

bräunlichgelb abgeschiedene Hydrazin ist, wenn die Kuppelung verschwunden, völlig verharzt.

Der speciellen Ursache des eigenartigen Verhaltens dieser Lösungen nachzugehen, liegt für mich keine Veranlassung vor. Es genügt, erstens festgestellt zu haben, dass normale Diazotatlösungen genau wie Isodiazotatlösungen, und zwar als solche, leicht und glatt zu Hydrazinen reducirt werden; zweitens, dass damit natürlich nicht nur die Eingangs angeführten Schlüsse, als auf unrichtiger experimenteller Grundlage aufgebaut, dahinfallen, sondern dass gerade das Gegentheil dessen richtig ist, was angeblich bewiesen sein sollte.

Die anderen Beweise von Blomstrand-Bamberger, welche angeblich für Structurisomerie und gegen Stereoisomerie der Diazo- und Isodiazo-Körper sprechen, werde ich demnächst in ähnlicher Weise widerlegen.

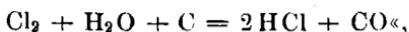
Für die Ausführung der obigen Versuche statue ich Hrn. Dr. M. Schmiedel meinen besten Dank ab.

Würzburg, den 13. Februar 1897.

## 62. Alex. Naumann und F. G. Mudford: Ueber die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle.

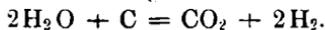
(Eingegangen am 18. Februar.)

Behufs Umwandlung von Chlor in Salzsäure hat Rich. Lorenz<sup>1)</sup> Chlor durch siedendes Wasser und die so entstandene Mischung von Chlor und Wasserdampf über glühenden Kohlenstoff geleitet, welcher sich in einem auf schwache kaum sichtbare Rothgluth erhitzten Porzellanrohr befand. Nach ihm »verläuft die Reaction quantitativ nach der Gleichung:



und enthält das, hinter den zur Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffes dienenden Waschflaschen mit Wasser, entweichende Gas »nur sehr wenig Kohlendioxyd, ist vielmehr fast reines Kohlenoxyd.«

Mehrfache Bedenken liessen die Richtigkeit dieser Behauptung bezweifeln. Zunächst musste sich das Chlor mit einem überaus grossen Ueberschuss von Wasser beladen, da das Kölbchen »bis zum Sieden des Wassers« erwärmt war. Die Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohle<sup>2)</sup> beginnt aber schon unterhalb 600<sup>o</sup> und verläuft bei niedrigen Temperaturen nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 1895, 10, 74–77.

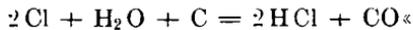
<sup>2)</sup> J. Lang, Zeitschr. für physikal. Chem. 1888, 2, 174.

Unter den von Lorenz eingehaltenen Versuchsumständen mussten also beträchtliche Mengen freien Wasserstoffes entstehen. Das gleichzeitig gebildete Kohlendioxyd wurde dann theilweise, in einem von der Temperatur und der Dauer der Berührung mit Kohle abhängigen Grade, zu Kohlendioxyd reducirt, da der Vorgang:



bei etwa  $560^\circ$  beginnt<sup>1)</sup>).

Ferner durfte nach vorliegenden Erfahrungen über die Oxydation der Kohle vermuthet werden, dass bei den durch »schwache, kaum sichtbare Rothgluth« des Porzellanrohrs bezeichneten Temperaturen die Kohle sich vorwiegend zunächst zu Kohlendioxyd oxydire, wie bei der Oxydation durch den freien Sauerstoff der Luft<sup>2)</sup> und der Oxydation durch den gebundenen Sauerstoff des Wasserdampfes<sup>3)</sup>; dass sonach die Reaction nicht wie Lorenz behauptet, »quantitativ nach der Gleichung:



verlaufe, sondern der Hauptsache nach gemäss der Gleichung:



und dann erst eine in ihrem Betrag von den Umständen, von der Temperatur und von der Berührungsdauer mit Kohle, abhängige Reduction von gebildetem Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd stattfindende.

