

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTZEHNTER BAND.



LEIPZIG, 1874.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 10.



LEIPZIG, 1874.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



INHALT

des zehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(15. Juli 1874.)

	Seite
G. Hüfner: Ueber unfermentirte Fermente und ihre Wirkungen.....	1
R. Conrad und F. Salomon: Zur Kenntniss der geschwefelten Urothane.....	23
L. Pfäundler: Der „Kampf um's Dasein“ unter den Molekülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik.....	27
R. Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.....	55
Ph. Morawski: Ueber chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure.....	68
H. Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure.....	89

Drittes und viertes Heft.

(15. August 1874.)

F. v. Meyer: Ueber eine neue Bildungsweise des Acroléins aus Aethylen.....	113
--	-----

	Seite
G. Delitsch: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Rhodanammonium.....	116
W. Wolters: Ueber die chemische Constitution des Bleichkal	128
G. Hüfner: Zur Lehre von den „katalytischen Wirkungen.“ (Erste Abtheilung.).....	148
Eduard Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure. (Zweite Abtheilung.).....	157
Dr. E. Drechsel: Ueber eine neue Bildungsweise von Trimethylphosphin.....	180
L. Henry: Untersuchungen über Glycerinderivate.....	185
Dr. Clemens Winkler: Rhagit und Roselith.....	190

Fünftes und sechstes Heft.

(30. September 1874.)

Dr. A. Weddige: Ueber Cyankohlensäure, deren Aether und Derivate derselben.....	19
Dr. Felix Schwarze: Ueber Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren.....	25
Linné Lösener: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung... 2	2
G. Schleich: Ueber die Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigsäuren Natrons.....	28
G. Hüfner: Schnelle Darstellung von Glykocholsäure... 267	267
A. Zeller: Zur Darstellung des Glykols.....	268
A. Zeller und G. Hüfner: Eine neue Darstellungsweise des Glykols.....	270
Rudolph Fittig: Notiz über die Zusammensetzung des wasserhaltigen glykolsauren Calciums.....	271

Siebentes und achttes Heft.

(15. November 1874.)

E. v. Meyer: Ueber die unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen und die bei derselben sich äussernden Wirkungen der Affinität.....	273
--	-----

	Seite
W. Knop: Notiz über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure	351
F. A. Genth: Ueber Nordamerikanische Tellur- und Wis- muthminerale	355
W. Stein: Zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten, Gläser und Dämpfe	368

Neuntes Heft.

(15. December 1874.)

G. Hefner: Zur Lehre von den katalytischen Wirkungen. (Zweite Abtheilung.)	385
Dr. Carl Acby: Zur Chemie der Knochen	408
Dr. H. C. Dibbits: Ueber die Löslichkeit und die Disso- ciation des sauren kohlensauren Kaliums, Natriums und Ammoniums	417
Julius Müller: Ueber die antiseptische Wirkung der Salicylsäure gegenüber der der Carbonsäure	444

Zehntes Heft.

(20. Februar 1875.)

H. Kolbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1874	449
Gintl: Zur Erinnerung an Friedrich Rochleder	457
Berichtigungen zu Bd. 10	474
Register	475





Ueber „ungeformte Fermente“ und ihre Wirkungen;

von

G. Hüfner.

Zweite Abhandlung.¹⁾

Ueber den bei der allmählichen Zersetzung des Fibrins durch Pankreasferment gleichzeitig stattfindenden Oxydationsprocess.

Durch die ausgezeichneten, mit Hülfe der neuen feineren Methoden ausgeführten Untersuchungen Planer's²⁾ und Ruge's³⁾ über die Darmgase haben wir wohl eine genauere Kenntniss erlangt von der Zusammensetzung dieser Gasmenge in den verschiedenen Abschnitten des Darmes; wir besitzen, namentlich durch die Ruge'sche Arbeit, auch einige Andeutungen über die Abhängigkeit dieser Zusammensetzung von der Qualität der eingeführten Nahrung; aber wir stehen noch immer rathlos gegenüber der Frage nach der Art des chemischen Processes, welchem die einzelnen ihren Ursprung verdanken.

Der Grund dieser Verlegenheit liegt in dem gleichzeitigen Auftreten heterogener Gasarten in solchen Gemengen. So analysirte Ruge mehrfach aus dem Dickdarme des lebenden Menschen stammende Gase, welche neben Stickstoff immer reichliche Mengen von Kohlensäure, also

¹⁾ Fortsetzung der Bd. 5, 372 ff. abgedruckten ersten Abhandlung.
(D. Red.)

²⁾ Wiener Sitzungsberichte, 42, 307 ff.

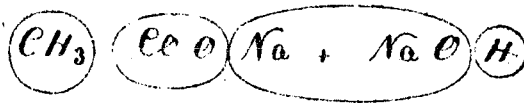
³⁾ Ebendas., 44, 739 ff.

2 Hufner: Ueber ungeformte Fermente

ein Product vollkommener Oxydation, zugleich aber nicht unbeträchtliche Quantitäten an Wasserstoff und Grubengas, also 2 Producte des ausgesprochensten Reductionsprocesses, enthielten.

Gegenüber solchen Befunden entsteht die Frage: Lässt sich aus den zahlreichen, im Laboratorium genauer erforschten, chemischen Processen ein solcher herausfinden, bei dem gleichfalls Reductionsproducte, wie Grubengas und elementarer Wasserstoff, neben Kohlensäure auftreten?

In der That ist die Entstehung des Grubengases neben Kohlensäure bei der trocknen Destillation essigsaurer Alkalien mit überschüssigem Aetzkalki schon längst bekannt; und Kühne¹⁾ findet es deshalb auch nicht unwahrscheinlich, dass es im Dickdarme einen ähnlichen Ursprung habe wie dort. Dies würde aber aussagen, dass beide, Kohlensäure wie Grubengas, im Darmcanale nur durch einen Reductionsprocess entstanden seien. Denn in jenem Falle der trocknen Destillation sind ja beide, wenn es überhaupt bis zur Austreibung von Kohlensäure kommt, wesentlich nur Producte einer durch hohe Temperatur bewirkten Dissociation. Man betrachte z. B. nur nebenstehendes Schema:



Im Darmcanale aber liegen, wie sich bei genauerer Betrachtung von Plauer's und Ruge's Resultaten herausstellt und wie sich nun namentlich aus den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen ergeben wird, die Verhältnisse anders. Es ist nicht der Process einer hauptsächlich durch ein einziges und zwar physikalisches Agens bewirkten Zersprengung eines grösseren Moleküls in eine Anzahl kleinere Atomgruppen, was wir hier vor uns haben; einer Zersprengung etwa, bei der, wie im obigen Beispiele, gerade recht starke chemische Anziehungskräfte

¹⁾ Loehr. d. Physiolog. Chémie. Leipzig 1868, S. 157.

überwunden werden müssen, bei der übrigen gewisse Trümmer des zerstörten Moleküls recht wohl in Gasgestalt fortgehen können; wir haben es hier vielmehr mit einem complicirten chemischen Prozesse zu thun, mit einem Umsetzungsprocesse, in welchem gerade wesentlich durch die Hülfe starker, ja vielleicht der stärksten chemischen Affinitäten ein Austausch der Bestandtheile verschiedener Moleküle vermittelt wird.

Denn alle Versuche lehren gleichmässig, dass während der Verdauung nicht nur Gase entwickelt, sondern dass auch fortwährend Gas aufgenommen und chemisch gebunden wird. Dieses aufgenommene, zurückgehaltene, chemisch gebundene Gas ist Sauerstoff.

Durch Berücksichtigung dieser einen hochwichtigen Thatsache wird aber die ganze Fragestellung (soweit es sich um den Ursprung der Darmgase handelt) nicht wenig verändert, ja man darf glücklicherweise sagen, erleichtert.

Anstatt der schwierigen Aufgabe, uns einen Process vorstellen zu müssen, der das gleichzeitige Auftreten von Oxydations- und Reductionsproducten unter den Verdauungsgasen mit einem Schlage erklärte, und einen zureichenden physischen Grund zu finden für einen solchen Zersetzungsprocess, sehen wir vielmehr die Möglichkeit vor uns, den ganzen Complex von Erscheinungen, der sich uns scheinbar als ein Ganzes, aber als ein für unser chemisches Verständniss widerspruchsvolles Ganzes darstellt, auseinander legen zu können in zwei oder mehrere einfachere Vorgänge, in solche, die vielleicht unter sich in gar keinem directen Zusammenhange stehen. Ehe aber überhaupt in Betreff der Entstehung der Darmgase des Menschen ein chemischer Erklärungsversuch gewagt werden kann, ist vor Allem eine wichtige, und man muss sagen, rohe Vorfrage zu erledigen. Es muss zuerst experimentell entschieden werden: Entstehen jene Gase schon durch die Thätigkeit der dem menschlichen Darme eigenen, resp. ungeformten Fermente? Kann überhaupt durch die Einwirkung eines einzelnen ungeformten Ferments auf sein Object eines der beobachteten Gase ent-

4 Hüfner: Ueber ungeformte Fermente

wickelt werden; — oder sind dieselben vielmehr theilweise oder wohl gar sämmtlich zufällige, dem menschlichen Stoffwechsel fremdartige, Producte; lediglich erzeugt durch den immerhin complicirten Lebensprocess der unvermeidlichen niederen Organismen, die selbst oder deren Keime von aussen in den Verdauungsschlauch gelangten? ¹⁾

Um diese Vorfrage durch Versuche zu entscheiden, wandte ich mich abermals zur Fibrinverdauung durch Pankreas. Nun ist aber die Aufgabe, bei künstlichen Verdauungsversuchen die Mitwirkung von Pilzen oder von Bacterien ganz auszuschliessen, eine äusserst schwierige. Es soll nämlich ein Verfahren ersonnen werden, welches gestattet, der Entwicklung jener allverbreiteten Organismen vorzubeugen, ohne gleichzeitig die chemische Integrität und die Wirksamkeit der uns zu Gebote stehenden „ungeformten“ Fermente zu gefährden; und doch hindern oder zerstören nahezu alle die Mittel (nur den Alkohol ausgenommen), welche im Stande sind, das Leben niederer Organismen zu vernichten, auch jene „ungeformten“ Fermente.

Ich erhoffte die Lösung der Aufgabe von der Anwendung eines complicirteren Apparats, der es möglich machen sollte, dass das bei Luftabschluss gewonnene Extract einer unmittelbar dem Thiere entnommenen Drüse mit einer vorher abgekochten und nachher wieder erkalteten Fibrinmasse zusammengebracht werden könnte, ohne dass eine der beiden Substanzen vorher mit anderer als

¹⁾ Würde die Frage im letzteren Sinne entschieden, so wäre damit freilich in keiner Weise eine dem wissenschaftlichen Bedürfnisse genügende Erklärung gegeben. — Ich füge diese Bemerkung desshalb bei, weil man sich bei Untersuchungen über die verschiedenartigen Gährungen noch immer sogleich zu beruhigen scheint, sobald die Gegenwart einer bestimmten Species niederer Organismen erwiesen ist, — als ob damit das Aeusserste physiologischer Forachung erreicht und namentlich der chemischen Erkenntniss die äusserste Grenze gesteckt sei. Den Lebensprocess kleinster Organismen in seine Einzelvorgänge zu zerlegen, ist aber ebenso eine Aufgabe der physiologischen Physik und der physiologischen Chemie, wie dieselbe Zerlegung in Bezug auf das Leben des Menschen und der höheren Thiere.

desinfectirter, resp. durchgeglühter Luft in Berührung gekommen wäre.

Der angewandte Apparat, siehe Fig. I, besteht im Wesentlichen aus 4 gesonderten Abtheilungen: aus dem cylindrischen Glasgefäße A mit aufgeschraubtem metalenen Deckel und Zubehör, aus dem kupfernen Kessel B, gleichfalls mit Zubehör, ferner aus einem Mittelstücke C, welches einmal die Verbindung von A und B herstellt, sodann aber auch, wenn nöthig, die luftdichte Verbindung mit einem gläsernen Kolben E vermitteln kann, der die in Figur II besonders abgebildete Form besitzt; und endlich einer Abtheilung D, welche auf der andern Seite des Kessels B befestigt ist.

Das circa 2 Liter fassende Glasgefäß A dient zur Aufnahme der Drüse und des sie umspülenden absoluten Alkohols. Es ist an seinem oberen offenen Ende mit einer aufge kitteten messingenen, in die Schraubenmutter des Deckels a passenden Schraubenhülse versehen, vermittelt deren der freie Rand des Glases scharf gegen einen mit Carbolsäure durchtränkten Lederring an der Innenseite des Deckels gepresst werden kann. In dem Deckel befinden sich die beiden Oeffnungen b und c. In die eine derselben, in b, ist das 2mal rechtwinklig gebogene Messingrohr d eingelöthet, welches bei e einen luftdicht schliessenden Metallhahn und am Ende, durch einen Kautschukpfropfen und vermittelt dazwischen gestrichenen Damarlacks gleichfalls luftdicht angefügt, ein gläsernes U-rohr f trägt. Das letzte ist mit Glasperlen gefüllt, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind. Die Oeffnung des U-rohrs bei g ist abermals mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen h verschlossen, in welchem das an beiden Seiten offene, 2mal rechtwinklig gebogene Rohr i steckt. An der Stelle k des Messingrohr's, zwischen den beiden rechtwinklig gebogenen Stücken desselben, befindet sich ein engeres etwa 8 Centimeter langes Metallrohr vermittelt Hartloths eingeschaltet, zu dem Zwecke, durch eine untergestellte Gasflamme zur Glühhitze erwärmt zu werden. Diese Theile des Apparats

dienen zur Desinfection der äussern Luft, welche nachdringt, sobald Flüssigkeit aus dem Gefässe A abgesaugt wird. Um dieses letztere zu ermöglichen, ist durch die Oeffnung c des Deckels, durch eine Stopfbüchse verschiebbar gedichtet, das Rohr l hindurch geführt, welches bis auf den Boden des Glases A reicht und an seinem unteren Ende mit einer siebförmig durchlöchernten Platte verschlossen ist. Auch dieses Rohr trägt einen luftdicht schliessenden Metallhahn m, ist oben rechtwinklig umgebogen und am vorderen offenen Ende mit Kerben zum Festhalten übergezogener Kautschukschläuche versehen.

In dem etwa 8 Liter fassenden, aus 2 kupfernen Halbkugeln zusammengenieteten und gelötheten Kessel B wird das für die Auslaugung der Drüse bestimmte Wasser stundenlang gekocht und dann aufbewahrt. Er ruht auf einem bequemen Dreifusse, trägt einen Wasserstandszeiger n, und ist oben mit einer dicken Messingplatte o verschlossen, welche gleichfalls 2fach durchlöchert ist. Auch diese Platte dient zur Stütze eines dem bei A beschriebenen ähnlichen Röhrensystems. Eine der Röhren, p, reicht, unten offen, bis auf den Boden des Kessels, während die andere, q, wie das Rohr auf dem Deckel des Glases, luftdicht auf der Platte aufsitzt. Beide sind fest gelöthet, oben rechtwinklig umgebogen und vor der Oeffnung mit guten Metallhähnen, r, r' versehen.

Die Zwischenabtheilung C besteht lediglich aus einem metallenen T-rohre, dessen 3 Schenkel luftdichte Hähne, s, s', s'', tragen und, wie sich leicht vorstellen lässt, durch Kautschukschläuche (von möglichst dicken und fehlerfreien Wandungen) mit den zugekehrten Röhrentheilen von A und B, unter Umständen auch mit E, verbunden sind. Sie kann einmal zur Herstellung einer Communication zwischen A und B dienen; sie gestattet aber ausserdem vermöge ihrer 3 Hähne eine gesonderte Füllung 1) des Gefässes A mit absolutem Alkohol. 2) des Kessels B mit destillirtem Wasser; sie erlaubt ferner deren gesonderte Entleerung und eine bei Luftabschluss vorzunehmende

Füllung des Kolbens E, sowohl mit der Flüssigkeit aus A wie mit denjenigen aus B.

