

gebenen Schmelzpunktes zu 214° ist daher nicht ganz ungerechtfertigt. Vielleicht verlieren sich bei einer wiederholten Darstellung des n -Methylpipercolylalkins nach dem Verfahren von Ladenburg auch noch die übrigen Unterschiede zwischen dieser Verbindung und der von mir erhaltenen Base, ähnlich wie beim α -Methylpiperidin¹⁾, und ergibt sich die Identität derselben.

Ausführlichere Angaben gedenke ich seinerzeit in Liebigs Annalen zu veröffentlichen.

München, den 2. Juli 1892.

316. E. Priwoznik: Ueber die Bildung von Schwefelsäure durch brennendes Leuchtgas.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im 13. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (mathematisch-naturwissenschaftliche Classe) findet sich auf Seite 286 eine von Professor Ad. Lieben verfasste Abhandlung vor über eine durch die Bildung von Schwefelsäure beim Brennen von Leuchtgas herbeigeführte Fehlerquelle bei chemischen Operationen. Allerdings hat Price²⁾ schon im Jahre 1864 darauf hingewiesen, dass schmelzender Salpeter aus der mit letzterem in Berührung stehenden Gasflamme Schwefelsäure aufnimmt. Dessungeachtet verdienen die von Lieben ausgeführten Versuche schon deshalb besondere Beachtung, weil sie sich auf den Einfluss beziehen, den die chemische Beschaffenheit der schmelzenden, oder in Lösung befindlichen Substanz auf die Aufnahme der Schwefelsäure aus den Flammgasen äussert, wodurch der Beweis erbracht wurde, dass die aus dem Schwefelgehalt des Gases erwachsenden Fehler von sehr allgemeiner Art sind.

Da ich schon vor 18 Jahren damit beschäftigt war, die Beschläge chemisch zu untersuchen, welche durch brennendes Leuchtgas auf Rauchschaln aus Glas und Messing, in Lampencylindern, sodann auf Abdampfschaln aus Platin entstehen, so bin ich durch die Arbeit Lieben's zu einigen Bemerkungen veranlasst, zumal derselbe von meiner, in Dingler's polytechnischem Journal, Band CCXIII, Seite 223, unter dem Titel: »Ueber die Bildung von Sulfaten bei Gasflammen«³⁾

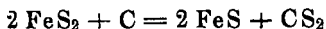
¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie (1864), Bd. 3, S. 483.

³⁾ Auch Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie, 1874, S. 213. Jahresbericht über d. Leistungen der chem. Technologie, 1874, S. 1002. Polytechn. Centralblatt, 1874, S. 1304. Chemisches Centralblatt, 1874, S. 679.

veröffentlichten Abhandlung keine Kenntniss zu haben scheint. Die quantitative, chemische Analyse des Beschlages von den gläsernen und messingenen Rauchschaalen, welche im früheren Bureau der englischen Gasgesellschaft am Bauernmarkt in Wien, in der gewöhnlichen Höhe, etwa 31 cm, über den dort befindlichen Schmetterlingsflammen aufgehängt waren, hat ergeben, dass derselbe aus einfach-schwefelsaurem Ammoniak besteht, dem nur Spuren von Kalium- und Natriumsulfat beigemischt sind. Der Beschlag an den Rauchschaalen aus Messing, die durch die langjährige Einwirkung der Hitze oberflächlich stark oxydirt waren, enthielt ausser den genannten Salzen noch etwas schwefelsaures Kupferoxyd. Ebenso wurde im wässrigen Auszuge aus Russ, welcher mittelst einer leuchtenden Gasflamme dargestellt wurde, schwefelsaures Ammoniak und Natronsulfat nachgewiesen. Es unterlag wohl keinem Zweifel, dass der Schwefelsäuregehalt der genannten Salze nur vom Leuchtgase stammen konnte, welches allerdings keine Spur von Schwefelwasserstoff, aber nicht unbedeutliche Mengen von Schwefelkohlenstoff, und wie noch angenommen wird, Schwefelcyan und Phenylsenfö, von dem der eigenthümliche, penetrante Geruch stammen soll, enthält, indem es bei der üblichen Methode der Entschwefelung des im Grossen erzeugten Gases nicht gelingt, die letztgenannten drei Verbindungen vollständig zu entfernen. Im Jahre 1874, wo mir die Untersuchung des Wiener Leuchtgases auf die lichtschädlichen Bestandtheile und auf seine Leuchtkraft oblag, war ich täglich veranlasst, das Gas mittelst Bleipapier auf Schwefelwasserstoff zu prüfen, ohne die geringsten Spuren hiervon nachweisen zu können. Dagegen gaben zu derselben Zeit wiederholt ausgeführte Proben auf Schwefelkohlenstoff durch Umwandlung desselben in xanthogensaures Kali mittelst alkoholischer Kalilösung und durch die Rothfärbung einer Lösung von Triäthylphosphin in Aether stets positive Resultate.

