

Ueber die Dissociationserscheinungen, die in verdünnter Lösung vor sich gehen, werden wir demnächst in einer ferneren Mittheilung berichten.

Bei der Malein- und Fumarsäure wurden beim Arbeiten in wässriger Lösung die folgenden Zahlen erhalten:

Fumarsäure.		
Concentration der Lösung	Erniedrigungs-coëfficient	Moleculare Erniedrigung für die Formel $C_4H_4O_4$
0.6122	0.1470	17.05
Maleinsäure.		
1.243	0.2252	26.12

Es liegt somit kein Zweifel mehr vor, dass Malein- und Fumarsäure isomere und nicht polymere Verbindungen sind. Die zu hohe moleculare Depression bei der Ersteren würde auch in diesem Falle auf eine Spaltung in Wasser und Maleinsäureanhydrid hindeuten, und es ist längst bekannt, dass von diesen zwei Säuren nur die Maleinsäure mit Leichtigkeit Wasser abspaltet.

Aus unseren zahlreichen Beobachtungen über verschiedene Zuckerarten mögen hier nur diejenigen, welche sich auf Dulcit und Sorbin beziehen, Erwähnung finden. Darüber lagen keine Beobachtungen vor; in wässriger Lösung erhält man für Dulcit Zahlen, welche die einfache Formel $C_6H_{14}O_6$ erfordern. Mannit und Dulcit sind daher geometrisch isomer, da für die erstere Verbindung Raoult die Moleculargrösse ermittelt hat. Sorbin ist mit Glucose isomer, denn es hat die einfache Formel $C_6H_{12}O_6$.

401. H. Drehschmidt: Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Vor einiger Zeit hatte ich mitgetheilt¹⁾, dass salzsaure oder ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, welche bereits Kohlenoxyd enthält, in Berührung mit nicht chemisch absorbirbaren Gasen an diese leicht Kohlenoxyd abgibt, und dass daher bei Verwendung solcher Lösungen zur Bestimmung von Kohlenoxyd dieses nicht vollständig absorbirt wird, oder sogar, wenn wenig Kohlenoxyd vorhanden ist, statt der erwarteten Verminderung des Gasvolumens eine Ver-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2752.

grösserung desselben eintritt, hervorgerufen durch die Abgabe von Kohlenoxyd. Hempel¹⁾ bestreitet dies, »da es von Haus aus sehr wenig wahrscheinlich ist, dass eine Lösung, welche die Fähigkeit besitzt, pro Cubikcentimeter 4 ccm Kohlenoxyd mit Leichtigkeit aufzunehmen, nach Absorption von etwa nur 1 ccm Gas dasselbe später an anderweit damit zusammengebrachte Gase abgeben sollte.« Ein solcher von Hempel für unwahrscheinlich gehaltener Vorgang steht nicht vereinzelt da. Hämoglobin²⁾ bildet z. B. mit Sauerstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd krystallisirbare Verbindungen, und die Lösungen dieser Verbindungen können durch Einleiten indifferenten Gase (Wasserstoff) zerlegt werden.

Hempel findet die Erklärung für die von mir gefundene Vermehrung des Gasvolumens in dem Umstande, dass ich die Kupferchlorürlösung »erst mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff, dann Wasserstoff, dann wieder Kohlenoxyd und Stickstoff, endlich mit reinem Stickstoff in Berührung brachte«. Die Volumenvermehrung soll dann dadurch hervorgerufen sein, dass Stickstoff oder Wasserstoff mechanisch absorbiert und hierbei Wasserstoff oder Stickstoff wieder ausgetrieben wurde. Zahlenbelege für diese Behauptung sind nicht angegeben.

Ich habe nun das Verhalten von Wasserstoff und Stickstoff zu noch nicht gebrauchter, kein Kohlenoxyd enthaltender salzsaurer Kupferchlorürlösung geprüft, indem ich 210 ccm der Lösung in eine Hempel'sche Doppelpipette brachte und mit Wasserstoff und Stickstoff behandelte. Die Messung des Gasvolumens geschah in einer Bürette mit Quecksilberfüllung, welche mit einer Compensationsvorrichtung nach Petersson für Aenderungen der Temperatur und des Luftdruckes versehen war. Dieselbe war in Millimeter getheilt und fasste innerhalb des getheilten Raumes 92.673 ccm. Die Kupferchlorürlösung war unter einer Atmosphäre von Stickstoff aufbewahrt worden und daher wohl annähernd mit diesem Gase gesättigt.