Die Abtheilung D bildet im Wesentlichen eine Wiederholung des Anhängsels an A. Der mittlere hahnfreie Theil des T-rohrs t communicirt durch einen Schlauch mit dem Rohre q des kupfernen Kessels; die beiden andern Aeste von t sind, mit Hähnen, r'', r''', versehen. Der eine Ast, u, mündet hinter dem Hahne frei aus, der andere, v, biegt sich hinter dem Hahne nach unten um und steht hier wieder mit einem, wie f hergerichteten U-rohre, w, in Verbindung. Statt eines Glasstücks, wie i, ist aber am offenen Ende von w ein 8 Cm. langes Metallrohr x angefügt, das zum Glühen erhitzt werden kann. — Durch u entweicht während des heftigen Kochens des Wassers im Kessel bei offenem Hahne der Dampf; während der Ast v mit seinem U-rohre und angefügter Metallröhre dazu dient, nach Entfernung der erhitzenden Flamme vom Kessel und nach Verschluss des Hahnes bei u, nur solche Luft in den sich allmählich abkühlenden Kessel eindringen zu lassen, welche einmal durch das glühende Rohr x und nachher noch durch concentrirte Schwefelsäure gegangen. Das ganze Röhrensystem von Abtheilung D dient also demselben Zwecke der Desinfection nachdringender Luft, wie das U-rohr f und das hart eingelöthete erhitzbare Metallrohr k, welche mit A in Verbindung stehen.

Abtheilung A steht auf einem grossen Wasserbade, C und D werden durch Stativhalter z z in der nöthigen Lage erhalten.

Die besondere Gestaltung und Anordnung der einzelnen Abschnitte des eben beschriebenen Apparats ergab sich nach und nach aus folgendem Versuchsplane.

Ich ging zunächst von der Vorstellung aus, dass es das Sicherste wäre, wenn man, um der Zudringlichkeit mikroskopischer Organismen zu begegnen, die ganze unversehrte Drüse unmittelbar aus dem noch warmen Leibe des eben geschlachteten Thieres heraus in absoluten Alkohol fallen liesse, und diesen, nachdem er 1—2 Tage lang äusserlich auf die Drüse gewirkt, durch desinficirtes

Wasser ersetzte. — Zu diesem Zwecke wurde das Gefäss A zu 2 Dritttheilen mit absolutem Alkohol gefüllt und, mit Ausschluss der Kautschukverbindungen, mit allem Nebenapparate versehen, zum Schlächter getragen. Dort wurde kurz vor der Eröffnung des Thierleibes der Deckel abgenommen, unmittelbar nach dem Einbringen des unverletzten Organs in den Alkohol wieder fest auf das Gefäss geschraubt und darauf das Ganze recht tüchtig durchgeschüttelt. Nach Herstellung aller Verbindungen mit den übrigen Theilen des Apparats im Laboratorium wurde das Wasser im Kessel zum Sieden gebracht, und etwa 2–2½ Stunden lang darin erhalten. Dazwischen wurde aber auch, nach Verschluss des Dampfahns u, zum Zwecke gründlicher Desinfection, ein Strom siedenden Wassers durch das Rohr p aufwärts in die Abtheilung C und circa 20 Minuten lang in starkem Strahle, durch deren vertikalen Schenkel und durch s'' hindurch, hinaus in's Freie getrieben. War dieses geschehen, waren ferner alle Dampfähne geschlossen und die Flamme unter dem Kessel gelöscht, so erfolgte die Abkühlung des Wassers im Kessel unter fortwährendem Nachdringen von in vorhin beschriebener Weise desinficirter atmosphärischer Luft. Es wurde bei allen derartigen Versuchen der äussern Luft lieber sogleich von vornherein ein leichterer Weg zum Eindringen, aber ein solcher geöffnet, den man bequem beherrschen und controliren konnte, anstatt dass sie bei völlig geschlossenen Hähnen sich selbst irgend einen zwar schwierigeren, aber dafür auch schwerer zu entdeckenden und nicht controlirbaren Eingang in den luftverdünnten Raum hätte bahnen müssen.

Nach mehrtägiger Berührung mit der Drüse wurde endlich zuerst der Alkohol, nach Oeffnung der Hähne m, e, s, s'' heberartig entfernt, sodann an seine Stelle, nach Schliessung von s'' und Oeffnung von s', r, r', r''' ½ Liter Wasser nach A herübergeholt. Dieses Herüberholen geschah durch Ansaugen mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe, welche ihrerseits zu diesem Zwecke durch einen Kautschukschlauch mit dem Röhrchen i des Apparats in Verbindung

gesetzt ward. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass, während der Alkohol aus A abfloss, die Strecke k, und während Wasser aus dem Kessel in das Gefäss A herüber gesaugt ward, das Rohr x im Glühen erhalten wurde.

Da das Gefäss A auf einem grossen Wasserbade stand, so konnte die Temperatur des die Drüse umspülenden Wassers tagelang so weit regulirt werden, dass die Drüse recht allmählich ausgelaugt, zum Theile wohl auch schon selbst verdaut wurde. Stellten sich derartige Zeichen ein, so sollte die so dargestellte Flüssigkeit als wirksame, von mikroskopischen Organismen freie Fermentlösung betrachtet und zu den eigentlichen Versuchen verwandt werden. Nuncmehr galt es, sie derartig in einen mit abgekochtem Fibrin und Wasser gefüllten Glaskolben, Fig. II., überzufüllen, dass dabei der äussern Luft jedweder Zutritt verwehrt blieb.

Zu diesem Zwecke musste zunächst der Inhalt des Kolbens desinficirt und von Luft befreit werden. Es geschah dies durch 3—4stündiges heftiges Kochen; worauf er dann rasch in bekannter Weise durch Zuschmelzen des Halses verschlossen ward. Ein so vorgerichteter Kolben nun, dessen Inhalt wie in einem Pulshammer hart gegen die Glaswände schlug, wurde mittelst eines kurzen, möglichst dickwandigen Kautschuckschlauchs mit dem vertikalen Schenkel des T-rohrs C verbunden, nachdem kurz zuvor noch einmal einige Minuten lang ein heftiger Strom siedenden Wassers durch das Röhrensystem gefegt und es von Luft und möglichen Keimen gereinigt hatte. Noch während des Ausströmens des Wassers war dann schnell der Kautschuk über die Spitze gezogen und mit Damarlack und umgelegtem Drahte gedichtet. Jetzt war es nur noch nöthig, innerhalb des Kautschuks die Spitze des Kolbens abzubrechen; dann füllte er sich nach Oeffnung der Hähne m, e, s und s' von selbst mit der Flüssigkeit aus A; und da er nun endlich langhalsig und der Hals absichtlich an mehreren Stellen verjüngt war, so gelang es auch rasch, ihn nach Einfüllung einer beliebigen Menge wirksamer Flüssigkeit durch abermaliges Abschmelzen von Neuem hermetisch zu verschliessen.

Wäre die Voraussetzung, dass es das beste sei, mit der frischen Drüse zu operiren, richtig gewesen, so hätte in der That der Erfolg scheinbar der Erwartung vollkommen entsprochen. Denn wurden die fertigen Kolben bei einer Temperatur zwischen 40—50° auf dem Wasserbade erhalten, so sah man allerdings nach kurzer Zeit eine deutliche Wirkung. Das Fibrin wurde nach und nach verdaut und der vorher nahezu luftleere Kolben erfüllte sich sogar mehr und mehr mit entwickelten Gasen. Schon nach mehreren Versuchen zeigte sich indessen klar, dass die frische Drüse selbst für meinen Zweck gar nicht zu gebrauchen war. Denn manche Drüsen fingen schon innerhalb des Gefässes A zu faulen an. Ein Niederschlag von Schwefelmetall färbte bald die in die Flüssigkeit hineintauchende Metallröhre schwarz und auch die mikroskopische Betrachtung eines Tropfens des übelriechenden Fluidums lehrte die Anwesenheit zahlreicher Bacterien; und so bestätigt sich allerdings die inzwischen von Andern gemachte Beobachtung, dass das Innere der Pankreasdrüse bisweilen schon im lebenden Thierleibe mit den Keimen fremdartiger Organismen oder mit diesen selbst inficirt ist.

Das ganze Verfahren mit dem beschriebenen Apparate bewährte sich indessen vollkommen, sowie an Stelle der frischen Drüse das amorphe, auf die früher angegebene Weise dargestellte Fermentpulver verwandt ward. 5 Gramme davon wurden zunächst in das mit Alkohol halb angefüllte Gefäss A gebracht; nach Verschluss desselben und Herstellung der Kautschukverbindungen wurde noch mehr Alkohol hineingesaugt und, nachdem derselbe 2 Tage mit dem schwereren Pulver in Berührung gestanden und es vollständig durchtränkt hatte, wurde er durch Wasser ersetzt. In diesem löste sich das Pulver während der Erwärmung des Apparats bis auf 40° ausserordentlich leicht.

Diese Lösung, die durchschnittlich 5 Grm. feste Substanz auf 1000 Ccm. Wasser enthielt, faulte in dem Gefäss A selbst nach monatelangem Stehen nicht, zeigte sich hinterdrein geruchlos und unter dem Mikroskop ohne jede

Spur eines niederen Organismus; sie wirkte aber alsbald auf das Fibrin ein, wenn sie in einem der zugerichteten Kolben mit ihm in Berührung kam. Dabei entwickelten sich denn auch jedesmal, namentlich aber während mehr-tägiger Einwirkung, bemerkenswerthe Mengen von Gas, mehr als hinreichte, um eine genaue Analyse davon auszuführen.

Gewinnung der Gase. Da die Kolben zu gross waren, um in einer gewöhnlichen Wanne unter Quecksilber geöffnet werden zu können, und da es obendrein darauf ankam, auch etwa von der Flüssigkeit absorbirtes Gas zu erhalten, so bediente ich mich zu ihrer Gewinnung einer kleinen Quecksilberfallpumpe nach Sprengel's Princip. (Fig. III). Die von mir angewandte Construction derselben weicht aber von anderen, bereits bekannten, namentlich auch von der von Frankland benutzten Form¹⁾ darin ab, dass sie ganz der von Bunsen bei seiner Wasserpumpe angewandten Modification nachgebildet ist.

Der ganze, nur 130 Cm. hohe, Apparat besteht nämlich aus einem eisernen, auf 3 Füssen ruhenden, oben umgebogenen Stative A, dem gläsernen, durchaus soliden, d. h. aller Kautschukverbindungen baaren Röhrenwerke B, einer etwa 1,5 Liter fassenden, dickwandigen, oben offenen, zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmten Glaskugel C, einem mit einem Hahne versehenen Verbindungsstücke aus Gussstahl, D, und endlich einem hölzernen Brett, E, welches zugleich als Schutz und Unterlage für die gläsernen Röhren und als Träger des Gefässes F und der Scala G für das Manometer dient.

Das gläserne, 90 Cm. lange, unten ein wenig um und nach aufwärts gebogene Fallrohr a, ebenso wie der Verbindungsbogen b und die Manometerröhre c haben nur die Weite gewöhnlicher Barometerröhren (2 Mm. im Lichten). Dagegen hat das Röhrenstück d, in welches eine Fortsetzung von b eingelöthet ist, eine Weite von 1 Cm.

¹⁾ Siehe eine Abbildung davon im Handbook for the Physiological Laboratory by Klein, Burdon-Sanderson, Foster, Brunton; London 1873. Plates, Fig. 199.

Das in dieses mündende Einfallrohr e ist oben fest in den Hals f einer kurzen eisernen Schraubenmutter g eingekittet, in welche das zu D gehörige, aussen mit Schraubengewindungen versehene Rohr h hineinpasst. Durch Anziehen der Schraubenmutter wird h gegen einen im Grunde der ersteren gelegenen Lederring gepresst und so ein luftdichter Verschluss erreicht. Bei i endlich ist das zum Trocknen der Gase bestimmte U-rohr k angeschlossen, welches von mit concentrirter Schwefelsäure benetzten Glasperlen erfüllt ist. Ein kurzer dickwandiger Kautschuk-schlauch dient zur Verbindung von dessen offenem Ende bei l mit den zugeschmolzenen Kolben, die evacuirte werden sollen.¹⁾

Um nun die Gase aus diesen zu gewinnen, braucht man nur zunächst, was bei trockenem Quecksilber in wenigen Minuten gelingt, das U-rohr sorgsam zu evacuiren und alsdann innerhalb des Schlauches dem Kolbenhalse die Spitze abzubrechen. Das fallende Quecksilber reisst darnach in bekannter Weise die Gase mit sich hinab in das Becken, wo sie in einem mit Quecksilber erfüllten Messrohre aufgefangen und gesammelt werden können.

Die ersten Versuche der beschriebenen Art wurden mit einem Fermentpulver ausgeführt, das schon seit mehr als einem Jahre in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt worden war. Die Verdauungskolben enthielten 500—800 Ccm. Flüssigkeit und etwa 90 Grm. ausgepressten (= 50 Grm. bei der Wärme getrockneten) Fibrins. Die Menge der zugefügten Fermentflüssigkeit betrug durchschnittlich 150 Ccm.; die Dauer der Einwirkung bis zum Tage, wo die Gase herausgepumpt wurden, ungefähr 3—6 Tage.

¹⁾ Die Pumpe steht zum Zwecke bequemen Arbeitens auf einem niedrigen (50 Cm. hohen) hochumrandeten Tische, der an einen Arbeitstisch von gewöhnlicher Höhe herangerückt wird. — Den fertigen Apparat mit allem Zubehör liefert in vortrefflicher Weise Herr Mechanikus Albrecht in Tübingen.

Versuch I.

Der Versuchskolben enthielt 500 Ccm. Wasser auf 50 Grammen trocknes Fibrin. Die Wirkung war eine langsame, hörte bald ganz auf. Am Boden blieb ein unverdauter krümeliger Rest zurück; die überstehende Flüssigkeit war weingelb gefärbt, aber ziemlich klar. Ihre Untersuchung mit dem Mikroskope ergab die Abwesenheit jeglicher Organismen. Sie war geruchlos und hinterliess nach dem Eindampfen neben einem leimartig riechenden, syrupösen Rückstande Leucin und Tyrosin. — Die Zusammensetzung des vorher ausgepumpten Gases ergibt sich aus folgender Analyse:

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur.	Baro- meter.	Queck- silber- säule über der Wanne.	Corr. Vol.
				Mm.	
Angewandt. Gasvolumen (feucht)	79,33	10,0	730,1	84,2	48,73
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	76,67	9,6	732,8	84,8	47,99
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	91,44	9,4	732,5	383,5	30,07
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	90,23	9,0	736,8	384,6	30,01
Nach Zufügung von Wasserstoff (feucht)	303,10	7,9	741,3	174,5	164,85
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	303,10	8,5	741,2	174,5	164,37
Sauerstoff			0,32		
Stickstoff			98,16		
Kohlensäure			1,52		
			100,00		

Versuch II.