Diese Voraussetzungen sind völlig bestätigt worden durch einschlägige Versuche, die ferner einen weiteren miteingreifenden Vorgang kennen lehrten, welcher die Kohlendioxydmenge auf Kosten des Kohlenoxyds vergrössert. Dieselben sollen mit ihren Ergebnissen hier nur kurz erläutert werden; eine ausführliche Mittheilung wird anderwärts erfolgen.

In der Anordnung und Ausführung der Versuche sind folgende Hauptumstände eingehalten worden.

Die Temperaturen wurden gemessen mit dem thermoelektrischen Pyrometer nach Le Chatelier<sup>4)</sup>, nach den Angaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt<sup>5)</sup> hergestellt von W. C. Heraeus in Hanau und Keiser und Schmidt in Berlin. Die eine Löthstelle des Thermoelements befand sich am geschlossenen Ende

<sup>1)</sup> Alex. Naumann und G. Pistor, diese Berichte 1885, 18, 1649 u. 1654; siehe auch J. Lang, Zeitschr. für physikal. Chem. 1888, 2, 178.

<sup>2)</sup> R. Ernst, Journ. f. prakt. Chem. 1893, N. F. 47, 42 u. 44; auch Zeitschr. für angewandte Chemie 1896, 200.

<sup>3)</sup> H. Bunte, Schillings Journal für Gasbeleuchtung 1894, 82.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für Instrumentenkunde 1892, 12, 257, aus Journal de Physique 1887, (2) 6, 26.

<sup>5)</sup> Siehe Holborn und Wien, Ann. Phys. 1892, N. F. 47, 107—134.

eines umhüllenden, schwer schmelzbaren Porzellanrohres, mit welchem dieses, durch eine Durchbohrung einer Kachel des Verbrennungsofens hindurchgehend, auf dem in letzterem liegenden Porzellanrohr aufsass, in dem die Vorgänge sich vollzogen.

Die Gasmischung von Chlor und Wasser durchstrich in einem Porzellanrohr von 1 cm innerem Durchmesser zunächst eine Schicht von Porzellanscherben, um die Temperatur des Ofens anzunehmen, dann eine Schicht aus tüchtig ausgeglühter gekörnter Buchenholzkohle. Die Gesamtlänge der Porzellanscherbensicht und Kohlenschicht war stets gleich 77 cm, der Länge des Heizraumes des Verbrennungsofens. Zur Beurtheilung der Gasstromgeschwindigkeit dienten die Zeiten, welche zur Auffangung einer gleichen Anzahl von Cubikcentimetern (gewöhnlich 80 cm<sup>3</sup>) der von Wasser nicht absorbirten Gase erforderlich waren, die aber bei den Versuchen mit überschüssigem Chlor noch Chlor und wenig nicht gleich absorbirten Chlorwasserstoff enthielten. Annähernd gleiche Berührungsdauer der Gase mit der Kohle wurde angenommen bei verschiedenen Versuchen, wenn bei gleicher Gasstromgeschwindigkeit auch die Länge der Kohlenschicht die nämliche war. Weil für das Auffangen von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff als Sperrflüssigkeit reines Wasser diente, so sind die angegebenen Kohlendioxydmengen verhältnissmässig meist etwas zu niedrig; immerhin ist ihre Beweiskraft so schon mehr als gross genug.

Bei der Umwandlung von Chlor in Chlorwasserstoff durch Wasser und Kohle kommt immer eine gleiche Molekülzahl von Chlor und von Wasser zur Wirkung, einerlei ob dabei Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd entsteht. Es wurde der eine Theil der Versuche mit einem Ueberschuss von Chlor ausgeführt zur Vermeidung des Auftretens von freiem Wasserstoff. Bei einem anderen Theil der Versuche wurde ein Ueberschuss von Wasser eingeführt, um zu zeigen, dass unter den Lorenz'schen Versuchsumständen das verbrennliche Gas auch Wasserstoff enthalten musste neben vielem Kohlendioxyd. Wie besondere Versuche lehrten, sättigte sich das Chlor beim Durchleiten durch erwärmtes Wasser nicht völlig mit Wasserdampf in der Weise, dass die Spannung des letzteren die der angewandten Temperatur entsprechende Spannung des gesättigten Wasserdampfes erreicht hätte. Ein ständiger, aber nicht allzugrosser Ueberschuss von Chlor wurde erzielt, indem dasselbe je nach dem Barometerstand durch Wasser von 80 bis 85° geleitet wurde. Ein mehr als fünf-facher Wasserüberschuss wurde erhalten beim Durchleiten von Chlor durch Wasser von 95.5° bei einem Barometerstand von 737 mm.