Wurden 90.26 Theile Wasserstoff (der Inhalt der Bürette war gleich 100 Theilen gesetzt worden) $2\frac{1}{2}$ Minuten lang mit der Kupferchlorürlösung in der Pipette geschüttelt und in einer andern Pipette, welche über Quecksilber eine geringe Menge Kalilauge enthielt, die Dämpfe der Salzsäure entfernt, so betrug das Gasvolumen 89.71 Th. Es hatte also keine Vermehrung, sondern eine Verminderung des Volumens stattgefunden und zwar um 0.55 Th. Ein zweites und ein drittes Mal wurde eine gleiche Menge Wasserstoff ähnlich behandelt, und es trat eine abnehmende Volumenverminderung von 0.23 und

¹⁾ Diese Berichte XXI, 898.

²⁾ Beilstein, Handb. der organ. Chemie, 1. Aufl., 2088.

0.17 Th. ein. Es wurde darauf eine gleiche Menge Stickstoff in die Pipette geschickt. Dieselbe erfuhr eine Vermehrung von 0.17 Th.

Hiernach könnte bei meinen früheren Versuchen mit Kohlenoxyd enthaltender Lösung die Abgabe von Kohlenoxyd noch grösser gewesen sein, wie die Volumenvermehrung anzeigte, da gleichzeitig etwas Wasserstoff mechanisch absorbiert wurde. Eine Vermehrung des Volumens durch Abgabe von mechanisch absorbierten Gasen ist zwar möglich, aber verschwindend gegenüber derjenigen durch Kohlenoxyd. Ob die mechanisch absorbierbaren Gase unter besonders günstigen Bedingungen eine noch stärkere Wirkung äussern können, habe ich nicht näher untersucht, da es nur darauf ankam, in derselben Weise zu operiren wie früher, aber unter Ausschluss von Kohlenoxyd.

Hempel giebt an, dass man die Fehler, welche durch die mechanische Absorption entstehen, vermeiden könne, wenn man dasselbe Gas zweimal analysire, »die erste Analyse wird dann nicht ganz richtig, die zweite aber genau.« Er scheint übersehen zu haben, dass ich dieselbe Lösung, ohne weiter Kohlenoxyd und mechanisch absorbierbares Gas, in diesem Falle Stickstoff, zuzuführen, verschiedentlich zweimal hintereinander nur mit Wasserstoff in Berührung gebracht habe. Die Volumenvermehrung blieb aber trotzdem dieselbe. Diese hätte dann, da seiner eigenen Angabe gemäss die Wirkung der mechanisch absorbierbaren Gase ausgeschlossen war, nur durch Kohlenoxyd hervorgerufen sein können.

Hempel hat zur Begründung seiner Behauptungen einige Versuche gemacht, indem er Kohlenoxyd in einem Leuchtgase, aus dem Kohlensäure und schwere Kohlenwasserstoffe entfernt waren, unter verschiedenen Bedingungen bestimmt hat.

Es ergab sich:

- »1. Unter Anwendung von 10 ccm frisch bereiteter, ungesättigter salzsaurer Kupferchlorürlösung 9.4 pCt. Kohlenoxyd;
2. Bei Anwendung einer zur gleichen Absorption schon oft gebrauchten, aber noch wirksamen salzsauren Kupferchlorürlösung 8.3 pCt. Kohlenoxyd;
3. Bei Anwendung einer frisch bereiteten, ungebrauchten, aber mit dem von dem Kupferchlorür nicht absorbierbaren Gasrest, bestehend aus Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff, gesättigten Lösung 8.2 pCt. Kohlenoxyd.«

Er schliesst aus diesen Zahlen, dass die von mir beobachteten Unregelmässigkeiten nicht durch die Abgabe von Kohlenoxyd, sondern durch die Anwendung ungesättigter Lösungen hervorgerufen sind.