Zur Bildung des Schwefelkohlenstoffs giebt der Schwefelkies der Steinkohlen Veranlassung, welcher nach Odling im letzten Stadium des Destillationsprocesses schmilzt und durch den bereits gebildeten Koks in Eisensulfür und Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:



zerlegt wird.

Ob die beim leuchtenden Brennen des Gases entwickelte Schwefelsäure überhaupt als Ammoniumsulfat entweicht, oder sich erst durch das in der atmosphärischen Luft stets enthaltene Ammoniak mit der Zeit absättigt, wäre noch zu erweisen.

Bei der verhältnissmässig bedeutenden Höhe, in welcher die Rauchschaalen über den Gasbrennern angebracht sind, ist einleuchtend, dass

1) Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung, 1872, S. 549.

nur ein kleiner Theil der Verbrennungsproducte des Gases mit den Rauchschaalen in Berührung kommt und dass es eines langen Zeitraumes bedarf, bis sich nennenswerthe Mengen des Beschlages bilden. Das von der untersuchten Messingschale, welche monatelang, vielleicht sogar viel länger keiner Reinigung unterworfen wurde, mit Wasser abgespülte Ammoniumsulfat, welches viel mehr zu sein schien, als es in der That war, wog nicht mehr als 0.2 g.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Schwefelverbindungen des Leuchtgases beim Brennen desselben Schwefelsäure liefern, ergab die mit den Angaben von Ulex und Vogel¹⁾ übereinstimmende, im Laboratorium des k. k. Hauptmünzamtes in Wien häufig wiederholte Beobachtung, dass beim Abdampfen von Flüssigkeiten in Platinschalen von $\frac{1}{2}$ bis 1 L Fassungsraum über einer nicht leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners dort, wo der äussere Flammentheil das Platin bespülte, Tröpfchen von concentrirter Schwefelsäure wahrgenommen wurden.

Den Grund, warum die Schwefelverbindungen des Gases in der Flamme nur Spuren von schwefliger Säure, hauptsächlich aber Schwefelsäure bilden, sucht Lieben in der höheren Temperatur der Gasflamme im Vergleich zur Schwefelflamme, in der Anwesenheit von reichlichem Wasserdampf und in der möglichen Dissociation des Schwefeldioxydes bei höherer Temperatur in Schwefeltrioxyd und Schwefel.

Hierzu sei bemerkt, dass Schönbein²⁾ beim Brennen des Leuchtgases auf die Bildung von salpetriger Säure, beziehungsweise salpetrigsaurem Ammoniak, dagegen Than³⁾ auf die Bildung von Ozon in der nächsten Umgebung der Flammen der Bunsenbrenner hinweist. Wenn sich diese Angaben bestätigen, so wäre hierdurch eine einfache und ungezwungene Erklärung für die Oxydation des beim Brennen des Leuchtgases wahrscheinlich zunächst entstehenden Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd gegeben.

Auf Seite 294 der in Rede stehenden Abhandlung führt Lieben auch an, dass brennender Schwefel lediglich Schwefeldioxyd giebt. Als ich Stangenschwefel in einer 19 mm weiten, durch eine Gasflamme erhitzten Glasröhre, dessen Enden unter einem Winkel von 150° nach aufwärts gebogen waren, anzündete und unter beständigem Nachfüllen von Schwefel denselben unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft zur Verbrennung brachte, zeigten sich nach Ablauf von $2\frac{1}{2}$ Stunden im Innern der Röhre Tröpfchen von Schwefelsäure, die, mit Baryumchlorid bestimmt, 0.5918 g wog. Dieses Resultat steht bei eiliger

¹⁾ Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie, 1871, S. 207. Derselbe, 1871, S. 208.

²⁾ Journal f. praktische Chemie, Bd. 86, S. 142.