Bei den Versuchen mit einem Ueberschuss von Chlor wurde niemals Wasserstoff in freiem Zustande erhalten, sondern nur in Verbindung mit Chlor als Chlorwasserstoff. Es steht dies im Ein-

klang mit anderweitigen Beobachtungen<sup>1)</sup>, wonach Chlorknallgas bei freiem Strömen sich schon zwischen 430° bis 440° entzündet. Das Verhältniss von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zeigte sich abhängig in stärkstem Grade von der Temperatur und dann auch von der Berührungsdauer der Gase mit der Kohle.

I. Versuche bei verschiedenen Kohlenschichtlängen,  
aber sonst annähernd gleichen Umständen.

Versuchsnummer	Temperatur des Wassers	Temperatur des Ofens	Kohlenschichtlänge cm	Aufgangzeit Sekund.	Ursprüngliches Gasvolumen c. m	CO <sub>2</sub> ccm	CO ccm	Summe ccm	HCl ccm	HCl berechnet ccm
1	81°	850°	5	287	80	28.5	3.7	32.2	92	121
2	81.5°	850°	15	250	80	29.7	14.9	44.6	133	149
3	82°	825°	30	245	80	26.1	30.5	56.6	147	165
4	79°	825°	75	235	80	29.6	41.4	71.0	188	201

Das Verhältniss von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd wächst also unter sonst gleichen Umständen mit der Kohlenschichtlänge, d. h. mit der Berührungsdauer der Gase mit der Kohle. Das Steigen des Bruchtheils an Kohlenoxyd ist daher der Reduction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd zuzuschreiben.

II. Versuche bei verschiedenen Temperaturen,  
aber sonst meist annähernd gleichen Umständen.

Versuchsnummer	Temperatur des Wassers	Temperatur des Ofens	Kohlenschichtlänge cm	Aufgangzeit Sekund.	Ursprüngliches Gasvolumen ccm	CO <sub>2</sub> ccm	CO ccm	Summe ccm	HCl ccm	HCl berechnet ccm
1	82°	411°	30	243	80	9.2	1.3	10.3	37	40
2	82.5°	418°	30	144	80	11.6	0.6	12.2	43	48
3	80.5°	427°	30	225	80	34.8	8.0	42.8	138	155
4	83°	500°	30	245	80	41.0	24.0	65.0	201	212
5	82°	635°	30	230	80	32.2	24.9	57.1	180	179
6	83°	720°	30	200	75	33.1	28.7	61.8	165	190
7	82°	825°	30	245	80	26.1	30.5	56.6	147	165

Bei den Beobachtungstemperaturen unter 500° war die Umsetzung von nur geringem Belang; viel Chlor und Wasserdampf gingen durch das Rohr, ohne auf die Kohle eingewirkt zu haben. Mit steigender Temperatur nimmt die Kohlenoxydmenge zu. Aber selbst bei 720°

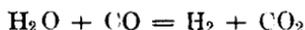
<sup>1)</sup> Fr. Freyer und V. Meyer, diese Berichte 1893, 26, Ref. 134.

übertrifft das gebildete Kohlendioxydvolumen immer noch dasjenige des Kohlenoxyds. Abweichend von dem Oxydationsverlauf der Kohle durch Luft<sup>1)</sup> und durch Wasser<sup>2)</sup>, wobei eine mit steigender Temperatur stets rascher wachsende Kohlenoxydbildung sich zeigt, nimmt die Kohlenoxydmenge anfangs rascher, als bei höherer Temperatur zu. Dieser Unterschied findet seine Erklärung durch nachstehend angeführte Beobachtungen.