Dieser Schluss ist sehr voreilig und ausserdem irrthümlich. Hempel hätte zuerst einmal bei seinem dritten Versuche beweisen müssen, dass der nach seiner Methode erhaltene, durch Kupferchlorür

nicht absorbirbare Gasrest nur aus Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff bestand, und nicht auch, wie von mir behauptet wurde, Kohlenoxyd enthielt. Wenn er auch die bei dem zweiten Versuche angewandte Lösung schon häufiger benutzt hatte, so enthielt dieselbe doch pro Cubikcentimeter nur wenig Kohlenoxyd, da in den Hempel'schen Pipetten zur Absorption einer bestimmten Menge Gas sehr viel Reagens, ca. 200 ccm, gebraucht wird. Bei seinem dritten Versuche hat er eine geringe Menge Lösung, 10 ccm, mit dem vorher durch Kupferchlorür nicht absorbirten Gasrest geschüttelt, um eine Sättigung mit den mechanisch absorbirbaren Gasen zu erreichen. Dieser Gasrest enthält aber nach meiner Behauptung noch Kohlenoxyd — dass dies nicht der Fall sei, hat Hempel nicht bewiesen — und es konnten daher die 10 ccm Lösung pro Cubikcentimeter annähernd eben so viel Kohlenoxyd aufnehmen, wie die grosse Menge der oft gebrauchten Lösung, von welcher 10 ccm bei dem zweiten Versuche verwandt wurden, schon enthielt. Dass die Resultate des zweiten und dritten Versuches fast übereinstimmen, ist reiner Zufall. Hempel hätte sich leicht überzeugen können, ob seine Behauptungen richtig sind, wenn er den bei dem ersten Versuche erhaltenen Gasrest noch mehrere Male mit frischer, ungesättigter Lösung behandelt hätte. Es hätte dann fortlaufend eine Volumenabnahme eintreten müssen, welche annähernd der Differenz in den Resultaten zwischen seinem ersten und den beiden andern Versuchen gleich war, wenn nur die mechanische Absorption in Betracht kam. Ich habe nun den ersten Versuch von Hempel in der Weise wiederholt, dass ich Leuchtgas, aus welchem vorher Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff entfernt waren, 5 Mal hintereinander mit 10 ccm frischer, ungesättigter, salzsaurer Kupferchlorürlösung schüttelte. Das so behandelte Gasvolumen von 92.95 Th. erfuhr eine Abnahme von 8.35, 1.63, 0.41, 0.27 und 0.03 Th. Da in dem Leuchtgase nur wenig Stickstoff vorhanden ist und diese immer geringer werdende Abnahme auch durch die allmähliche mechanische Absorption des Stickstoffs bewirkt sein konnte, so wurden jetzt noch 10.53 Th. Stickstoff zu dem Gasrest hinzugefügt, also viel mehr, wie im Leuchtgase überhaupt vorkommt, und das Verfahren noch zweimal wiederholt. Die Abnahme betrug 0.22 und 0.21 Th. In Betreff des Wasserstoffs und Methans waren solche Rücksichten nicht zu nehmen, da sie im Leuchtgase in genügender Menge vorhanden sind, ca. 50 und 30 pCt.

Aus der geringer werdenden und schliesslich sehr kleinen Abnahme des Gasvolumens ist daher zu schliessen, dass diese in der Hauptsache nicht durch die mechanische Absorption von Gasen herbeigeführt ist, sondern durch die Absorption von Kohlenoxyd. Letzteres ist nur sehr schwierig vollständig zu entfernen, selbst durch frische Kupferchlorürlösung, wenn diese in geringer Menge angewandt wird.

Hempel irrt, wenn er glaubt, dass die bei seinen Versuchen gefundenen Werthe 8.3 und 8.2% richtig seien, selbst 9.4% ist noch zu wenig. Es wird zwar auch Gas mechanisch absorbiert, doch ist die Menge desselben bedeutend geringer als das nach zweimaligem Schütteln mit frischer Kupferchlorürlösung zurückbleibende Kohlenoxyd.

Ausser den eben erwähnten Versuchen, welche zur Charakterisirung der Beweise dienen sollten, welche Hempel für seine Behauptungen beibringt, habe ich noch einmal die früheren über die Abgabe von Kohlenoxyd wiederholt und zwar in einer Weise, welche von den Einwürfen Hempel's frei ist.