Alle Verhältnisse wie beim vorigen Versuche, mit Ausnahme der Versuchszeit, die hier 5 Tage betrug. Die Fermentlösung war die nämliche. Mikroskopische Organismen fehlten. — Nach dem Eindampfen blieb wieder

14 Hufner: Ueber ungeformte Fermente

leimartiger Rückstand neben Leucin und Tyrosin. Das Gas war geruchlos:

	Baob. Vol.	Temperatur.	Barometer.	Quecksilbersäule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Angewandt. Gasvolumen (feucht)	43,40	10,3	736,4	Mm. 119,6	25,40
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	39,70	8,0	739,4	123,1	23,77
Nach Ueberfüllung (feucht)	45,10	9,4	742,2	433,0	13,09
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	45,10	7,3	736,3	433,0	13,07
Nach Zusatz von Wasserstoff (feucht)	101,59	7,2	739,4	376,5	35,17
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	100,79	5,5	740,1	377,2	35,18

Control-Analyse vom kohlensäurefreien Gase.

Angewandtes Volumen (feucht)	30,70	6,5	738,8	442,9	8,70
Nach Zufügung von Wasserstoff (feucht)	79,88	7,0	736,6	398,0	25,79
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	79,77	8,5	738,6	396,1	25,70
Nach Zufügung atmosphärischer Luft (feucht)	332,33	6,5	737,4	157,0	186,05
Nach Verpuffung mit Knallgas (trocken)	304,03	12,0	734,3	184,0	160,50

Resultat:

Sauerstoff	0,00
Stickstoff	93,56
Kohlensäure	6,44

100,00

Versuch III.

Versuchsdauer 5 Tage. Weniger Wasser als im vorigen Versuche, da während des Auskochens viel davon verloren gegangen. Beim Eindampfen Leucin, Tyrosin und leimartiger Rückstand. Gas geruchlos.

	Beob. Vol.	Temperatur.	Barometer.	Quecksilbersäule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Angewandt. Gasvolumen (feucht)	163,58	6,5	737,4	Mm. 7,9	115,40
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	156,43	7,0	741,9	7,0	110,60
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	125,80	7,0	733,7	348,2	46,37
Nach Zufügung von Wasserstoff (feucht)	155,03	6,5	732,7	319,1	61,64
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	156,15	5,5	728,7	318,0	61,75
Nach Zusatz atmosphärischer Luft (feucht)	311,96	5,8	727,8	165,4	169,67
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	284,45	5,8	726,7	191,9	147,04

Resultat:

Sauerstoff	0,00
Stickstoff	95,84
Kohlensäure	4,16
	100,00

In den nun folgenden Versuchen wurde eine geringere Menge Fibrin verwandt als bisher, während die Wassermenge 700 Ccm. und darüber betrug.

Versuch IV.

Versuchsdauer 4 Tage. Mikroskopische Organismen fehlen. In der Flüssigkeit Tyrosin und Leucin neben leimartiger Masse. Gas geruchlos.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur.	Baro- meter.	Queck- silber- säule über der Wanne:	Corrig. Vol.
				Mm.	
Angewandtes Volumen (feucht)	66,14	9,5	733,2	97,4	40,07
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	60,75	6,4	740,0	101,8	37,46
Nach der Ueberfüllung (feucht)	106,10	7,0	726,0	366,3	36,44
Nach Zufügung von Wasserstoff (feucht)	132,60	6,6	725,9	339,1	49,13
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	97,53	6,5	725,8	374,2	32,81
Nach abermaligem Zusatze von Wasserstoff (feucht)	132,60	7,4	720,4	339,1	48,23
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	131,40	5,4	722,3	340,1	48,38
Nach Zusatz atmosphärischer Luft (feucht)	299,69	6,0	722,5	174,9	158,54
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	267,05	6,0	722,1	206,4	132,94

Resultat:

Sauerstoff	12,52
Stickstoff	80,96
Kohlensäure	6,52

 100,00

Die verhältnissmässig reichliche Sauerstoffmenge erklärt sich aus einem Unfälle, der sich während des Auspumpens ereignete. Beim Abbrechen der Spitze des Kolbens hatte sich nämlich ein Glassplitter in die Wand des Schlauches gebohrt, so dass beim Auspumpen Spuren von atmosphärischer Luft durch das entstandene, kaum wahrnehmbare Löchelchen von aussen eingesaugt und in das Absorptionsrohr geführt wurden.

Versuch V.

Verhältnisse wie im vorigen Versuche. Beim Abbrechen der Kolbenspitze ereignete sich der gleiche Unfall.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur.	Baro- meter.	Queck- silber- säule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Angewandt. Gasvolumen (feucht)	105,14	6,8	732,2	Mm. 54,4	68,93
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	101,89	8,0	726,6	56,1	66,37
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	97,73	5,8	726,4	581,8	32,31
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	97,53	5,6	727,2	382,0	32,34
Nach Zufügung von Wasserstoff (feucht)	136,60	6,8	732,5	342,0	51,06
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	104,60	6,5	732,5	374,0	35,89

Resultat:

Sauerstoff	15,07
Stickstoff	81,23
Kohlensäure	3,70
	<hr/> 100,00

Ich führe die Analysen der beiden so durch äussere Luft verunreinigten Gase dennoch an, weil bei Berücksichtigung dieses Fehlers sich Resultate herausstellen, welche in ihrem Wesen ebensowohl mit denen der 3 früheren Analysen, wie mit denen der später anzuführenden übereinstimmen, und weil namentlich die Schlüsse, die man aus ihnen ziehen kann, durch diesen Fehler nichts weniger als alterirt werden.

In allen bis dahin untersuchten auf gleiche Weise gewonnenen Gasgemengen fehlt nämlich der Sauerstoff entweder ganz oder ist er wenigstens gegenüber dem Sauerstoffgehalte der Luft beträchtlich vermindert. Dafür pflegt aber regelmässig Kohlensäure aufzutreten. Nur scheint deren Quantität in keinem constanten Verhältnisse zur Quantität des verschwundenen Sauerstoffs zu stehen. — Bringt man in den beiden letzten Versuchen die Gesamtmenge des Sauerstoffs, die durch die Analyse bestimmt wurde, auf Rechnung nachträglich eingedrungener atmo-

18 Hufner: Ueber ungeformte Fermente

sphärischer Luft, so bleiben Gasgemenge zurück von folgender Zusammensetzung:

Versuch IV.		Versuch V.	
Stickstoff	83,81	Stickstoff . .	86,83
Kohlensäure	16,19	Kohlensäure .	13,17
	100,00		100,00

Zu weiterer Bestätigung der Beobachtung, dass auch während der reinen Pankreasverdauung (bei Abwesenheit niederer Organismen) Sauerstoff verzehrt und Kohlensäure dafür ausgeschieden wird, und zur Sicherstellung der Thatsache, dass eine Entwicklung brotbarer Gase daneben nicht stattfindet, stellte ich noch eine Anzahl Versuche mit einem Fermentpulver an, das frisch bereitet war. Die Menge des angewandten Fibrin's war auch jetzt eine geringere (80 Grammen trockne Substanz), als in den ersten Versuchen, während die Wassermenge und die Menge der Fermentlösung die gleichen blieben.

Versuch VI.

Versuchsdauer 4 Tage. Keine Organismen. Gas geruchlos.

	Beob. Vol.	Temperatur.	Barometer.	Quecksilbersäule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Angewandtes Volumen (feucht)	57,30	6,8	732,5	Mm. 102,0	34,65
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	55,06	8,0	730,6	99,4	63,26
Nach Uebertüllung (feucht)	99,66	5,9	728,4	377,0	33,60
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	100,68	7,5	728,0	376,2	33,76
Nach Zufügung von Wasserstoff (feucht)	153,91	6,9	729,5	323,0	59,91
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	152,68	5,5	730,4	324,2	59,79
Nach Luftzusatz (feucht)	319,98	5,5	730,6	159,9	176,86
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	272,39	6,2	730,4	206,1	137,75

Resultat:

Sauerstoff	0,00
Stickstoff	95,99
Kohlensäure	1,01
	100,00

In den nun folgenden Versuchen ändert sich das bisherige Verhältniss zwischen Kohlensäure und Stickgas bedeutend. Die procentischen Mengen der Kohlensäure nehmen beträchtlich zu, die des Stickgases ab. Es mag dies vielleicht daher rühren, dass von nun an die Wirkungs-dauer in jedem einzelnen Falle auf 10—12 Tage verlängert wurde.

Versuch VII.

Die absolute Menge des gewonnenen Gases war eine geringe; es musste, um genau analysirt werden zu können, ohne Weiteres in das Eudiometer übergefüllt werden. — Uebrigc Erscheinungen dieselben wie bisher.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur.	Baro- meter.	Queck- silber- säule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Aufgefangenes Volumen (feucht)	45,0	8,9	740,6	426,9	13,30
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	28,4	7,0	742,2	443,7	8,27
Nach Zufügung von Wasserstoff (trocken)	49,9	7,2	741,5	422,2	15,52
Nach Verpuffung von Knallgas (trocken)	49,9	6,0	741,9	422,1	15,62
Nach Luftzusatz (trocken) . .	134,9	5,3	742,5	337,6	53,58
Nach Verpuffung mit Knallgas (trocken)	113,6	6,0	740,9	358,3	42,53

Resultat:

Sauerstoff	0,00
Stickstoff	62,15
Kohlensäure	37,85
	100,00

Versuch VIII.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur	Baro- meter	Queck- silber- säule über d. Wanne.	Corrig. Vol.
Aufgefangenes Volumen (feucht)	168,5	7,3	739,2	10,9	124,70
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	110,21	11,0	726,0	52,6	71,56
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	163,22	6,2	724,7	319,2	63,59
„ Verpuffung von Knallgas (feucht)	160,47	5,4	732,7	321,3	63,68
Nach Zufügung von Wasserstoff (trocken)	205,83	6,3	737,2	281,6	91,66
Nach Verpuffung von Knallgas (trocken)	204,62	6,8	739,9	281,5	91,64
Nach Zusatz von Luft (trocken)	344,65	5,5	734,4	144,8	199,20
„ Verpuffung (trocken) . . .	294,18	5,9	737,4	192,5	157,16

Resultat:

Sauerstoff	0,00
Stickstoff	57,39
Kohlensäure	42,61
	<hr/> 100,00

Versuch IX.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur	Baro- meter	Queck- silber- säule über d. Wanne	Corrig. Vol.
Aufgefangenes Volumen (feucht)	89,79	7,2	736,4	69,7	57,66
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	39,70	7,0	737,4	119,9	23,90
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	71,65	7,3	737,1	403,7	22,73
Nach Zufügung von Luft (trocken)	299,49	6,6	733,9	178,9	160,16
Nach Verpuffung von Knallgas (feucht)	300,31	7,5	733,9	178,1	160,19

Resultat:

Stickstoff	41,46
Kohlensäure	58,54
	100,00

Die Prüfung auf Sauerstoff war unterblieben.

Versuch X.

Um zu prüfen, ob die Kohlensäureentwicklung auch dann noch eintreten würde, wenn selbst die geringen Mengen Sauerstoffgas, welche mit der Fermentlösung in die Kolben gelangen, ausgepumpt wären, wurde der fibrinhaltende Kolben, nachdem er zunächst mit der Fermentlösung gefüllt und wiederum zugeschmolzen worden, auch noch mit der Pumpe bis zur äusserst erreichbaren Grenze evacuirt und dann abermals zugeschmolzen. Der Hals des Kolbens war zu diesem Zwecke vor jeder Füllung an 3 Stellen dünn ausgezogen worden.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur	Baro- meter	Queck- silber- säule über d. Wanne	Corrig. Vol.
Aufgefangenes Gasvolumen (feucht)	37,70	7,7	737,9	Mm. 119,1	22,40
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	5,70	7,0	737,2	150,0	3,26
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	15,79	7,3	737,2	449,6	4,30
Nach Zusatz von Luft (feucht)	109,29	7,5	736,7	360,2	39,28
Nach Verpuffung von Knall- gas (feucht).	109,72	8,0	736,0	359,7	39,31

Resultat:

Stickstoff	14,57
Kohlensäure	85,43
	100,00

Da der Kolben unmittelbar vor dem eigentlichen Versuche vollkommen ausgepumpt worden war, so wurde auch hier eine Prüfung auf Sauerstoff ohne Weiteres unterlassen.

Die Thatsache, dass während der Fibrinverdauung durch reines Pankreasferment, d. h. ohne Mithilfe mikroskopischer Organismen, Kohlensäure erzeugt wird, steht somit fest, ebenso aber auch, dass während des ganzen Versuchs von irgend einer der in Lösung befindlichen Substanzen Sauerstoff chemisch gebunden wird. Es galt nur noch zu untersuchen: 1. welcher der Körper den Sauerstoff bindet, ob das Ferment oder beide zu gleicher Zeit, 2. welche der vorhandenen Substanzen den Kohlenstoff für die Kohlensäure liefert.

Sollte sich das „ungeformte Ferment“, was ja immerhin möglich wäre, während seiner Thätigkeit allmählich oxydiren? Sollte es zu Grunde gehen und neben anderen Zersetzungsproducten auch Kohlensäure liefern? oder müssen wir annehmen, dass die Kohlensäure nur das Product eines Umsetzungsprocesses ist, welcher gleichzeitig zwischen Fermentmolekülen, Sauerstoff (vielleicht nascirendem?) und Trümmern des Fibrinmoleküls verläuft? oder endlich: ist das Ferment vielleicht doch, was man schon früher gemeint hat, ein Verdichter des atmosphärischen und des vom Wasser absorbirten Sauerstoffs und ein Träger desselben, ähnlich dem Hämoglobin? und wirkt es nur dadurch, dass es den vorher fester gebundenen Sauerstoff bei Berührung mit Substanzen, die zu diesem eine grössere Verwandtschaft haben, Atom für Atom (*status nascendi*) frei werden lässt? —

Was zunächst den auch bei niedriger Temperatur verlaufenden Process der Sauerstoffbindung mit darauf folgender Kohlensäureabgabe an sich betrifft, so muss man eingedenk bleiben, dass derselbe einen specifischen, etwa nur fermentativen oder sonstigen physiologischen Processen eigenthümlichen Vorgang durchaus nicht vorstellt. Die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff zu verzehren und dafür Kohlensäure auszugeben, kommt sehr vielen organischen Substanzen zu; ja sie scheint geradezu ein sehr allgemeines, man möchte sagen, elementares Vermögen zu sein. Wasser, das zu Versuchen über Sauerstoffabsorption benutzt werden soll, darf, so heisst

es in Bunsen's gasometrischen Methoden, S. 165, „nicht aus einer Blase destillirt sein, in der jemals zuvor organische Substanzen behandelt worden sind. Die Spuren flüchtiger organischer Körper, welche es in einem solchen Falle aufnimmt, reichen hin, einen Theil des absorbirten Sauerstoffs in Kohlensäure zu verwandeln.“ So ist ferner bekannt, dass feuchte Braunkohlen, einige Wochen in einem sehr grossen Volumen atmosphärischer Luft bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen, allmählich Sauerstoff aufnehmen und dafür Kohlensäure ausscheiden¹⁾; und dass dieser selbe Process auch das häufige Auftreten der „drückenden Wetter“ in den Braunkohlengruben verschuldet²⁾.

Man beobachtet endlich dass bei solchen Vorgängen durchaus nicht sämmtlicher Sauerstoff, der verschwindet, in der frei werdenden Kohlensäure zum Vorschein kommt; vielmehr geht nur ein Theil desselben in Kohlensäure über, „während ein anderer in den Zersetzungsproducten der Braunkohle zurückbleibt“³⁾. Ja es kann vorkommen, dass organische Substanzen lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff absorbiren, ohne selbst eine Spur von Kohlensäure auszugeben. So absorbirt Oelsäure nach Bromeis bei gewöhnlicher Temperatur etwa ihr 20 faches Volumen Sauerstoff, „ohne dass sich eine Spur von Kohlensäure oder Wasser in bemerkbarer Menge bildet“⁴⁾. Es werden oben erst eine Reihe Zwischenproducte der Oxydation gebildet, niedere Fettsäuren, vielleicht auch Oxysäuren, Di- und Tricarbonsäuren, in denen ganz beträchtliche Mengen von Sauerstoff aufgespeichert und in fester Form zurückgehalten werden können.