Die in vorstehenden Tabellen I. und II. aufgeführten Zahlen für die Mengen von Kohlendioxyd und von Kohlenoxyd sind nicht ausschliesslich das Erzeugniss der Umsetzung von Chlor und Wasserdampf mit Kohle und von Kohlendioxyd mit Kohle, sondern auch der Einwirkung von Chlor und Wasserdampf auf gebildetes Kohlenoxyd nach der Gleichung:



Bei besonderen Versuchen wurden Kohlenoxyd und Chlor durch das nämliche auf 82° oder auf 95° erwärmte Wasser, und die entstehende Gasmischung durch das nur mit Porzellanscherben gefüllte Porzellanrohr geleitet. Schon bei den niedrigen Temperaturen von 385° und 390° ergab sich eine reichliche Bildung von Kohlendioxyd neben Chlorwasserstoff, die bei 803° noch beträchtlicher war. In einem Versuche bei 803° mit verhältnissmässig geringem Chlorstrom fand sich in den austretenden Gasen kein Chlor mehr, dagegen eine geringe Menge von Wasserstoff, zum Beweise, dass bei 803° bereits auch die Einwirkung von Kohlenoxyd allein auf Wasserdampf nach der Gleichung



merklich wird, in Uebereinstimmung mit früher angestellten Versuchen<sup>3)</sup>. Dieser Vorgang kommt selbstverständlich auch für die in nachstehender Tabelle III. mitgetheilten Ergebnisse bei höheren Temperaturen in Betracht, wenn auch vielleicht nur in untergeordnetem Maasse.

Bei den Versuchen mit einem Ueberschuss von Wasser blieb nie freies Chlor, im Einklang mit den Versuchsergebnissen von Lorenz. Aber es wurde, den in der Einleitung erwähnten früheren Beobachtungen entsprechend, von 530° aufwärts freier Wasserstoff gefunden. Die Menge desselben wuchs mit steigender Temperatur, mit der Berührungsdauer mit Kohle und auch mit dem eingeführten Wasserüberschuss, welcher nur theilweise zur Umsetzung kam, bei niedrigen Temperaturen nur zu einem sehr kleinen Bruchtheil.

<sup>1)</sup> R. Ernst, a. a. O.

<sup>2)</sup> H. Bunte, a. a. O.

<sup>3)</sup> Alex. Naumann u. C. Pistor, diese Berichte 1885, 18. 2894.

III. Versuche mit überschüssigem Wasserdampf  
nebst zwei Versuchen (5 und 7) mit Wasserdampf allein ohne Chlor.

Versuchs-No.	Temperatur des Wassers	Temperatur des Ofens	Kohlen- schichtlänge cm	Anfangzeit Sek.	Ursprüngl. Gasvolumen ccm	CO <sub>2</sub> ccm	CO ccm	H <sub>2</sub> ccm	Sum- me ccm	HCl ccm	HCl be- rech- net ccm
1	97 <sup>o</sup>	810 <sup>o</sup>	6	262	80	43.8	29.8	1.9	75.7	239	231
2	96 <sup>o</sup>	820 <sup>o</sup>	30	125	80	31.7	32.1	12.5	79.3	180	178
3	95 <sup>o</sup>	820 <sup>o</sup>	30	75	80	43.8	28.4	5.9	78.1	240	221
4	96 <sup>o</sup>	835 <sup>o</sup>	75	75	75	21.3	22.8	26.0	70.1	86	79
5	100 <sup>o</sup>	310 <sup>o</sup>	30	360	2	0.6	0.1	1.0	1.7	ohne Chlor	
6	96 <sup>o</sup>	400 <sup>o</sup>	30	269	80	56.5	16.7	0.0	73.2	—	
7	100 <sup>o</sup>	530 <sup>o</sup>	30	420	30	9.4	2.8	17.1	28.3	ohne Chlor	
8	96.5 <sup>o</sup>	525 <sup>o</sup>	30	235	80	58.7	16.5	1.4	76.6	—	

In 6 und 8 ist die Chlorwasserstoffmenge nicht bestimmt worden; es war aber kein Chlor im Auffangwasser nachzuweisen, dasselbe war also völlig umgewandelt worden.