Da es nicht ganz leicht ist, Kohlenoxyd zu erhalten, welches vollkommen frei von Stickstoff ist, so wurde in die Doppelpipette, welche 210 ccm salzsaurer Kupferchlorürlösung enthielt, nach der Absorption von Kohlenoxyd nicht wie früher Wasserstoff, sondern reiner Stickstoff gebracht. Es konnte dann nicht Stickstoff durch Wasserstoff ausgetrieben werden und eine Volumvermehrung verursachen. Die Messungen des Gasvolumens geschahen in der früher erwähnten Bürette mit Quecksilberfüllung; die salzsauren Dämpfe wurden in einer Pipette mit Quecksilberfüllung durch wenig Kalilauge absorbiert; das zurückgemessene Gasvolumen wurde mit einer gemessenen, ausreichenden Quantität Luft und so viel elektrolytischem Knallgas gemischt, dass auf 100 Theile nicht brennbares Gas 30 bis 40 Theile brennbares Gas kamen, und das Ganze in einer Pipette mit Quecksilberfüllung explodirt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I. Nach Absorption von 93.06 Th. Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung wurde diese mit 90.26 Th. Stickstoff geschüttelt, das Gasvolum betrug nachher 90.85; also eine Vermehrung um 0.59.

II. 1) Nach fernerer Absorption von 92.58 Th. Kohlenoxyd erfahren 90.24 Th. Stickstoff eine Volumvermehrung von 1.44 Th. Nach der Explosion betrug die Contraction 0.82 und die Kohlensäure 1.65 Th. Beide Zahlen, welche genau auf Kohlenoxyd passen, sind etwas höher wie der Volumenvermehrung von 1.44 entspricht, weil in Folge geringer Absorption von Stickstoff durch Kupferchlorür die Abgabe von Kohlenoxyd kleiner erscheint, wie sie in Wirklichkeit ist.

2) Nach 24 Stunden wurden von Neuem 90.25 Th. Stickstoff in die Kupferchlorürpipette gebracht; die Volumzunahme betrug 1.56 Th. nach der Explosion war die Contraction 0.78, die Kohlensäure 1.56 Th.;

III. 1) Nach weiterer Absorption von 93.04 Th. Kohlenoxyd und nach Durchschütteln mit 90.28 Th. Stickstoff betrug das Gasvolumen 92.80 Th. Hiervon wurden 86.11 Th. mit voraussichtlich 2.34 Th. Kohlenoxyd in der erwähnten Weise der Explosion unterworfen und ergaben eine Contraction von 1.22 und eine Kohlensäuremenge von 2.48 Th.

2) Nach 24 Stunden wurde dieselbe Kupferchlorürlösung mit 90.28 Th. Stickstoff durchgeschüttelt. Es wurden 92.58 Theile zurückgemessen. Hiervon wurden 86.03 Th. mit voraussichtlich 2.14 Th. Kohlenoxyd explodirt. Die Contraction betrug 1.14 und die Kohlen-säure 2.12 Th.

Die Zahlen der Explosionsanalysen passen genau auf Kohlenoxyd und stimmen mit der Volumvermehrung überein, welche beim Schütteln von Stickstoff mit Kupferchlorürlösung von verschiedenem Kohlenoxyd-gehalte entstanden ist.