Zu dem Zwecke, um zu erfahren, ob die in meinen Versuchen bemerkbare Sauerstoffbindung und Kohlensäure-

Bunsen, Geometrische Methoden, 1857. S. 89.

¹⁾ A. a. O. - Ich verweise hier auch auf die genauen Resultate welche in neuerer Zeit Herr Dr. E. v. Meyer bei einer Reihe schöner Untersuchungen „über die in Steinkohlen eingeschlossener Gase“ gefunden hat. Siehe dieses Journal 5, 145—183; 6, 407—427.

²⁾ Bunsen, a. a. O. S. 89.

⁴⁾ Kolbe, Lehrb. der organ. Chemie 2, 23.

entbindung nur als eine jenen elementaren Vorgängen analoge Erscheinung, oder ob sie anders aufzufassen sei, habe ich reine Fermentlösungen aus dem Gefässe A (Fig. I) in luftleere Kolben gefüllt, die wie die Fibrinkolben zugeschmolzen und in ungleichen Zeitabständen vom Momentē des Zuschmelzens an auf ihren Gasgehalt untersucht wurden. Der Binnenraum des Gefässes A hatte bei offenem Hahne e durch das U-rohr f hindurch tagelang mit der äusseren Atmosphäre communiciren können; die darin enthaltene Fermentlösung also hinlängliche Gelegenheit gehabt, sich mit den atmosphärischen Gasen, Stickstoff und Sauerstoff, zu sättigen, oder sich auch, falls sie dazu die Neigung besass, auf Kosten des letzteren zu oxydiren. Das Wasser des Kessels wenigstens, von dem ein Theil in das Gefäss A hinübergesaugt worden war, gab an das Vacuum ein Gas ab, das sich in seiner Zusammensetzung von demjenigen wenig unterschied, welches Bunsen aus völlig reinem mit atmosphärischer Luft gesättigten Wasser gewonnen hatte.

Versuch XI.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur	Baro- meter	Queck- silber- säule über d. Wanne	Corrig. Vol.
Angewandtes Volumen (feucht)	72,99	5,8	738,1	404,8	23,32
Nach Zusatz von Wasserstoff (feucht)	359,86	6,5	738,9	123,3	213,81
Nach Verpuffung (feucht) . .	335,68	7,3	730,8	136,4	191,86

Dies ergibt folgende Zusammensetzung:

Sauerstoff	31,39
Stickstoff	68,61

Bunsen fand im Mittel:

Sauerstoff	84,91
Stickstoff	65,09

Die Differenz der beiden Gase im Sauerstoffgehalte mag daher rühren, dass sich im ersteren Falle die kupferne Wand des Kessels auf Kosten eines Theils des absorbirten Sauerstoffs oxydirt hatte, oder vielleicht auch von Spuren organischer Substanz, die, mir unbewusst, beim Füllen des Kessels mit destillirtem Wasser mit in denselben gelangt waren.

Anders stellten sich die Verhältnisse bei den Gasen, die ich aus den mit reiner Fermentlösung erfüllten Kolben erhielt.

Versuch XII.

Der Kolben wurde unmittelbar nach dem Zuschmelzen mit der Pumpe evacuirt.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur	Baro- meter	Queck- silber- säule über d. Wanne	Corrig. Vol.
Angewandtes Volumen (feucht)	38,4	6,9	738,7	440,7	10,88
Nach Behandlung mit Kalikugel (trocken)	40,1	8,5	724,4	440,3	11,05
Nach Zufügung von Wasserstoff (trocken)	148,3	7,4	721,3	332,0	56,21
Nach Verpuffung mit Knallgas (trocken)	135,6	6,0	724,5	343,3	50,58

Resultat:

Sauerstoff	16,99
Stickstoff	83,01
	<hr/> 100,00

Nahezu dasselbe Resultat gab der folgende Versuch, der in der nämlichen Weise mit einer frisch bereiteten Fermentlösung angestellt wurde.

Versuch XIII.

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur	Baro- meter	Queck- silber- säule über d. Wanne	Corrig. Vol.
Angewandtes Gasvolumen (feucht)	81,35	8,0	735,3	75,6	51,51
Nach Behandlung mit Kalikugel (noch feucht)	81,55	9,3	735,1	74,0	51,45
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	128,00	9,1	733,8	844,7	47,13
Nach Zusatz mit Wasserstoff (feucht).	331,89	9,5	732,5	144,9	183,62
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	289,39	9,5	732,7	176,0	158,52

Resultat:

Sauerstoff 17,55

Stickstoff 82,45

100,00

Versuch XIV.

Der mit Fermentlösung beschickte und zugeschmolzene Kolben wurde zwei Wochen lang derselben Temperatur (40—50° C.) ausgesetzt, wie die Fibrinkolben.

Die Analyse des nach dieser Zeit ausgepumpten Gases ergab folgendes:

	Beob. Vol.	Tem- pera- tur	Baro- meter	Queck- silber- säule über d. Wanne	Corrig. Vol.
Aufgefangenes Volumen (feucht)	44,100	5,5	727,7	109,8	26,60
Nach Absorption der Kohlen- säure (trocken)	44,700	9,0	722,1	108,1	26,57
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	83,32	5,0	729,0	390,0	26,65
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	83,32	9,0	728,9	390,0	26,65
Nach Zufügung von Wasserstoff (feucht)	292,91	6,4	733,0	182,6	155,47
Nach Zusatz von Luft (feucht)	378,61	6,8	734,0	100,8	231,18
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	321,19	8,9	739,0	154,9	179,04

Resultat:

Sauerstoff	5,67
Stickstoff	94,33
	<hr/>
	100,00

Die Resultate dieser 3 Versuche sind nun in der That höchst bemerkenswerth. Aber nicht, dass die Fermentlösung allein schon Sauerstoff bindet, so fest, dass er nicht wieder ausgepumpt werden kann, und dass sie mit der Zeit immer mehr davon aufnimmt; auch nicht, dass diese Sauerstoffverzehrung von keiner Kohlensäureentwicklung gefolgt ist, wird uns Wunder nehmen, wenigstens nicht nach den vorhin mitgetheilten allgemeinen chemischen Erfahrungen; ein eigenthümliches Interesse gewinnen jene Analysen vielmehr dadurch, dass man sie mit dem Resultate von Versuch X zusammenhält. Dort wurde sogleich von vornherein dem fibrin- und fermentgefüllten Kolben jegliches noch restirende Gas, also auch jeglicher noch auspumpbare, nicht fest chemisch gebundene Sauerstoff genommen, und doch bestand das am Ende des Versuchs ausgepumpte Gas überwiegend aus Kohlensäure. Es liegt in der That nahe zu vermuthen, dass erst während der Berührung des Fibrins mit dem sauerstoffbeladenen Ferment, während der Reaction der beiden auf einander, Kohlensäure gebildet werde. Welches der beiden aber, ob das Fibrinmolekül oder das des Ferments die Kohlensäure ausgiebt, bleibt vor der Hand ungewiss.

Ich unterlasse es, schon hier alle die Betrachtungen die sich aufdrängen wollen, anzuschliessen. Es gehören hierher die Frage nach der Möglichkeit eines Freiwerdens von Stickgas, sowie praktische Folgerungen auf Grund der ökonomischen Bedeutung, welche man der Ausscheidung brennbarer Gase im Darne beilegen darf. Von diesen Fragen soll in einer folgenden Mittheilung die Rede sein, wenn erst eine genügende Reihe möglichst fehlerfreier Versuche, und solcher, bei denen namentlich auch die absoluten Werthe der gefundenen Zahlen ihre genürige, Berücksichtigung finden können, vorliegt.

Hier möge es genügen, als feststehende Resultate der

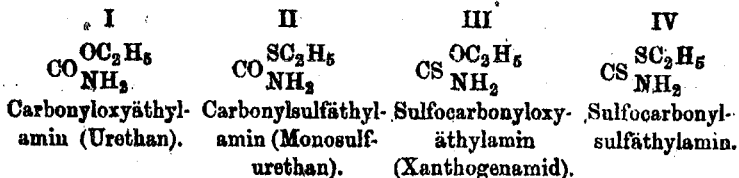
bis jetzt angestellten Versuche folgende 2 Punkte hervorzuheben: 1) dass es in der That möglich ist, „ungeformte Fermente“ unbehelligt durch lebendige niedere Organismen wirken zu lassen, und 2), dass, wenn nicht sämmtliche, so doch ein grosser Theil der im Darne höherer Thiere auftretenden Kohlensäure anderen Ursprungs ist, d. h. einem andern Prozesse seinen Ursprung verdankt, als die brennbaren Gase Wasserstoff und Grubengas.

Zur Kenntniss der geschwefelten Urethane;

von

R. Conrad und F. Salomon.

In einer Abhandlung über den geschwefelten Chlorkohlensäureäther¹⁾ hat der Eine von uns darauf hingewiesen, dass bei Ersetzung des Sauerstoffs im Urethan durch Schwefel drei Körper denkbar sind, deren Beziehungen zu einander und zum Urethan durch folgende Formeln klargelegt werden:



Von diesen Verbindungen sind das Urethan und das Xanthogenamid schon seit längerer Zeit bekannt; das Carbonylsulfäthylamin (II) wurde vor einiger Zeit dargestellt und ist in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben; es fehlte demnach zur Vervollständigung der Reihe nur noch das völlig geschwefelte Urethan.

Die Wege, welche man zur Darstellung des letztgenannten Körpers einschlagen konnte, waren sehr verschiedener Art.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 7, 252.

Das Nächstliegende war, durch Einwirkung von Kohlensulfochlorid auf Mercaptan, die Darstellung des Chlorides $\text{CS SC}_2\text{H}_5$ zu versuchen und dann diesen Körper mit Ammoniak zu zerlegen. Leider konnten wir diesen Weg nicht einschlagen, da es uns nicht gelang, das Kohlensulfochlorid in einigemassen erheblicher Quantität zu erhalten, auch bekamen wir beim Eingiessen, des als Kohlensulfochlorid abgeschiedenen Productes in Mercaptan keinen Körper von constantem Siedepunkt.

Wir versuchten nun das Sulfurethan durch Zersetzung des Aethers $\text{CS SC}_2\text{H}_5$ mit Ammoniak zu bekommen, allein auch diese Reaction verlief nicht im gewünschten Sinne, sondern wir erhielten als Hauptproduct Rhodanammonium, wie auch schon Husemann¹⁾ gezeigt hat.

Aus den Mutterlaugen resultirten mit Aether Spuren von Xanthogenamid, welches vielleicht durch Umsetzung des gesuchten Körpers mit Alkohol entstanden war.

Inzwischen hatten wir das Verhalten der Urethane gegen Phosphorsäureanhydrid studirt, und dabei gefunden, dass sowohl das Xanthogenamid, als auch das Carbonylsulfäthylamin beim Erwärmen mit dem genannten Körper unter Wasseraustritt Rhodanäthyl liefern.

Dies führte uns auf eine Reaction zurück, welche von Jeanjean²⁾ angegeben ist und welche uns vorher etwas unwahrscheinlich erschien.

Jeanjean bekam das Sulfurethan beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Rhodanäthyl.

Die Reaction scheint bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck nicht einzutreten, jedoch erhielten wir den Körper mit grösster Leichtigkeit, als wir das Gas bei 100° und unter dem Druck einer Wassersäule von 6 Fuss Höhe wirken liessen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 64.

²⁾ Procès verbaux des séances de l'académie des sciences et lettres de Montpellier 1863. 12. 26. Jahresbericht 19, 501.

Nach 6—8stündigem Einleiten ist die Reaction beendet, man unterbricht dann die Operation und stellt das Gefäss in eine Kältemischung, der ganze Inhalt krystallisirt alsdann. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether erhält man den Körper in schönen, farblosen, würfelförmlichem oder blättrigen rhombischen Krystallen, welche einen unangenehmen Geruch besitzen.

In Alkohol und Aether ist die Verbindung sehr leicht löslich, Wasser löst fast nichts davon.

Die Analyse gab folgende Resultate:

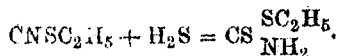
0,340 Grm. Substanz gaben 0,1865 H₂O und 0,374 CO₂, entspr.
0,0207 H und 0,102 C = 6,08% H und 30,9% C.

Stickstoffbestimmung:

0,172 Grm. Substanz gaben bei 10⁰ und 762 Mm. 17,0 C. N =
0,0203 N = 11,8% N.

	Berechnet	Gefunden:
C ₃ = 36	29,75	30,06
S ₂ = 64	52,89	—
H ₇ = 7	5,79	6,03
N = 14	11,57	11,80
	100,00	

Die Analyse stimmt also genau mit der Formel $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, und die Einwirkung des Schwefelwasserstoff auf das Rhodanäthyl stellt sich als einfache Addition dar:



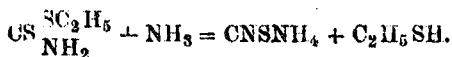
Der Schmelzpunkt des Sulfocarbonylsulfäthylamins liegt zwischen 41 und 42⁰.

Einwirkung von Ammoniak.

Lässt man die eben beschriebene Verbindung mit Ammoniak in weingeistiger Lösung einen Tag stehen, so tritt sehr bald Mercaptangeruch auf, verdunstet man jetzt die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade, so erhält man einen Körper, dessen Schmelzpunkt einige Grade tiefer liegt, als der der angewandten Substanz. Es schien wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Alkohol, unter Aus-

tritt von Mercaptan, Xanthogenamid gebildet sei, jedoch liess sich diese Reaction nicht genau verfolgen, da stets ziemlich bedeutende Mengen des unzersetzten Körpers beigemischt waren.

Erhitzt man das geschwefelte Urethan mit weingeistigen Ammoniak auf 100°, so zersetzt es sich unter Bildung von Mercaptan und Rhodanammonium.



Diese Reaction verläuft vollständig glatt, man bekommt die theoretische Ausbeute von Rhodanammonium.

Jeanjean gibt an, dass hierbei Sulfocarbamid entstehe, jedoch haben wir uns sowohl durch genaue Bestimmung des Schmelzpunktes, als auch durch Vergleichung der Reactionen überzeugt, dass der Körper mit Rhodanammon identisch ist.

Einwirkung von Kaliumalkoholat.

Das Kaliumalkoholat wirkt auf das Sulfurethan unter Bildung von Mercaptan, Rhodankalium und Alkohol.



Nachdem so das Verhalten und die Entstehung des in Frage stehenden Körpers, den Angaben von Jeanjean im Allgemeinen entsprechend gefunden ist, möge es gestattet sein, eine Zusammenstellung der Urethane und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu geben.

Wir haben zu diesem Zwecke die vier oben angeführten Urethane dargestellt und die einzelnen Reactionen und Zersetzungen genau mit einander verglichen.

Darstellung der Urethane.

Man erhält die Urethane durch die verschiedensten Reactionen, wie die weiter unten folgende Zusammenstellung zeigt.

Durch Zersetzung der entsprechenden Aether mit Ammoniak war es bis jetzt gelungen, das gewöhnliche Ure-

than und das Xanthogenamid darzustellen. Ein neuerdings angestellter Versuch hat uns gelehrt, dass auch das Carbonylsulfäthylamin, wenn auch nur in geringer Menge, bei der Zersetzung des Aethers $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ mit Ammoniak erhalten werden kann.

Das Carbonyldisulfäthyl wurde mehrere Tage mit alkoholischem Ammoniak hingestellt, die Flüssigkeit verdampft und der Verdampfungsrückstand mit Aether behandelt.