Es lehren: 2 und 8, dass die Menge des Wasserstoffs mit steigender Temperatur zunimmt; 2 und 3, dass dieselbe bei längerer Berührungsdauer und zugleich grösserem Wasserüberschuss zunimmt; dasselbe zeigen auch 3 und 4, wo in 4 die längere Berührungsdauer hauptsächlich durch die bedeutend längere Kohlschicht gegeben ist, und auch eine etwas höhere Temperatur noch mitwirkt; 2 und 8, und 3 und 8, dass die Kohlenoxydmenge mit steigender Temperatur zunimmt; 5 und 6 gleich 7 und 8 wie bedeutend die selbst bei 530<sup>o</sup> noch sehr träge Einwirkung von Wasser auf Kohle erleichtert wird durch Mitwirkung von Chlor, die schon bei 400<sup>o</sup> zu einer flotten Umsetzung führt.

Bezüglich der technischen Ausführung sagt Lorenz: »das von dem Condensationsapparaten für Salzsäure massenhaft austretende Kohlenoxyd könnte den ganzen Process heizen, wenn es unter der Retorte verbrannt wird.« Demgegenüber ist zunächst darauf hinzuweisen, dass die nach obigen Untersuchungen für die Chlorwasserstoffbildung zur Wirkung kommenden Vorgänge exothermisch sind:

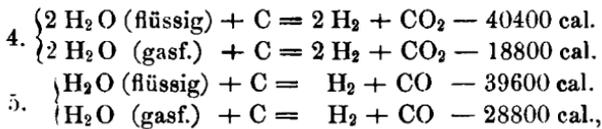
1.  $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O (flüssig)} + \text{C} = 4 \text{ HCl (Gas)} + \text{CO}_2 + 47600 \text{ cal.} \\ 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O (gasf.)} + \text{C} = 4 \text{ HCl (Gas)} + \text{CO}_2 + 69200 \text{ cal.} \end{array} \right.$
2.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O (flüssig)} + \text{C} = 2 \text{ HCl (Gas)} + \text{CO} + 4400 \text{ cal.} \\ \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O (gasf.)} + \text{C} = 2 \text{ HCl (Gas)} + \text{CO} + 15200 \text{ cal.} \end{array} \right.$
3.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O (flüssig)} + \text{CO} = 2 \text{ HCl (Gas)} + \text{CO}_2 + 43200 \text{ cal.} \\ \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O (gasf.)} + \text{CO} = 2 \text{ HCl (Gas)} + \text{CO}_2 + 54000 \text{ cal.} \end{array} \right.$

Die thermochemische Gleichung 2 schliesst zugleich in sich den Vorgang 1 nebst der nach obigen Beobachtungen stattfindenden Re-

duction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd, welche letztere an sich endotherm ist.

Die für die Chlorwasserstoffbildung wesentlichen Vorgänge würden also sich selbst heizen und im Grossbetrieb wohl kaum eine weitere Wärmezufuhr von aussen erfordern, wenn man besorgt ist für möglichst reichliche Chlorwasserstoffbildung durch Vermeidung eines grossen Wasserüberschusses, der anderweitige mit Wärmebindung verknüpfte Umsetzungen hervorruft.

Der Wärmeverbrauch bei den Lorenz'schen Versuchen ist dem, beim Durchleiten von Chlor durch »bis zum Sieden« erwärmtes Wasser mitgeführten, überaus grossen Wasserüberschuss beizumessen, welcher die endothermische Bildung von Wassergas verursacht nach den Gleichungen

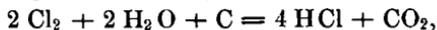


und ferner dem Umstand, dass bei den niedrigen Temperaturen der »kaum sichtbaren Rothgluth« des Porzellanrohres der weitaus grösste Theil des Wassers durchstreicht ohne eingewirkt zu haben<sup>1)</sup>, also unnützerweise auf Rothgluth erhitzt und dann wieder verdichtet wird.

