlenoxyd-Knallgas, mit Chlor gemischt, liess sich durch den Funken nicht entzünden und eine in Sauerstoff brennende Kohlenoxydflamme erlosch,

¹⁾ Lond. Phil. Trans. f. 1884, p. 640.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1890.

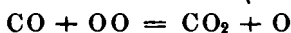
³⁾ Ann. Chem. 1884, 226, 157.

sobald irgend erhebliche Mengen Chlor zugeleitet wurden. Worauf diese merkwürdige Wirkung beruht, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Möglicherweise waren in den allerdings getrockneten Gasen doch noch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden, die die Entzündungstemperatur herabdrückten. Da aber, wie Bötsch¹⁾ und Schlegel²⁾ gezeigt haben, der Wasserstoff sich nicht mit Sauerstoff verbindet, so lange er statt desselben Chlor haben kann, so muss die fördernde Wirkung der Feuchtigkeit bald aufhören, da sich aus dem reducirten Wasserstoff sofort Salzsäure bilden wird. Zu beachten ist aber auch, dass, wie ebenfalls Schlegel beobachtete, durch Chlor das Durchschlagen des Funkens sehr erschwert und dieser erheblich geschwächt wird. Eine Bildung von Phosgen findet nur in untergeordnetem Maasse statt.

Eine beachtenswerthe, für die Thermochemie wichtige Folgerung aus der von Dixon gemachten Entdeckung scheint mir die zu sein, dass zur Dissociation der Sauerstoffmolekel, O_2 , eine viel stärkere Erhitzung erforderlich ist als zur Dissociation der Molekel des Wassers, H_2O . Denn der Umsatz:



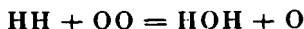
erfolgt bei einer niedrigeren Temperatur als der analoge:



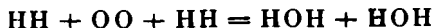
oder wohl besser:



Man könnte geneigt sein, dies zu Gunsten des schon vor Jahren von N. Beketoff³⁾ aufgestellten Satzes anzuführen, dass die Stabilität einer Verbindung um so grösser, je weniger verschieden die Atomgewichte ihrer Bestandtheile seien. Freilich hat Beketoff diesen Satz nur für chemisch sehr verschiedene, nicht für einander ähnliche oder gleiche Atome aufgestellt. Die so schwierig zu bewirkende Dissociation der Molekeln gasförmiger Elemente scheint ihm auch für diese Geltung zu gewähren. Andererseits ist zu beachten, dass auch der Umsatz:



oder



bei niedrigerer Temperatur erfolgt als die unmittelbare Oxydation des Kohlenoxydes, obschon auch für ihn die Zerlegung der Sauerstoffmolekel erforderlich ist.

¹⁾ A. a. O. 234.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Will, Jahresbericht für 1865, 12.

Für die Anhänger des sogenannten »Grundsatzes der maximalen Arbeit« liegen hier recht unbequeme Thatsachen vor; denn für den gasförmigen Zustand haben wir nach Julius Thomsen:

$$\frac{1}{2}(2\text{CO} : \text{O}_2) = (\text{CO}, \text{O}) - \frac{1}{2}(\text{O}, \text{O}) = 67960 \text{ Cal.},$$

$$\frac{1}{2}(2\text{H}_2 : \text{O}_2) = (\text{H}, \text{O}, \text{H}) - \frac{1}{2}(\text{O}, \text{O}) - (\text{H}, \text{H}) = 57640 \text{ Cal.},$$

$$(\text{CO} : \text{H}_2\text{O}) = (\text{CO}, \text{O}) - (\text{H}, \text{O}, \text{H}) + (\text{H}, \text{H}) = 10320 \text{ Cal.},$$

also der am schwierigsten zu erzeugende Umsatz liefert die grösste Wärmemenge. Der chemische Umsatz ist ein wesentlich kinetischer Vorgang, dessen Wesen nur theilweise und einseitig in der begleitenden Wärmewirkung sich abspiegelt.

Tübingen, 24. April 1886.

234. W. Hammerschlag: Ueber einige Chlor- und Bromderivate des Anthracens.

(Eingegangen am 27. April.)

Folgende kleine Arbeit sandte ich im Januar 1880 für die Berichte ein, musste dieselbe aber zurückziehen, da die damalige Direction der Höchster Farbwerke, in deren Diensten ich mich befand, es für weise hielt, wissenschaftliche Publicationen ihrer Chemiker überhaupt principiell zu verbieten.

Ich führte diese Arbeit damals aus im Anschluss an eine frühere¹⁾, in der Absicht, weiteren Aufschluss zu liefern über die Constitution des Anthracens und seiner Halogenderivate. Da meine Berufsstellung mir die Fortsetzung der Arbeit nicht mehr gestattet, so gebe ich das gesammelte Material wie es ist, da ich dasselbe doch nicht ganz verloren gehen lassen will.

Dichloranthracentetrabromid.

Die Angaben von Schwarzer²⁾ fand ich bestätigt, jedoch zeigte mein sehr sorgfältig gereinigtes Product den Schmelzpunkt 178°, während Schwarzer 166° angiebt. Zur Darstellung habe ich ganz reines Dichloranthracen vom Schmelzpunkt 209° angewandt. Das dar-

¹⁾ Diese Berichte X, 1213.

²⁾ Diese Berichte X, 377.