Beim Verdunsten hinterblieb eine geringe Menge weisser seideglänzender Blättchen, welche durch Schmelzpunkt und Reactionen, als der Körper $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ erkannt wurden; das andere Reactionsproduct war entsprechend den Angaben von Schmitt und Glutz ¹⁾ Harnstoff.

Um im Allgemeinen die hauptsächlichsten Bildungsweisen der Urethane klar zu legen, mögen die folgenden vier Reactionen dienen.

1. $\text{C}\equiv\text{NOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$
 Cyansäure. Alkohol. Urethan.
2. $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{NH}_3 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} + \text{NH}_4\text{Cl}$
 Carbonylsulfäthylchlorid. Carbonylsulfäthylamin.
3. $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} + \text{NH}_3 = \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$
 Xanthogenäther. Xanthogenamid.
4. $\text{CNSC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S} = \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$
 Rhodanäthyl. Sulfocarbonylsulfäthylamin.

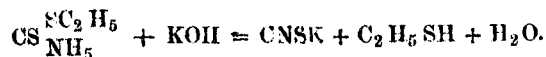
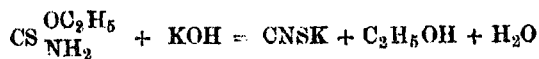
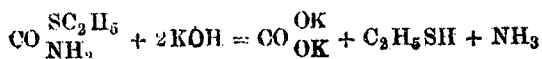
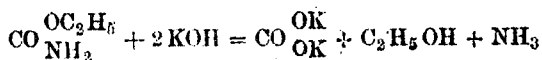
Verhalten der Urethane gegen Kaliumalkoholat.

Bei Einwirkung von alkoholischem Kali zeigen die Urethane ein ähnliches Verhalten, wie die entsprechenden Kohlensäure-, resp. Sulfokohlensäureäther.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1. 168.

Die Abkömmlinge der Carbaminsäure, welche also das Radical CO enthalten, gaben unter Austritt von Alkohol resp. Mercaptan, Kaliumcarbonat und Ammoniak, dagegen gaben die von der Sulfocarbaminsäure abzuleitenden Verbindungen, das Xanthogenamid und das völlig geschwefelte Urethan, neben Alkohol oder Mercaptan, Rhodankalium. Es erfolgt also bei den letztgenannten Körpern eine Umlagerung in dem Sinne, dass das Kalium eine Affinität des Schwefels an sich reisst. Bei diesem Process konnte man die Bildung von Isosulfocyankalium erwarten, jedoch zeigten die Reactionen, dass wir es mit dem gewöhnlichen Rhodankalium zu thun hatten; auch hat der Schwefel stets eine so starke Neigung, sich mit einem Metallatom zu verbinden, dass die Existenzfähigkeit eines Körpers von der Formel $C \begin{matrix} \text{---NK} \\ \text{---S} \end{matrix}$ sehr in Frage zu stellen ist.

Zusammenstellung der Reactionen des Kaliumalcohols.



Verhalten der Urethane gegen weingeistiges Ammoniak.

Auch die Einwirkung des Ammoniaks zeigt auf das Schlagendste, dass die hier besprochenen Urethane als die wahren Aetheramide der Kohlensäure und der Sulfokohlensäure zu betrachten sind. Die Reaction verläuft genau wie bei den Aethern¹⁾, nur treten natürlich hier sofort die Endproducte Harnstoff oder Rhodanammonium auf,

¹⁾ Dies Journ. [2] 6, 434.

während bei den Aethern gewöhnlich erst die Urethane selbst als Zwischenproduct resultiren.

Das hier auftretende Rhodanammonium ist, wie schon oben gezeigt, das gewöhnliche, auch das aus dem Xanthogenamid entstandene Product gab die charakteristischen Reactionen und hatte den Schmelzpunkt 148°.

Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid.

a. Phosphorsäureanhydrid und Urethan.

Mischt man Phosphorsäureanhydrid mit Urethan und erwärmt, so tritt sofort, unter lebhafter Reaction, der Geruch des Cyanätholins auf; jedoch war es nicht möglich etwas davon zu isoliren, und mussten wir uns mit der Feststellung einiger physikalischer Eigenschaften begnügen.

b. Phosphorsäureanhydrid und Carboxylsulfäthylamin.

Diese beiden Körper wirken ziemlich energisch auf einander. Die Mischung, der Destillation unterworfen, ergab mehrere Gramm einer bei 148° siedenden Flüssigkeit, welche sich durch den Geruch und ihre Zersetzungen als Rhodanäthyl erwies.

Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erhielten wir daraus den von Schmitt und Glutz¹⁾ zuerst beschriebenen Aether, welcher mit Ammoniak in die leicht erkennbaren Zersetzungsproducte Harnstoff und Mercaptan zerfiel.

c. Phosphorsäureanhydrid und Xanthogenamid.

Auch bei diesem Process resultirt das Rhodanäthyl als Endproduct, dasselbe wurde durch Siedepunktsbestimmung und Zersetzung mit Schwefelsäure genau identificirt.

Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das völlig geschwefelte Urethan wurde nicht unternommen, denn die Bildung dieses Körpers aus Schwefelwasserstoff und Rhodanäthyl beweist zur Genüge den Zusammenhang dieser Körper. Es erscheint nun nach diesen Reactionen

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1, 166.

als völlig unzweifelhaft, dass man die Rhodanwasserstoff-säure als das wahre Cyanid der Sulfokohlensäure anzusehen hat, ebenso wie die Cyänsäure CNOH das Cyanid der Kohlensäure repräsentirt.

Verhalten der Urethane gegen Bleioxyd.

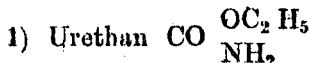
Es war vorauszusehen, dass die wahren Sulfurethane beim Kochen mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd in ähnlicher Weise Zersetzung erleiden würden, wie die Sulfharnstoffe.

Beim Kochen des Xanthogenamid's mit Bleioxyd war es uns nicht möglich, neben dem entstandenen Schwefelblei Urethan nachzuweisen, wahrscheinlich entsteht dabei Cyänsäureäther $\text{CNO C}_2\text{H}_5$, welcher beim Kochen mit Wasser weiter zerfällt.

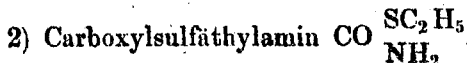
Bei Behandlung des Körpers $\text{CS} \begin{matrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ mit Bleioxyd bildet sich gleichfalls Schwefelblei, die Flüssigkeit riecht stark nach Rhodanäthyl, welches wir jedoch wegen Mangel an Substanz nicht isoliren konnten.

Verhalten der Urethane gegen einige Reagentien.

Zur schnellern Unterscheidung der einzelnen hier besprochenen Körper haben uns einige Reactionen sehr gute Dienste geleistet, und wir wollen dieselben der Vollständigkeit halber hier anführen.



Wird durch sämmtliche unten angeführte Reagentien nicht gefällt.



	In der Kälte.	In der Wärme.
Mit Hg Cl_2	weisser Niederschlag.	löslich.
„ Pt Cl_4	—	gelber Niederschlag.
„ Ag NO_3	weiss.	schwarz.
„ Cu SO_4	weiss krystallinisch.	unverändert.
„ Ti OH	gelb flockig.	schwarz unter Entwicklung von Mercaptan.

3) Xanthogenamid CS $\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

	In der Kälte.	In der Wärme.
Mit HgCl_2	weiss.	braunschwarz.
„ PtCl_4	—	gelb.
„ AgNO_3	weiss, später schwarz.	schwarz.
„ CuSO_4	weiss, später schwarz.	schwarz.
„ TlOH	schwarz.	schwarz ohne Mercaptan.

4) Sulfocarboxylsulfäthylamin CS $\begin{matrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

	In der Kälte.	In der Wärme.
Mit HgCl_2	weiss.	schwarz.
„ PtCl_4	gelb.	gelb.
„ AgNO_3	weiss, später schwarz.	schwarz.
„ CuSO_4	weiss.	schwarz.
„ TlOH	erst weiss dann schwarz.	zum Theil löslich, beim Erkalten Krystallabscheidung.

Man ersieht hieraus, dass die Unterscheidung der Urethane eine ziemlich einfache ist; namentlich ist die Reaction mit Thalliumoxydullösung¹⁾ sehr charakteristisch.

Zum Schluss der Abhandlung mögen nun auch die physikalischen Eigenschaften der besprochenen Körper, soweit sie uns bekannt geworden sind, eine Erwähnung finden.

Was zunächst die Löslichkeit betrifft, so sind die Urethane in Alkohol und Aether sämmtlich leicht löslich. Gegen Wasser verhalten sie sich etwas verschieden und zwar scheint die Löslichkeit mit steigendem Schwefelgehalt abzunehmen, so dass die völlig geschwefelte Verbindung darin fast unlöslich ist, während das Urethan selbst sich ziemlich leicht darin löst.

Die Krystallform der Urethane scheint auch in gewissem Zusammenhange mit der chemischen Zusammensetzung zu stehen. Sie krystallisiren alle monoklin, meist mit stark ausgebildeten Endflächen, wodurch sie fast immer blättrig erscheinen; es bietet sich vielleicht später noch einmal Gelegenheit, auf diesen Punkt zurückzukommen.

¹⁾ Aus Thallium, welches längere Zeit mit Wasser übergossen der Luft ausgesetzt war.

Schmelzpunkte.

Wir haben uns bemüht, auch diese einigermaßen sicher festzustellen, dieselben zeigen jedoch nicht die geringste Uebereinstimmung oder Regelmässigkeit.

CO $\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ Schmelzpunkt 51–52°.

CO $\begin{matrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ Schmelzpunkt 107–109°.

CS $\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ Schmelzpunkt 38°.

CS $\begin{matrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ Schmelzpunkt 41–42°.

Am meisten differirt das Carboxylsulfäthylamin, worauf diese eigenthümliche Abweichung zurückzuführen ist, muss späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Der „Kampf um's Dasein“ unter den Molekülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik¹⁾;

von

L. Pfaundler.

Es sei mir gestattet, in kurzen Zügen einige interessante Beziehungen anzudeuten, welche sich zwischen wichtigen Principien scheinbar weit abstehender naturwissenschaftlicher Disciplinen nachweisen lassen.

In Pogg. Ann. 131, 60 habe ich unter der Aufschrift: „Beiträge zur chemischen Statik“ eine Theorie der Dissociationserscheinungen, der Massenwirkung, der reciproken Reactionen und der Gleichgewichtszustände zwischen letztern entwickelt, welche sich inzwischen mehrfacher Anerkennung von Seiten der Chemiker erfreut hat, und von der ich hoffe, dass sie nach weiterer Ausbildung

¹⁾ Aus Pogg. Ann. Jubelband, S. 182 ff.

im Stande sein werde, noch verwickeltere Affinitätserscheinungen zu erklären.

Im Nachstehenden will ich nun zu zeigen versuchen, dass zwischen den Vorgängen der Entstehung gewisser chemischer Verbindungen durch partielle Dissociation und reciproke Reactionen einerseits und der Entstehung der Arten durch natürliche Züchtung nach der Darwin'schen Theorie andererseits eine tiefgehende Analogie vorhanden ist, so zwar, dass die Hauptprincipien beider Theorien vielfach zusammenfallen.

Ich glaube auch zeigen zu können, dass, wie die Darwin'sche Theorie im Stande ist, an Stelle des teleologischen Principis der bewussten, beabsichtigten Zweckmässigkeit ein rein natürliches Princip zu substituiren, es auch gelingen dürfte, Vorgänge in der unorganischen Natur, welche, wenn auch weniger ausgesprochen, einen gewissen Charakter von absichtlicher Zweckmässigkeit zu haben scheinen, mit Hilfe meiner obgenannten Theorie ungezwungen zu erklären.

Bei dem herrschenden Streben, den geheimnissvollen Unterschied zwischen organischer und unorganischer Natur aufzudecken und zu eliminiren, dürfte die Nachweisung einer solchen Analogie zwischen den fundamentalsten Vorgängen in beiden Reichen an sich nicht ohne Interesse sein. Dasselbe wird aber offenbar gesteigert durch die Ueberlegung, dass die Vorgänge in der unorganischen Natur als die einfacheren zuerst erklärt werden müssen und ihre Erklärung dann massgebend und wegweisend werden müsse für die complicirteren Erscheinungen des Organischen.

Indem ich zwar die Bekanntschaft mit Clausius' Theorie der Aggregatzustände¹⁾ und mit der in der citirten Abhandlung²⁾ entwickelten Theorie der Dissociation und reciproken Reactionen zum Verständniss des Nachfolgenden voraussetzen muss, erlaube ich mir dennoch eine

¹⁾ Pogg. Ann. 100, 370.

²⁾ Pogg. Ann. 181, 60.

Darlegung der Hauptpunkte der letzteren Theorie mit specieller Berücksichtigung ihres Verhältnisses zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie vorauszuschicken.

Es seien zwei gasförmige Körper vorhanden von der Zusammensetzung:



A, B, C und D seien Atome verschiedener Elemente, die sich zu den Molekülen $\left. \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$ und $\left. \begin{array}{l} C \\ D \end{array} \right\}$ chemisch verbunden haben. Wir mischen die beiden Gase, welche nun chemisch auf einander einwirken können und es fragt sich was das Resultat sein wird.

Nach der meistverbreiteten, einfachsten Vorstellung werden die chemischen Reactionen durch die Stärke der Affinitäten der Stoffe beherrscht. Um einschlägige Fragen im Voraus beantworten zu können, waren deshalb die Chemiker seit langer Zeit beschäftigt, die Stärke der Affinität zwischen verschiedenen Stoffen zu vergleichen. Es entstanden dadurch die Verwandtschaftstabellen von Geoffroy, Bergmann, Guyton de Morveau und Anderen, denen wir als Schluss die elektrochemische Spannungsreihe von Berzelius anreihen können.

Letztere ordnet die Elemente in eine Reihe mit positivem und negativem Ende, wobei dann die Elemente desto grössere Affinität zu einander besitzen sollen, je weiter sie in der Reihe von einander abstehen.

Denken wir uns auch hier die gewählten Elemente in diese Reihe gestellt und ihre Plätze durch das folgende Schema ausgedrückt:



Wir würden dann folgern, dass A zu D eine grössere Verwandtschaft hat, als zu B und dass daher B durch D verdrängt werde. Es würde daher eine Wechselersetzung von



und eine Bildung der neuen Moleküle



vorauszusagen sein, weil dadurch dem **Drange** der stärkern Affinitäten Rechnung getragen wird.

Die Moleküle (I) bezeichnen wir dann manchmal als die schwächeren, lockerern, die Moleküle (II) als die stärkeren, festeren chemischen Verbindungen.

Wir wissen, wie zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel stattfinden, und wie gerade diese Ausnahmen den genialen Chemiker Bertholet veranlasst haben, seine von den Ansichten Bergmann's vollständig abweichende Theorie der Affinitätserscheinungen aufzustellen, nach welcher auch die Masse der einwirkenden Stoffe und die physikalischen Eigenschaften der Cohäsion und Elasticität als massgebend betrachtet werden.

Fragen wir nun, ob nach dem heutigen Stande der Wissenschaft die Theorie von Berzelius noch aufrecht erhalten werden kann, und beschränken wir uns dabei mit Ausserachtlassung der elektrischen Beziehungen auf das empirische Gesetz, das in der Aufstellung einer chemischen Spannungsreihe enthalten ist.

Die Wahrnehmung, dass im Allgemeinen jene Elemente am entferntesten von einander in der Reihe stehen, welche bei ihrer Verbindung am meisten Wärme entwickeln, lässt uns sofort erkennen, dass dieses Gesetz nur ein Theil oder eine Folge eines viel allgemeineren Gesetzes ist, nämlich des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie¹⁾. Denn aus diesem Hauptsatze folgt bekanntlich unter anderem, dass diejenigen Reactionen begünstigt sind, bei welchen mehr Wärme entwickelt wird.