³⁾ Dasselbe Journal, neue Folge, 1870, Bd. I, S. 415.

Beurtheilung mit den diesbezüglichen Angaben Lieben's in directem Widerspruche. Erwägt man aber, dass gepulverter Stangenschwefel beim Schütteln desselben mit Wasser an dieses in der Regel etwas Schwefelsäure abgibt, so ist die Frage, ob beim Brennen des Schwefels nur Schwefeldioxyd, oder auch etwas Schwefeltrioxyd¹⁾ entsteht, eigentlich noch als schwebend zu betrachten und von weiteren Versuchen abhängig.

Als Lieben die Leuchtgasflamme eine Viertelstunde lang unter der mit Wasser gefüllten Platinschale brennen liess, konnte er auf der unteren Fläche der Platinschale nur Schwefelsäure beobachten, deren Gegenwart nach dem Abspülen mit Wasser durch Baryumsalz mit Sicherheit nachgewiesen wurde.

Diese Beobachtung ist dahin zu ergänzen, dass bei diesem Versuche nicht nur Schwefelsäure, sondern auch schwefelsaures Ammoniak entsteht, welches gleichfalls eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen bildet²⁾.

Man stelle eine 19 cm weite, mit etwa 1 Liter Wasser gefüllte Platinschale in den 18 cm weiten Ring eines eisernen Dreifusses so hinein, dass eine etwa 7 cm hohe, nicht leuchtende Bunsenflamme die Mitte ihres Bodens mit der Spitze des Flammenkerns berührt. In dieser Weise lasse man den Boden der Schale durch 1½ bis 2 Stunden von der Bunsenflamme bespülen, wobei die Flüssigkeit in der Schale noch nicht zum wallenden Kochen kommt. Wenn man nach dieser Zeit die Flüssigkeit ausgiesst und die untere Bodenfläche der Platinschale genauer besieht, so findet man in der Mitte einen irisirenden, runden Fleck von der Grösse eines halben Kreuzers, um welchen die Beschläge der Flamme in folgender Weise concentrisch angeordnet sind: Der irisirende Fleck ist umgeben von einem schwachen, aber deutlich sichtbaren Beschlage von schwefelsaurem Ammoniak (Ammonsulfatzone), dessen örtliche Lage ungefähr jenem Flammentheil entspricht, der den Kern der Flamme umgiebt. Die Ammonsulfatzone ist umgeben von Schwefelsäuretröpfchen, deren örtliche Lage dem heissesten Theil der Flamme, dem Flammenmantel entspricht. Die Schwefelsäurezone endlich ist in einer Entfernung von 6 cm vom Mittelpunkt des Schalenbodens wieder mit einem Beschlage von schwefelsaurem Ammoniak umsäumt, der mehrere Centimeter breit ist und von der Flamme nicht mehr berührt wurde.

Aus vorstehender Darlegung ist zu ersehen, dass nicht nur bei leuchtenden, sondern auch bei nichtleuchtenden Gasflammen die Bildung von Schwefelsäure und von schwefelsaurem Ammon stattfindet,

¹⁾ Polacci, diese Berichte VIII, 1193.

²⁾ Gunning, Zeitschr. für analyt. Chemie (1868) 7, 840.

obgleich die Bedingungen für die Bildung des letzteren im äusseren Flammenkegel nicht vorhanden sind.

Bestimmungen des Schwefels in dem von der englischen Gasgesellschaft in Wien gelieferten Leuchtgas wurden von Franz Reim, derzeit Director der Kuffner'schen Brauerei in Wien, in den Jahren 1865 und 1868 an der technischen Hochschule ebendasselbst ausgeführt. Im Jahre 1865 enthielten 100 ccm Gas 8.37, im Jahre 1868 13.77 g Schwefel, während aus den Berichten der Londoner Gasprüfungs-Commission hervorgeht, dass zu Beginn der siebziger Jahre der Schwefelgehalt des von der Great Central Company in London gelieferten Gases zwischen 7.78 und 54.93 g in 100 ccm schwankte¹⁾.