In Anbetracht der mitgetheilten Versuche kann ich meine am Ein-gange dieser Mittheilung wiederholten Ansichten über Abgabe und Ab-sorption von Kohlenoxyd wiederum nur als richtig bezeichnen. Hempel dürfte wohl kaum berechtigt sein, die Resultate seiner Methode, welche die Anwendung von Lösungen mit mehr oder weniger Kohlenoxyd-gehalt verlangt, noch fernerhin als »sehr befriedigend« auszugeben. Um mich eines Ausdruckes von Hempel zu bedienen, »zeigen viel-mehr die mitgetheilten Zahlen, welch' grobe Irrthümer möglich sind«, wenn man seine Methode befolgt. Bei Verwendung seiner Apparate erhält man nur dann hinreichend genaue Resultate, wenn man zwei Pipetten mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gebraucht. In der ersten absorbirt man den grössten Theil des Kohlenoxyds, in der zweiten den Rest. Nach einiger Zeit ist diese als erste zu verwenden, und jene nach frischer Füllung als zweite. Man kann häufig die zweite Pipette vermeiden, wenn man den Rest des Kohlenoxyds durch Luft vermittelt Palladiumasbest verbrennt. Ich habe nicht, wie Hempel sagt, die Verwendung von nur »frischer« Lösung empfohlen, sondern vorgeschlagen, in geringer Menge vorhandenes Kohlenoxyd oder den Rest desselben durch Absorption mit »frischer oder wenig ge-brauchter« Lösung, d. h. solcher mit wenig Kohlenoxyd, oder durch Verbrennung zu bestimmen. Der jedesmalige Gebrauch von ganz frischer, mit den mechanisch absorbirbaren Gasen nicht gesättigter Lösung ist bei den Apparaten von Hempel und Orsat, welche ich ausdrücklich vorher erwähnt habe, schon von selbst ausgeschlossen in Folge der Umständlichkeit und des enormen Verbrauchs an Reagenz. Ist man genöthigt, ganz frische Lösung anzuwenden, so soll man die-selbe bei den Apparaten von Hempel und Orsat, welche viel Füllung verlangen, vorher mit den mechanisch absorbirbaren Gasen sättigen — in Uebereinstimmung mit Hempel — aber dabei die Zufuhr von Kohlen-oxyd möglichst vermeiden — im Gegensatze zu Hempel — oder über-haupt nur beschränkte Mengen der Lösung gebrauchen, was diese Appa-rate aber nicht gestatten. Wo es angeht, ziehe ich bei der Bestimmung von wenig Kohlenoxyd die Verbrennung der Absorption vor. Der in der Technik sehr verbreitete Apparat von Orsat giebt nur dann ein annähernd richtiges Resultat, wenn die Kupferchlorürlösung erst sehr

wenig Kohlenoxyd enthält; mit jedem weiteren Gebrauche steigt die Ungenauigkeit der Analyse. Soll das Kohlenoxyd einigermaßen zuverlässig bestimmt werden, so empfiehlt es sich, den Apparat in der von Lunge herrührenden Modification zu benutzen, welche die Verbrennung des nicht absorbirten Restes gestattet. Eine absolut genaue Ermittlung des Kohlenoxyds durch Absorption ist kaum möglich. Selbst wenn man das zu untersuchende Gas mehrere Male mit beschränkten Mengen des frischen Reagens behandelt, so fällt das Resultat doch etwas zu hoch aus in Folge der gleichzeitigen mechanischen Absorption. Die durch letztere bewirkten Fehler sind aber nicht in dem Maasse grob, wie Hempel aus seinen mit Zahlen belegten Versuchen folgert. Eine Sättigung mit den nur mechanisch absorbirbaren Gasen lässt sich in diesem Falle nicht leicht ausführen, weil letztere nur schwer vollkommen von Kohlenoxyd zu befreien sind. Die geringe Menge Lösung nimmt dann im Verhältniss zu ihrem Volumen zu viel Kohlenoxyd auf, um eine vollständige Absorption des zu bestimmenden Kohlenoxyds zu ermöglichen.

Berlin, Städtische Gaswerke, 25. Juni 1888.

402. A. Kossel: Ueber eine neue Base aus dem Pflanzenreich ¹⁾.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Untersuchung grösserer Mengen von Theeextract, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Fr. Witte in Rostock verdanke, habe ich das Vorhandensein einer neuen Base constatirt, welche in geringeren Mengen neben dem Caffein auftritt.

Die Verarbeitung des syrupförmigen Extracts geschah in folgender Weise. Die mit Wasser verdünnte Masse wurde zunächst durch Ausfällung mit Schwefelsäure von schmierigen Producten befreit, dann mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, der Niederschlag nach längerem Stehen abfiltrirt. Der Silberniederschlag wurde mit warmer Salpetersäure digerirt, von den beim Erkalten sich ausscheidenden Silbersalzen abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es schied sich

¹⁾ Die ausführliche Mittheilung erfolgt in der Zeitschrift für physiologische Chemie, herausg. von Hoppe-Seyler.