¹⁾ Siehe: Schröder v. d. Kolk, über die mech. Energie der chem. Wirk. Pogg. Ann. 1867, 131, 277, 408, und die Darstellung in A. Naumann's Grundriss der Thermochemie, S. 127, wo auch die übrige einschlägige Literatur angegeben ist.

Ist die Bildung der Molek.



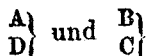
aus den Elementen von weniger Wärmeentwicklung begleitet, als die Bildung der Moleküle



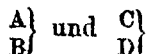
so würde eine Rückbildung der letzteren in erstere eine Wärmebindung unter Spannkraftsvermehrung, das ist eine negative Verwandlung, erfordern, welche nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie nicht ohne Compensation durch eine äquivalente positive Umwandlung stattfinden kann.

So weit nun die Berzelius'sche Spannungsreihe ein Ausdruck dieser Folgerung ist, hat sie noch heute ihre Bedeutung. Ueberall dort, wo durch secundäre Vorgänge unter Berücksichtigung des zweiten Hauptsatzes andere Wirkungen als Folge sich ergeben, zeigt sich auch die Spannungsreihe mit einer Ausnahme behaftet. Wir haben somit an Stelle der Spannungsreihe den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als Fundamentalgesetz der Theorie der Chemie anzuerkennen, und gehen nun daran, hieraus Folgerungen zu ziehen.

Lassen wir auf das Gemisch der Moleküle



von einem wärmeren Körper Wärme übergehen, so kann dieser Uebergang als positive Verwandlung von einer äquivalenten oder kleineren negativen Verwandlung begleitet sein; es kann also die Rückbildung in die Moleküle

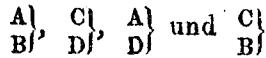


oder überhaupt eine solche Reaction eintreten, durch welche Wärme in Spannkraft verwandelt wird.

Es kann also dann eine Anordnung erfolgen, welche mit der chemischen Spannungsreihe im Widerspruche steht.

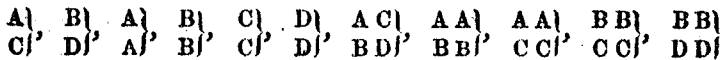
42 Pfaundler: Der Kampf um's Dasein unter den

Diese Verhältnisse als bekannt vorausgesetzt, wollen wir uns nun vorstellen, es sei in einem Raume eine beschränkte Zahl von Molekülen der Zusammensetzungen:



eingeschlossen und es werde keine Wärme zu- oder abgeführt, auch die Temperatur des Raumes bleibe constant.

Aus den obigen Molekülen kann im Allgemeinen eine Reihe anderer Moleküle, z. B. von nachstehenden Zusammensetzungen hervorgehen:



u. s. w. Von diesen neuen Molekülen erfordern nach den früher gemachten Voraussetzungen die Moleküle: $\begin{matrix} A\} & B\} \\ A\}' & B\}' \end{matrix}$

etc. zu ihrer Entstehung aus den früheren Wärmebindung, weil sie (in der Regel) mit weniger Affinität verknüpft sind. Am meisten Wärmebindung würde die vollständige Isolirung der Elemente A, B, C, D, wenn sie überhaupt erfolgte, erfordern. Dagegen wird durch die Bildung der höhern Verbindungen wie z. B. $\begin{matrix} A\ C\} \\ B\ D\}' \end{matrix}$ in der Regel Wärme

frei und dasselbe wird im Allgemeinen auch bei den sogenannten condensirten Verbindungen (Polymeren) z. B.

bei $\begin{matrix} A\ A\} & B\ B\} \\ B\ B\}' & C\ C\}' \end{matrix}$ etc. stattfinden. Kurz, es können im

Allgemeinen aus den viererlei Molekülen, die ursprünglich vorhanden sind, unter Wärmeverbrauch oder Wärmeentwicklung neue Moleküle mit veränderter Zusammensetzung und andern Eigenschaften hervorgehen. Da aber die Temperatur des Raumes constant bleiben und keine Wärme zu- oder abgeführt werden soll, so ist eine Verwandlung der ursprünglichen Moleküle in solche, welche zu ihrer Bildung Wärmebindung erfordern, nur möglich, wenn zugleich eine äquivalente entgegengesetzte Verwandlung stattfindet.

Um diese Beziehungen allgemeiner und genauer zu fassen, können wir uns folgendermassen ausdrücken:

Es können mit den Molekülen Verwandlungen vor sich gehen in positivem und negativem Sinne. Als solche wären aufzuzählen:

I. Positive Verwandlungen:

1. Verminderung der Spannkraft innerhalb des Moleküls.
2. Umsetzung von Molekülen in solche von geringerer Spannkraft (Entstehung chemisch festerer Moleküle).
3. Verbindung von Molekülen zu zusammengesetzten.
4. Uebergang von Wärme in ein kälteres Molekül. (Ausgleichung des Temperaturüberschusses.)

II. Negative Verwandlungen:

1. Vermehrung der Spannkraft innerhalb des Moleküls.
2. Umsetzung von Molekülen in solche von grösserer Spannkraft (wärmebindende Reactionen, Entstehung lockerer Verbindungen).
3. Zersetzung von Molekülen.
4. Anhäufung von Temperaturüberschuss auf einem Molekül.

Da unter den Molekülen unter den angenommenen Verhältnissen ein vollkommener Kreisprocess herrscht, so müssen die positiven und negativen Verwandlungen in gleicher Grösse stattfinden, wobei dann im einzelnen Falle mit jeder Art negativer Verwandlung jede Art positiver und umgekehrt verbunden sein kann. Nur bleibt ausserdem die Bedingung der Constanz des Verhältnisses zwischen der lebendigen Kraft der innern und der äussern Bewegung im Ganzen zu erfüllen.

Es kann somit die Bildung von $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \begin{matrix} C \\ D \end{matrix}$ aus $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C \\ D \end{matrix}$, als positive Verwandlung, im Allgemeinen compensirt werden durch irgend eine der folgenden negativen Verwandlungen, als z. B.:

1. durch Zerfall eines andern Moleküls $\left. \begin{matrix} A & C \\ B & D \end{matrix} \right\}$ in seine Bestandtheile,
2. durch Lockerung mehrerer anderer Moleküle,
3. durch Anhäufung der fortschreitenden Geschwindigkeit (Molekültemperatur) auf dem nämlichen oder auf andern Molekülen,
4. durch gleichzeitiges Stattfinden mehrerer der genannten Vorgänge.

In welcher Weise diese Verwandlungen durch die Stösse der Moleküle vermittelt werden und wie es von den jeweiligen Umständen abhängen müsse, welche der aufgezählten Veränderungen im speciellen Fall erfolgen werden, habe ich bereits in meiner mehrfach citirten Abhandlung auseinandergesetzt.

Berücksichtigt man den Umstand, dass die lebendige Kraft der Atome innerhalb des Moleküls (die Atomtemperatur) in verschiedenen Bewegungszuständen (schwingenden, rotirenden Bewegungen) bestehen kann, so lässt sich ein Schluss auf die unendliche Mannigfaltigkeit der möglichen Bedingungen und der möglichen Fälle ziehen. Das schliessliche Resultat wird also allgemein nur dahin formulirt werden können, dass die Moleküle auch bei constanter (Mittel-) Temperatur des Raumes eine grosse Reihe von Veränderungen erleiden, die wir als positive und negative Abweichungen, Variationen von einem gewissen Mittelzustande betrachten können, den die Moleküle dann besitzen würden, wenn sie einmal Alle zugleich im gleichen Zustande sich befänden.

In meiner frühern Abhandlung habe ich für den einfachsten der hierher gehörigen Processe, bei welchen nur einfache Zersetzung einer einzigen Molekülgattung und keine Wechselersetzung vorkommt, den von Deville gewählten Namen Dissociation beibehalten; die Vorgänge der partiellen Wechselersetzung, oder wie ich sie damals nannte: „partiellen Zersetzung durch Wahlverwandtschaft“, bildeten aber eigentlich den allgemeinen Fall, von welchem

die Dissociation ein specieller und zwar der einfachste Fall ist.

Es dürfte sich daher nicht empfehlen, den letztern Ausdruck, dem durch Deville eine ganz bestimmte, begrenzte Bedeutung ertheilt wurde, zu verallgemeinern, sondern es wird zweckmässiger sein, einen neuen Ausdruck zu erfinden, der das Gemeinschaftliche der hierher gehörigen Vorgänge ausdrückt. Gerade die Schöpfung eines solchen Namens ist aber schwierig. Die Ausdrücke „Partielle Zersetzung und Umsetzung“ oder „partielle Zersetzung und Wechselersetzung“ zählen die Fälle auf, statt sie gemeinschaftlich zu benennen. „Transsociation“ trifft auch nicht das Richtige und wird wohl auch von den Philologen verboten werden. Am richtigsten würde ich die ganze Theorie nennen:

„Theorie der gleichzeitigen¹⁾ reciproken Reactionen als Folge der Variation der Moleküle.“

Allein dieser Name ist nicht blos zu lang, er bezeichnet auch nicht die Erscheinung selbst, sondern die von mir vorgeschlagene Erklärung derselben. „Gleichzeitige reciproke Reactionen“ allein ist zu unbestimmt. Ich schlage nun vor, den kurzen Ausdruck „Concurrenz der Moleküle“ zu gebrauchen und hoffe, indem ich mich nun der in der Ueberschrift angedeuteten Hauptaufgabe dieser Abhandlung zuwende, zu Gunsten dieser Bezeichnung Argumente beibringen zu können.

* * *

Bisher wurde immer angenommen, dass Temperatur und Volumen des Raumes, Zahl der darin enthaltenen Atome u. s. w., kurz alle den Molekülen gemeinsamen Bedingungen constant erhalten werden.

So lange dies geschieht, wird nach einmal eingetrete-

¹⁾ Der Zusatz „gleichzeitig“ ist nöthig, um von jenen reciproken Reactionen zu unterscheiden, die durch verschiedene Verhältnisse, z. B. verschied. Temperatur, Druck etc. eingeleitet werden.

nem Gleichgewichte keine bleibende Veränderung im Zahlenverhältnisse der einzelnen Molekülvariationen eintreten. Das zufällige örtliche oder zeitliche Ueberhandnehmen zusammengesetzter Moleküle z. B. wird durch die dadurch bedingte momentane Verminderung der einfachen Moleküle selbst regulirt; denn die „Aufzehrung“ der letztern macht auch die Entstehung neuer zusammengesetzter Moleküle seltener, während umgekehrt die Häufigkeit der letztern ihren Zerfall beschleunigt.

Dasselbe ist umgekehrt der Fall, wenn zufällig irgendwo oder irgendwann das Zerfallen der Moleküle in einfachere überhandnehmen würde; die vermehrten Conflictte der letztern selbst müssen den Regulator liefern, der ihre Ueberzahl beschränkt.

Wem fällt nun hierbei nicht die Analogie auf, mit dem Gleichgewichte im Haushalte der Natur, mit der gegenseitigen Regulirung der Zahl der Thiere, z. B. bei ihrem Kampfe ums Dasein?

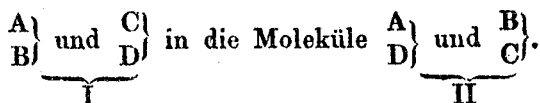
Dies wäre die erste Analogie, die ich andeuten wollte.

Lassen wir nun Störungen von Aussen eintreten. Es werde z. B. die Temperatur gesteigert. Sogleich verändern sich die Existenzbedingungen der Moleküle, die Temperaturerhöhung begünstigt die einfacheren, ist „schädlich“ für die complicirteren Moleküle, das Gleichgewicht wird gestört, und im Kampf ums Dasein neigt sich der Sieg zu Gunsten der einfacheren Moleküle, bis ihre Zahl um ein Gewisses erhöht, die ihrer Gegner entsprechend vermindert ist. Liessen wir statt dessen die Temperatur sinken, so würden umgekehrt die zusammengesetzteren Moleküle zur Herrschaft gelangen.

In ganz analoger Weise hat sich auf der Oberfläche der Erde mit Aenderung des Klimas innerhalb langer Perioden der Charakter der Fauna und Flora verändert, indem veränderte Verhältnisse jener Thier- und Pflanzenklasse das Uebergewicht verschafften, deren Existenzbedingungen vorherrschend verbessert wurden. Aehnliche Vorgänge wiederholen sich fortwährend auch in kleineren Zeitperioden. Dies wäre eine zweite Analogie.

Wären die in Betracht gezogenen Moléküle nicht Bestandtheile eines Gases, sondern einer tropfbaren Flüssigkeit, so würde sich dadurch für die bisherigen Betrachtungen kein Unterschied ergeben. An die Stelle der geradlinigen fortschreitenden Bewegung tritt eine andere, wie sie Clausius für die Flüssigkeitsmoleküle angenommen hat. Jeder Tropfen eines Gemisches zweier auf einander wechsellösend wirkender Flüssigkeiten ist eine Welt von Molekülen, deren Gattungen mit einander um die Existenz concurriren. Ruhe kann unter ihnen (so lange sie flüssig bleiben) nicht eintreten, wohl aber ein Gleichgewicht ihrer Reactionen.

Nehmen wir den einfachen Fall, es handle sich nur um die Umsetzung der Moleküle:



Hierbei ist es nun möglich, dass das Gleichgewicht sich herstellt, sobald die Zahl der ersteren Moleküle (I) ungefähr gleich der Zahl der letztern (II) geworden; es ist ebenso möglich, dass das Gleichgewicht ein bedeutendes Ueberwiegen der einen oder der andern Molekülgattung erfordert. Es ist aber auch der Grenzfall möglich, dass erst bei nahezu vollständiger Aufzehrung der einen Molekülgattung die andere als Sieger überbleibt. Letzteres wäre B. bei sehr überwiegender Affinität zwischen A und D, B und C gegenüber der Affinität zwischen A und B, C und D der Fall.

Die totale Wechsellösendung ist nur ein specieller Fall und zwar ein Grenzfall der partiellen Wechsellösendung. Wie häufig dieser Grenzfall auftritt, ist noch nicht bekannt, ich glaube er ist seltener, als bisher angenommen wurde.

Auch hierfür finden sich nun genug Analogien in der belebten Welt. Ich brauche nicht erst Thier- oder Pflanzenspecies aufzuzählen, die im Kampf ums Dasein ganz ausgerottet wurden, oder lange Zeiträume hindurch die

Fortsetzung ihres Daseins nur durch die Seltenheit der Individuen ermöglicht haben.

Nun kommen wir zu einem besonders bemerkenswerthen Punkte. In Einem Falle scheint die Reaction der beiden Flüssigkeiten immer zum vollständigen Siege der einen Molekülgattung über die andere zu führen, nämlich dann, wenn die Molekülgattung Eigenschaften besitzt, oder annimmt, welche für ihre Erhaltung besonders günstig sind. Solcher Eigenschaften kommen insbesondere zwei vor. Die erste ist der gasförmige Zustand. Moleküle, welche gasförmig geworden, entfliehen, falls hierzu Gelegenheit geboten wird, dem Bereiche der begegnenden Moleküle und erhalten sich dadurch. Der zweite Fall ist der, wenn Moleküle sich zu festen Gruppen lagern können, welche, weil nicht mehr theilnehmend an der molekularen (fortschreitenden) Bewegung aus dem Bereiche der concurrirenden Moleküle treten und sich so der Rückbildung entziehen.

Hier nun wird die Analogie mit dem Princip der natürlichen Züchtung recht auffällig.

Suchen wir, um dies recht deutlich zu erkennen, zunächst die analogen Vorgänge auf, welche den in der Darwin'schen Theorie wichtigen Grundbegriffen der Vererbung und Anpassung correspondiren.