Das Leuchtgas enthält auch Ammoniak, offenbar an Kohlensäure gebunden, denn Schwefelammonium würde durch Bleipapier nachweisbar sein. Nach der von Boussingault²⁾ angegebenen Methode fand Reim ungefähr zu derselben Zeit in 100 ccm des Wiener Leuchtgases im Mittel aus sieben Bestimmungen 2.12 g Ammon. Ich habe mich von der Gegenwart des Ammons im Leuchtgas auch dadurch überzeugt, dass ich ein mit Salzsäure benetztes Schälchen von Leuchtgas einige Zeit bespülen liess. Es entstanden Nebel von Salmiak, und in der durch Abspülen des Schälchens mit Wasser erhaltenen Lösung gab Kalium-Quecksilberjodid einen reichlichen Niederschlag.

Der Ammoniakgehalt des Beschlages auf der Platinschale innerhalb der Schwefelsäurezone konnte daher nur aus dem inneren, kühleren Theil des Flammenkegels stammen, da wohl anzunehmen ist, dass das im Sauerstoff brennbare Ammon den äusseren, heissen Theil des Flammenkegels nicht passiren kann, ohne zersetzt zu werden. Dass auch der Ammoniakgehalt des Beschlages auf der Platinschale ausserhalb der Schwefelsäurezone und der Ammongehalt des Beschlages an den Rauchschaalen, welche über Gasflammen angebracht sind, aus dem Leuchtgas stamme, ist aus dem besagten Grunde kaum anzunehmen. Wahrscheinlicher ist, dass diese Ammonmengen aus der Atmosphäre stammen, in welcher sie zwar einen kleinen, aber wesentlichen Bestandtheil ausmachen.

Die chemische Untersuchung des Beschlages an der Innenseite der Glascylinder, welche bei Argendbrennern angebracht sind, ergab, dass dieser Beschlag die Sulfate des Calciums, Natriums und Kaliums und geringe Mengen von Chlornatrium, jedoch kein schwefelsaures Ammoniak enthält, da dieses bei der hohen Temperatur, welcher diese Glascylinder ausgesetzt sind, nicht mehr bestehen kann. Alle

¹⁾ Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung 1871, 26.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique, 1853, III. série, XXXIX, 258.

Umstände sprechen dafür, dass die basenbildenden Bestandtheile des letztuntersuchten Beschlages einzig und allein von dem in unseren Wohnräumen stets vorhandenen Staube stammen, dessen mineralische Bestandtheile den Kalk und dessen organische Bestandtheile eine kali- und natronhaltige Asche liefern.

Wien, den 4. Juli 1892.

317. A. Angeli und A. Chiussi: Ueber die Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure¹⁾.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn).

Lävulinsäure wird von Jodsäurelösung in der Wärme lebhaft angegriffen und verwandelt sich dabei in eine jodhaltige Säure, die wir in der vorliegenden Mittheilung kurz beschreiben. Zur Darstellung derselben eignet sich am besten die folgende Vorschrift: In eine siedende Lösung von 7 g Jodsäure in 30 ccm Wasser werden 9 g reiner Lävulinsäure eingetragen; die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und scheidet, nach lebhafter Reaction, beim Abkühlen eine hellgelbe krystallinische Verbindung ab. Die Ausbeute beträgt ca. 24 pCt. der angewandten Lävulinsäure. Der neue Körper lässt sich aus siedender Essigsäure umkrystallisiren und bildet so grosse gelbe Schuppen, welche, ohne vorher zu schmelzen, sich zwischen 150—160° unter Ausscheidung von Joddämpfen zersetzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_5H_4J_2O_3$.

	Gefunden		Ber. für $C_5H_4J_2O_3$
C	16.63	— —	16.39 pCt.
H	1.39	— —	1.09 „
J	—	69.00 69.20	69.39 „

¹⁾ Durch andere Versuche dazu veranlasst, habe ich in verschiedenen Fällen die Einwirkung von Jodsäure auf organische Verbindungen geprüft und mich überzeugt, dass dabei oft noch nicht beschriebene, krystallinische Körper erhalten werden können. Da man die Jodsäure meines Wissens in der organischen Chemie bisher nur zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure beim Jodiren benutzt hat (Beilstein, Handbuch, I, p. 78, III. Auflage), so habe ich mir vorgenommen, das Verhalten einiger organischen Substanzen gegen Jodsäure zu studiren. In der vorliegenden Abhandlung theile ich einige diesbezügliche Versuche über die Lävulinsäure mit, die ich im nächsten Semester wieder aufzunehmen und zu beendigen beabsichtige.

A. Angeli.