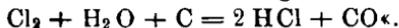
Weil nach obigen Versuchen die Umsetzung von Chlor mit Wasser und Kohlenoxyd schon bei mindestens nicht höheren Temperaturen flott verläuft als die Umsetzung von Chlor mit Wasser und Kohle, so würde es sich zur technischen Umwandlung von Chlor in Chlorwasserstoff wohl empfehlen, kohlenoxydhaltige Abgase oder Generatorgas, dessen Bildungswärme theilweise zur Erhitzung und Verdampfung des Wassers dienen könnte, zu verwenden oder neben Kohle mitzuverwenden, oder auch das nach Absorption des Chlorwasserstoffs bleibende Gemenge von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd wieder einzuführen zur Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle, wonach dann das Kohlenoxyd nach Gleichung 3 auf S. 352 wirken würde.

Die mitgetheilten Untersuchungen führen zu folgenden Hauptschlussfolgerungen:

1) Die Einwirkung eines Gemisches von Wasserdampf und Chlor auf Kohle findet bei den verschiedenen Temperaturen eines gewöhnlichen Verbrennungsofens vorwiegend nach der Gleichung statt



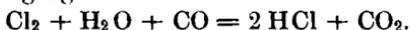
und nicht »quantitativ nach der Gleichung



<sup>1)</sup> H. Bunte, a. a. O.

Es beweist dies die Zunahme des Verhältnisses von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd mit zunehmender Länge der Kohleschicht unter sonst gleichen Umständen. Dieselbe kann sonach nur der Reduction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd entstammen.

2) Der Anhäufung des Kohlenoxyds ist bei Gegenwart von ausreichenden Chlormengen ohnehin eine Grenze gesetzt durch den schon bei niedrigen Temperaturen stattfindenden und wohl auch technisch verwertbaren Vorgang



3) Die Gesamtvorgänge mit Bildung von Chlorwasserstoff sind mit einer Wärmeentbindung verknüpft und werden deshalb im Grossbetrieb bei zweckmässigen Einrichtungen und insbesondere bei Vermeidung eines in mehrfacher Hinsicht nachtheiligen grossen Wasserüberschusses einer dauernden Wärmezufuhr von aussen wohl nicht bedürfen.

Giessen, 16. Februar 1897.

### 63. E. Vongerichten: Ueber Morphinmethylhydroxyd.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Die Jodmethylate und Methylhydroxyde des Morphins und Codeïns zeigen bei Einwirkung von Alkalien resp. beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen an Stelle des zu erwartenden völlig analogen Verhaltens ganz auffallende Unterschiede. Schon 1883 hat O. Hesse<sup>1)</sup> auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass Morphinmethyljodid durch Alkali selbst unter Druck und bei höherer Temperatur nicht angegriffen wird, während andererseits Codeïn-methyljodid gegen Alkalien »in hohem Grade unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur die Einlagerung des Methyls in das Molekül des Morphins ermöglicht«. Ebenso betonte Hesse<sup>1)</sup>, dass Morphinmethylhydroxyd im Gegensatz zu Codeïn-methylhydroxyd sich nicht in eine tertiäre Base überführen lässt. Ganz so wie Codeïn-methylhydroxyd schon beim Stehen der wässrigen Lösung in der Kälte in eine tertiäre Base, in Methylmorphimethin, unter Wasserspaltung übergeht, sollte man bei Morphinmethylhydroxyd den Uebergang in Morphimethin erwarten. Nun geht aber aus den Versuchen Hesse's ebenso wie aus den Arbeiten von Broockmann und Polstorff<sup>2)</sup> mit Sicherheit hervor, dass bei dem letztgenannten Ammoniumhydroxyd die analoge Umlagerung in eine tertiäre Base nicht statthat. Broockmann und Polstorff haben bekanntlich das Morphinmethylhydroxyd

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 231.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 96.