Die Vererbung ist ein Vorgang, bei welchem in steter Wiederkehr Individuen mit ähnlichen Eigenschaften entstehen. Unter den Molekülen gibt es nun freilich keine Fortpflanzung, aber einen Kreisprocess, der an Stelle der Fortpflanzung und Vererbung bewirkt, dass immer wieder Moleküle mit ähnlichen Eigenschaften auftreten.

Die Anpassung beruht bekanntlich auf einer fortwährenden meist nur geringen, manchmal grössern Abweichung der Eigenschaften der neu auftretenden Individuen (Variation), welche es ermöglicht, dass bei der Concurrenz der Individuen unter sich und im Kampfe mit äussern Einflüssen auch solche Eigenschaften vorkommen, die sich durch Vortheilhaftigkeit auszeichnen und deshalb zur Bevorzugung der damit behafteten Individuen dienen.

Indem im Kampfe ums Dasein die Individuen mit günstigen Variationen vorherrschend erhalten bleiben, erhalten sich auch die günstigen Variationen selbst und führen so zur Erscheinung der Anpassung.

Die Variation der Moleküle wurde schon oben besprochen; ebenso wurde vorhin angedeutet, dass es für Moleküle einer Flüssigkeit als günstige Variation anzusehen ist, wenn sie den Aggregatzustand wechseln. Es ist leicht einzusehen, welche Eigenschaften ein Molekül momentan haben muss, damit es geeignet wird, in festen oder in gasförmigen Zustand zu gelangen.

Möglichst geringe Atom- und Molekültemperatur wird für erstere, möglichst hohe Atom- und Molekültemperatur wird für die letztere Aggregatzustandsänderung günstig sein. Es erhalten sich also auch hier die extremen Formen, während die Mittelformen zu Grunde gehen.

So wie nun bei der natürlichen Züchtung eine ursprünglich nur an wenigen Individuen auftretende günstige Eigenschaft nach und nach auf alle Individuen übergeht (weil eben die andern zu Grunde gehen), so muss auch in dem mit Molekülen gefüllten Raume diejenige Umsetzung, welche Moleküle hervorgehen lässt, die wegen ihrer Eigenschaften eine grössere Erhaltungsfähigkeit besitzen, überwiegend und allgemein werden.

Die hierher gehörigen chemischen Thatsachen hat schon längst Berthollet hervorgehoben, indem er darauf hinwies, dass vorherrschend jene Reactionen stattfinden, welche mit Bildung eines Niederschlages oder Austreibung eines Gases verbunden sind. Dass z. B. schwefelsaures Kali mit Chlorbarium sich umsetzt, obwohl Schwefelsäure zu Kali stärkere Verwandtschaft hat, als zu Baryt; dass z. B. die schwächere Phosphorsäure die stärkere Schwefelsäure bei jenen Temperaturen austreibt, bei welchen letztere verdampfen kann u. s. w. u. s. w.

Ja, Berthollet hat bereits die Ansicht ausgesprochen, dass im ersten Momente stets nur eine partielle Reaction eintrete, welche dadurch zur totalen werde, dass die ge-

fällen oder gasförmig gewordenen Verbindungen der Einwirkung der gelöst gebliebenen entzogen werden. Kurz, Berthollet war auf bestem Wege, die Theorie aufzustellen, die ich im Eingange besprochen habe, und er wäre sicherlich zum Ziele gelangt, wenn ihm bereits die Ergebnisse der mechanischen Wärmetheorie und speciell die Theorie der Aggregatzustände von Clausius zu Gebote gestanden wären. So aber musste er bei den nicht weiter zerlegbaren Begriffen der Cohäsion und Elasticität stehen bleiben.

Kehren wir zur Ausführung der Analogie zurück. Wäre das durch die chemische Spannungsreihe ausgedrückte Gesetz allein massgebend für die chemischen Vorgänge, so würde bald ein Endzustand eingetreten sein. Die stärksten Säuren hätten sich mit den stärksten Basen vereinigt, die schwächeren Verbindungen wären verdrängt worden durch die stärkeren.

Aehnliches würde in der belebten Welt eintreten, wenn nur das Recht des Stärkern Geltung hätte. Allein dies ist glücklicher Weise nicht der Fall. Durch Vererbung und Anpassung haben z. B. Thierspecies die Eigenschaft erlangt, zu entfliehen oder sich zu verbergen. Dies macht die Fortexistenz auch der schwächeren Gebilde möglich.

Ganz analog sind die Vorgänge, welche die Entstehung schwächerer, chemischer Verbindungen selbst unter Zersetzung stärkerer bei den in grossem Massstabe stattfindenden Reductionsvorgängen ermöglichen.

Ich meine damit die Reduction der Kohlensäure und des Wassers in den Pflanzen bei der Bildung der einfachsten „organischen“ Verbindungen. Es ist hier nicht der Platz, es näher auszuführen, wie die Zersetzung dieser Verbindungen, welche sonst die höchsten Temperaturgrade erfordert, bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur eingeleitet, sondern auch fortgeführt werden kann.

Angenommen (beispielsweise), es sei die Ameisensäure die erste Verbindung, welche in der Pflanze aus Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff ent-

steht.¹⁾ Wer ordnet nun die Atome des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs so, dass sie Ameisensäure bilden? Ich antworte: „der Zufall!“

Schliessen wir Wasserdampf und Kohlensäure in einen Raum ein, so werden, ja müssen unter der ungeheuer grossen, jede Vorstellung weit übertreffenden Anzahl von Zusammenstössen hin und wieder einige vorkommen, welche die Entstehung von Ameisensäure ermöglichen. Es werden natürlich Milliarden von Zusammenstössen erfolglos sein; das einemal wird die Atomtemperatur von CO_2 zu niedrig sein, so dass sich C nicht abtrennen kann, das anderemal ist dies bei H_2O der Fall, das drittemal erhält das Gebilde durch den Stoss eine zu hohe Atomtemperatur, so dass es sich nicht halten kann u. s. w. u. s. w. Kurz es braucht ein besonders glückliches Zusammentreffen aller Bedingungen, welches natürlich sehr selten sein muss.

Nach den Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung muss es aber doch irgend eine, wenn auch enorm grosse Zahl von Zusammenstössen geben, auf welche ein günstig verlaufender Fall trifft, wodurch Ameisensäure entsteht.

Es besteht zwischen der Zahl der Stösse und der Zahl der dadurch erfolgten Bildungen ein ebensolches Missverhältniss, wie in der organischen Natur zwischen der Anzahl der Keime und der Anzahl der zur Ausbildung (und Fortpflanzung) gelangenden Individuen.

Die durch „Zufall“ entstandenen ersten Ameisensäuremoleküle würden sich aber nicht bleibend erhalten oder vermehren, wenn wir auch die Wärme ersetzten, welche bei ihrer Bildung verbraucht wurde. Denn ebenso oft als ein Ameisensäuremolekül entsteht, kommt durchschnittlich Eines zur Zersetzung. Damit die Entstandenen fortbestehen und vermehrt werden, müssen Bedingungen hergestellt werden, welche für die Erhaltung derselben günstig sind. Es muss z. B. durch irgend einen Vorgang die ge-

¹⁾ Es soll damit durchaus nicht behauptet werden, dass wirklich die Ameisensäure die zuerst gebildete Verbindung sei, oder dass überhaupt eine bestimmte Verbindung immer die erste sei.

bildete Ameisensäure entführt oder fixirt werden.¹⁾ Dann wird nach und nach und zwar im Grunde genommen wirklich auf dem Wege des sogenannten Zufalls Das eintreten, was uns von vornherein ganz und gar nicht als eine „zufällige“ Erscheinung möglich schien, was wir vielmehr als eine mit bewusstem Zwecke ausgeführte Reaction auffassen mussten: es wird eine beliebig grosse Menge von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen sich aus ihrer bisherigen Anordnung lösen und in jene neue, complicirte Anordnung zusammentreten, die wir Ameisensäure nennen.

Damit wäre ich nun bei dem Punkte angelangt, den ich Eingang angeedeutet habe, dass es nämlich mit Hilfe der Theorie der Concurrrenz der Moleküle gelingt, scheinbar absichtliche, insbesondere scheinbar bewusst zweckmässige Vorgänge innerhalb der unorganischen Natur zu erklären. Ich habe dies zwar schon in meiner frühern Abhandlung gezeigt, indem ich die sogenannte prädisponirende Wahlverwandtschaft erklärte.²⁾ Der Name „Prädisponiren“ drückt es deutlich aus, dass die betreffenden Vorgänge den Schein eines mit bewusstem Zwecke ausgeführten Handelns an sich tragen. Eine andere Gruppe hierher gehöriger Erscheinungen, bei welchen eine gewisse Willkür vorhanden zu sein scheint, nämlich das Verhalten der übersättigten Lösungen, das scheinbar unmotivirte

¹⁾ Siehe diesbezüglich: D. J. Sachs, Lehrb. d. Botanik 1868. S. 536.

²⁾ Z. B.: Die Chemiker kennen viele Fälle, in welchen die Bildung einer Säure durch Anwesenheit einer Basis befördert wird, mit der sich dann die Säure verbinden kann. Die Basis prädisponirt also die anwesenden Moleküle die Säure zu bilden, damit sie dann durch dieselbe abgesättigt werden können. Wir können diesen Vorgang erklären, indem wir annehmen, dass durch die Molekularstösse auch ohne Anwesenheit der Basis kleine, vielleicht gar nicht nachweisbare Mengen der Säure entstehen, die auch fortwährend wieder zurückgebildet würden. Bei Anwesenheit der Basis wird das Verbindungsvermögen der Säure mit der letztern zu einer nützlichen Eigenschaft, indem sie die gebundene Säure vor der Rückbildung beschützt und ihre Anheftung ermöglicht. (Entstehung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Kalk.)

Explodiren mancher Präparate u. s. w., hoffe ich ebentalls nächstens ähnlich erklären zu können.

Auf den Laien wird es stets am meisten den Eindruck eines bewusstzweckmässigen Handelns machen, wenn er sieht, wie die complicirtesten, regelmässigesten Anordnungen der Moleküle in den Krystallen und in den organischen Gebilden hervorgehen.

Ueber das Wachsen der Krystalle habe ich früher¹⁾ einige hierher einschlägige Andeutungen gegeben und ich vermüthe, dass auch z. B. das Krystallinschwerden der Stahllaxen, die Metamorphosirung der Gesteine u. dergl. mit den hier besprochenen Principien im Zusammenhange stehen.

Bezüglich der Bildung der organischen Verbindungen möchte ich zu den oben gegebenen Ausführungen nur noch die Andeutung hinzufügen, dass wir, wenn auch weit davon entfernt, die Urzeugung völlig zu erklären, doch, wie mir scheint, um einen Schritt näher gekommen sind.

Treffen unter Milliarden von Stössen Einmal Moleküle so zusammen, dass eine einfache organische Verbindung entsteht, so werden unter Milliarden von Milliarden Stössen auch complicirtere entstehen können. Ist die Zahl der Stösse unbegrenzt, so können wir auch keine Grenze setzen für die möglichen Bildungen.

* * *

Zum Schlusse noch einige allgemeine Gesichtspunkte über die Stellung des bei der Concurrenz der Moleküle stattfindenden Vorgangs zu den grossen Veränderungen im Weltall.²⁾ Man hat das letztere nicht ohne Glück mit einer Uhr verglichen. Aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie hat man die Consequenz gezogen, dass die Weltuhr auch einmal ablaufen müsse. Ist das treibende Gewicht einer Uhr zu Boden gesunken, so

¹⁾ In der Abhandlung: Neue Theorie der Regeneration des Eises. Wiener Akademieberichte. Bd. 59, 1869.

²⁾ Die hier mitgetheilten Gesichtspunkte habe ich zuerst vor zwei Jahren in meinen Vorlesungen über Wärmelehre veröffentlicht.

ist alle vorhandene Arbeit in Wärme verwandelt, die nicht verwendbar ist, um das Gewicht wieder zu heben. Die Entropie (des Uhrwerks) hat ihr Maximum erreicht. Was aber verzögert den Eintritt dieses Endes, indem es das Gewicht am schnellen Fallen hindert? Es ist das Pendel, welches, durch günstigen Zusammenstoss der Zähne mit dem Ankerhaken (Echappement) in Bewegung erhalten, bei jedem Schläge zu negativen Verwandlungen Anlass giebt, indem das Pendelgewicht gehoben wird und auch im Räderwerk theilweise Arbeitsleistungen hervorgebracht werden, die einen Theil des Arbeitsverbrauches des sinkenden Gewichtes compensiren; die so hervorgebrachten periodischen Verminderungen der Entropie werden freilich durch ebenso grosse Vermehrungen derselben (beim Zurücksinken des Pendels) aufgewogen, so dass ihr Zuwachs im sinkenden Gewichte unverändert bleibt. Aber verlangsamt wird hierdurch die Zunahme der Entropie, ihr verfügbarer Betrag wird ausgenützt zu einer Reihe von Veränderungen und Bewegungen im Uhrwerke, die sich auf dem Zifferblatte offenbaren.

Dem Steigen und dem Fallen des Pendels entspricht in der Natur der Pflanzen- und der Thierprocess.

Der Pflanzenprocess hält, durch die in ihm enthaltenen negativen Verwandlungen den Fortschritt der Entropie auf und ermöglicht dadurch eine vollkommeneren Ausnützung des gesammten vorhandenen Verwandlungswerthes zu Gunsten der mannigfaltigen Bewegungen, welche den Reichthum der Naturerscheinungen darstellen. Wenn dies richtig ist, und wenn, wie ich zu zeigen versucht, das Wechselspiel der concurrirenden Moleküle es ist, welches die negativen Verwandlungen des Pflanzenprocesses einleitet, so könnten wir allenfalls das Gleichniss mit der Uhr dahin erweitern:

die allgemeine sogenannte Gravitation ist das sinkende Gewicht, der Pflanzen- und Thierprocess sind die Pendelschwingungen und das Wechselspiel der concurrirenden Moleküle ist das Echappement der Weltuhr.

Ueber neue Schwefelsalze;

von

R. Schneider.¹⁾

(Aus Pogg. Ann. 151, 487.)

Schwefelkalium-Schwefelnickel.

Zur Darstellung dieser Verbindung schmilzt man am besten 1 Theil krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxydul mit 9 Theilen reinem kohlsaurem Kali und 9 Theilen Schwefel über der Gebläselampe zusammen, hält die Masse etwa 8 bis 10 Minuten bei Rothglühhitze in Fluss und behandelt die erkaltete Schmelze mit kaltem luftfreiem Wasser. Dabei hinterbleibt, während der Ueberschuss des Schwefelkaliums nebst etwas (Zweifach-) Schwefelnickel sich mit brauner Farbe löst, die neue Verbindung in der Form speigelgelber, metallglänzender Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop theils sechseitig und dann häufig in der Richtung dreier von den abwechselnden Ecken nach dem Mittelpunkte des Sechsecks laufenden Linien zerrissen, theils rautenförmig und dann nicht selten schnurartig an einander gereiht erscheinen.

Man wäscht dieselben zunächst mit luftfreiem Wasser — wobei sie sich indess in Folge beginnender Oxydation und eines theilweisen Verlustes an Schwefelkalium stets tombackbraun färben —, zuletzt mit absolutem Alkohol aus, presst sie stark zwischen Fliesspapier ab und trocknet sie endlich entweder im Vacuum über Schwefelsäure oder im Strome von trockener Kohlensäure. Die Ausbeute pflegt für 10 Theile schwefelsaures Nickeloxydul nur etwa 4 Theile zu betragen.

Wendet man bei der Darstellung dieser Verbindung auf 1 Theil schwefelsaures Nickeloxydul weniger als je 9 Theile Pottasche und Schwefel an, etwa nur 6 Theile von jedem, so findet man in der Bodenschicht der erstarrten

¹⁾ Fortsetzung. Vergl. S. 209 ff.

Schmelze einen kleineren oder grösseren Regulus eingelagert, der wesentlich aus Halb-Schwefelnickel besteht.

Da die in Rede stehende Verbindung, wie oben bereits bemerkt wurde, sich in Berührung mit Luft und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht verändert, so konnte kaum erwartet werden, dass bei der Analyse derselben genaue und übereinstimmende Resultate sich ergeben würden. Die beobachteten Werthe waren folgende:

- 1) 0,379 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben, 0,224 Grm. Nickeloxydul und 0,924 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,294 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben bei gleicher Behandlung 0,171 Grm. Nickeloxydul und 0,732 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 3) 0,295 Grm. (derselben Bereitung wie bei 2) gaben 0,124 Grm. schwefelsaures Kali.
- 4) 0,3025 Grm. einer besonderen Bereitung (unter Kohlensäure stark erhitzt) gaben 0,180 Grm. Nickeloxydul und 0,777 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das atomistische Verhältniss zwischen Kalium, Nickel und Schwefel annähernd wie

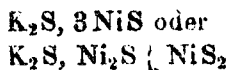
K	Ni	S
2	3	4

wie aus folgender Zusammenstellung des Näheren ersichtlich ist.

	Berechnet		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
K ₂ =	78,26	20,53 pC.	—	—	18,91	
Ni ₃ =	174,00 ¹⁾	45,79 „	46,30	45,60	—	46,64
S ₄ =	128,00	33,68 „	33,48	34,18	—	35,27
	390,26	100,00.				

¹⁾ Es wird kaum einer besonderen Rechtfertigung bedürfen, wenn ich das Atomgewicht des Nickels = 58 setze. Es ist dies die Zahl, die ich selbst (Pogg. Ann. 101, 387 und 107, 616) bei wiederholten Bestimmungen gefunden habe und die später auch v. Sommaruga (Sitzungsber. der Wiener Akad. Juni 1866; auch chem. Centralbl. 1866, S. 1009) erhalten hat und zwar bei einer längeren Reihe von Versuchen.

Aus diesen Daten können für die rationelle Zusammensetzung der fraglichen Verbindung die beiden folgenden Ausdrücke abgeleitet werden:



Die nach einer von der meinigen ganz abweichenden Methode ausgeführt wurden

Während v. Sommaruga das Atomgewicht des Nickels aus dem Schwefelsäuregehalte des krystallisirten, wasserhaltigen schwefelsauren Nickeloxydul-Kalis ableitete, wurde bei meinen Versuchen das relative Gewichtsverhältniss zwischen dem Kohlenstoff- und dem Nickelgehalte im reinen oxalsauren Nickeloxydul bestimmt und daraus das Atomgewicht des Metalles berechnet.

Ich glaube, dass beide Methoden sich sowohl durch ihre Einfachheit als durch die Sicherheit der Basis, auf der sie ruhen, vorthellhaft auszeichnen. Der gegen meine Methode erhobene Einwand, dass man oxalsaurer Salze nicht mit Sicherheit völlig trocken und zugleich unzersetzt erhalten könne, ist durchaus hinfällig: ich habe mich gar nicht bemüht, das oxalsaurer Nickeloxydul vor der Verwendung in den völlig trockenen Zustand zu bringen und ich brauchte dies um so weniger, als der Wassergehalt des Salzes weder die Genauigkeit der Kohlenstoff-, noch die der Nickelbestimmung im Geringsten zu alteriren vermochte.

Abweichend von v. Sommaruga und wir haben Marignac, Dumas, Russel und Winkler für das Atomgewicht des Nickels Zahlen erhalten, die zwischen 58,4 und 59,26 schwanken. Was die Bestimmungen von Marignac und Dumas betrifft, so habe ich schon im Jahre 1859 (Pogg. Ann. 107, 616) die Bedenken angedeutet, die mir der Zuverlässigkeit der von diesen Chemikern gewählten Methoden entgegenzustehen scheinen. Aehnliches ist später (Pogg. Ann. 180, 308) bezüglich der Arbeit von Russel geschehen. Keiner dieser von mir erhobenen Einwände hat bis jetzt eine Entgegnung erfahren und dies bestärkt mich in der Annahme, dass dieselben nicht ganz unbegründet gewesen sind.

Der Versuch von Winkler (Zeitschr. anal. Chem. 6, 28), das Atomgewicht des Nickels aus der Menge von Gold zu bestimmen, die aus einer neutralen Goldchloridlösung durch eine bekannte Menge metallischen Nickels gefällt wird, scheint mir kein besonders glücklich zu sein, da das Atomgewicht des Goldes nicht genau genug bestimmt ist, um als Basis für die Bestimmung anderer Atomgewichte benutzt werden zu können. Ausserdem sind die Versuche mit verhältnissmässig sehr geringen und mit wenig unter einander verschiedenen

Nach dem Verhalten der Verbindung hat der letztere Ausdruck die grössere Wahrscheinlichkeit für sich. Die-

Mengen (0,436 bis 0,6002 Grm.) Nickel ausgeführt worden; auch findet sich (worauf schon im Jahresbericht der Chemie für 1867 S. 290 aufmerksam gemacht ist) über die Prüfung des reducirten Goldes auf seine Reinheit Nichts angegeben.

Was endlich die Versuche von Lee (Sill. Journ. [3] 2, 44, auch Chem. Centralbl. 1871, S. 532) betrifft, bei denen das Atomgewicht des Nickels aus der Analyse des Brucin- und Strychnin-Nickelcyanids abgeleitet wurde, so haben dieselben wohl kaum auf die Bezeichnung einer Atomgewichtsbestimmung Anspruch. Salze von so complicirter Zusammensetzung wie die in diesem Falle herangezogenen, deren Metallgehalt noch nicht 6 Proc. beträgt und deren absolute Reinheit doch wohl kaum mit genügender Sicherheit verbürgt werden kann, sollten nicht als Basis für Atomgewichtsbestimmungen genommen werden.

Ich glaube unter diesen Umständen auch keinen besonderen Werth darauf legen zu sollen, dass bei diesen Bestimmungen das Atomgewicht des Nickels = 58 gefunden wurde: ich kann darin eine Bestätigung der von mir gefundenen Zahl ebensowenig erkennen, als ich geneigt bin, die von Lee aus ähnlichen Versuchen für das Atomgewicht des Kobalts abgeleitete Zahl (59) als eine Widerlegung der von mir erhaltenen Zahl (60) zu betrachten.

Auch die Angaben, die von verschiedenen anderen Chemikern über das Atomgewicht des Kobalts gemacht worden sind, haben mich nicht von der Unrichtigkeit der von mir gefundenen, durch v. Sommaruga (l. c.) bestätigten Zahl (60) überzeugen können.

Das von mir bei der Bestimmung dieser Zahl gewählte Verfahren ist im Wesentlichen dasselbe, nach dem ich auch das Atomgewicht des Nickels bestimmt habe. v. Sommaruga leitete das Atomgewicht des Kobalts aus dem Kobaltgehalte des reinen Purpurekobaltchlorids (nach Gibbs und Genth) ab. Dass bei beiden, so wesentlich von einander abweichenden Methoden genau dasselbe Resultat erhalten wurde, dürfte für die von uns gefundene Zahl als eine bedeutende Stütze zu betrachten sein.

Bezüglich der Bestimmungen von Marignac, Dumas, Russel, Winkler und Lee gelten ganz dieselben Bedenken, die ich betreffs der Angaben dieser Chemiker über das Atomgewicht des Nickels theils früher (l. c.), theils im Vorstehenden ausgesprochen habe.

Es erübrigt nur, der Versuche, die neuerlich von Wesselsky (Sitzungs-Ber. der Wiener Akad. 60, 261; auch Chem. Centralbl. 1870, S. 92) angestellt worden sind, mit einigen Worten zu gedenken. W. hat das Atomgewicht des Kobalts aus dem Kobaltgehalte des Ammoniumkobaltcyanids und des Phenylammoniumkobaltcyanids abzu-

selbe verliert nämlich beim Erhitzen im Wasserstoffstrome einen Theil ihres Schwefels unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung. Da nun nach den Beobachtungen von Arfvedson, die durch H. Rose bestätigt worden sind, das Einfach-Schwefelnickel selbst bei Glühhitze nicht durch Wasserstoff reducirt wird, und da nicht anzunehmen ist, dass es in Verbindung mit Schwefelkalium leichter, als für sich reducirt werden sollte, so kann die Verbindung nicht wohl Einfach-Schwefelnickel enthalten und es erscheint demnach die Formel $K_2S, 3NiS$ ausgeschlossen.

Ist aber die Formel $K_2S, Ni_2S\} NiS_2$ der richtige Ausdruck, so muss die Verbindung beim Erhitzen im Wasserstoffstrome $\frac{1}{4}$ ihres Schwefelgehalts verlieren. Dies ist in der That der Fall, wie die folgenden Zahlen beweisen.

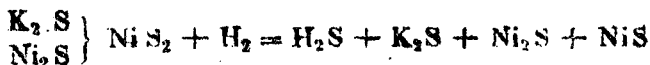
- 1) 0,636 Grm. (unter Kohlensäure scharf getrocknet), so lange im Wasserstoffstrome zum Glühen erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftrat, verloren 0,054 Grm. Das Auftreten von freiem Schwefel wurde dabei nicht beobachtet.
- 2) 0,397 Grm. gaben (beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, Einleiten des entwickelten Schwefelwasserstoffs in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und Oxydation des Schwefelkupfers) 0,233 Grm. schwefelsauren Baryt.

$\frac{1}{4}$ vom Schwefelgehalte der Verbindung beträgt:	Beobachteter Verlust:	
8,42 p.C.	I. 8,47	II. 8,66.

leiten versucht. Die gefundenen Zahlen ergaben im Mittel aus 5 Versuchen $Co = 58,96$.

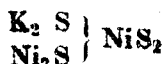
Ich glaube nicht allein zu stehen mit der Ansicht, dass Salze von so complicirter Zusammensetzung, wie die von W. benutzten, — Salze, die sich gewiss nur sehr schwierig im völlig reinen und zugleich im Zustande normaler Trockenheit darstellen lassen —, für den Zweck von Atomgewichts-Bestimmungen wenig geeignete Formen sind. Genaue Analysen solcher Salze haben unbestritten ihren hohen wissenschaftlichen Worth, den ich durchaus nicht unterschätze, die Bedeutung von Atomgewichts-Bestimmungen aber haben sie nach meinem Dafürhalten nicht, — wenigstens nicht im Sinne der auch jetzt noch sehr beherzigenswerthen Grundsätze, die einst Berzelius für die Ausführung derartiger Bestimmungen aufgestellt hat.

Die Reaction verläuft demnach wohl im Sinne der Zeichen



Der Reductionsrückstand, der in der Hitze dunkelkupferroth, nach dem Erkalten broncefarben erscheint, zeigt nicht mehr das Verhalten eines Sulfosalzes. Wasser entzieht demselben ziemlich leicht den Gehalt an Schwefelkalium; der Rückstand giebt an Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen Theil des Nickels ab mit Hinterlassung eines stahlgrauen krystallinischen Pulvers, das selbst von kochender Salzsäure kaum angegriffen wird.

Nach diesem Allen glaube ich, dass der fraglichen Verbindung die rationelle Formel



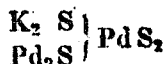
ertheilt werden muss. Die Annahme, dass Zweifach-Schwefelnickel als näherer Bestandtheil in derselben enthalten sei, dürfte umsomehr gerechtfertigt erscheinen, als schon bei früheren Versuchen anderer Chemiker und zwar unter Bedingungen, die den von mir eingehaltenen mindestens sehr ähnlich waren, die Bildung von Zweifach-Schwefelnickel beobachtet wurde. Fellenberg¹⁾ erhielt diese Verbindung als dunkel eisengraues, sich zart anführendes, metallglänzendes Pulver beim starken Glühen von Nickeloxydul mit Schwefel und kohlen-saurem Kali und Auswaschen mit Wasser. Daraus, dass Fellenberg bei der Bereitung der Schmelze, wie es scheint, eine verhältnissmässig geringe Menge²⁾ kohlen-saures Kali und Schwefel und eine sehr hohe Temperatur (Weissgluth) anwandte, mag es sich erklären, dass bei seinen Versuchen nur

¹⁾ Pogg. Ann. 50. 75.

²⁾ Die angewandten Verhältnisse zwischen Nickeloxydul, Potasche und Schwefel sind in der Originalabhandlung nicht näher angegeben.

Zweifach-Schwefelnickel, nicht ein Sulfosalz desselben erhalten wurde.

Es verdient Beachtung, dass das in Rede stehende Sulfosalz hinsichtlich seiner Constitution der schönen Palladium-Verbindung



gleicht, die ich früher ausführlich besprochen habe.

Schmilzt man schwefelsaures Nickeloxydul anstatt mit Pottasche und Schwefel mit Soda und Schwefel (im Verhältniss von 1 : 6 : 6) zusammen, so erhält man bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser Krystallblättchen, die der oben beschriebenen Kaliumverbindung ähnlich, von etwas dunklerer Farbe, nach dem Trocknen fast schwarzbraun sind. Ich habe dieselben nicht näher untersucht, halte es aber für sehr wahrscheinlich, dass sie eine der Kaliumverbindung analoge Zusammensetzung besitzen.

Schwefelkalium-Schwefelkobalt (?) und Andert-halbfach-Schwefelkobalt.

Fellenberg¹⁾ erhielt, als er ein Gemenge von kohlen-saurem Kobaltoxydul, Schwefelblumen und kohlen-saurem Kali der starken Weissgluth aussetzte, eine Masse, die nach dem Auslaugen mit Wasser ein graphitgraues, metallisch glänzendes, krystallinisches Pulver von der Zusammen-setzung des Anderthalbfach-Schwefelkobalts hinterliess. Es wurden nämlich bei der Analyse dieses Pulvers 55,45 p.C. Kobalt und 44,45 p.C. Schwefel gefunden, was der Formel Co_2S_3 sehr nahe entspricht.

Mir ist es trotz wiederholter Versuche nicht gelungen, durch Zusammenschmelzen von metallischem Kobalt (oder Kobaltchlorür) mit Pottasche und Schwefel reines Andert-halbfach-Schwefelkobalt oder ein Schwefelsalz des Kobalts im reinen Zustande zu erhalten. Wendet man auf 1 Theil Kobalt (oder 2 Theile Kobaltchlorür) 18 bis 24 Theile

¹⁾ Pogg. Ann. 50, 73.

Pottasche und ebensoviel Schwefel an, so scheiden sich aus der Schmelze bei der Behandlung mit Wasser zwar ziemlich zahlreiche weissgraue, lebhaft glänzende, hexagonale Blättchen ab, die ein Schwefelsalz (Schwefelkalium-Schwefelkobalt?) zu sein scheinen; doch ist denselben stets ein schwarzes, undeutlich krystallinisches Pulver in relativ grosser Quantität beigemischt, von welchem jene Blättchen durch Schlämmen nicht vollständig und nicht sicher getrennt werden können.

Ioh vermag daher über die Zusammensetzung beider Substanzen Näheres nicht anzugeben.

Beim Zusammenschmelzen von Kobaltchlorür mit Soda und Schwefel wird gleichfalls die Bildung eines Schwefelsalzes nicht beobachtet, dagegen erhält man unter diesen Umständen mit Leichtigkeit ein sehr reines Aderthalfach-Schwefelkobalt. Dasselbe hinterbleibt, wenn man 1 Theil Kobaltchlorür mit 6 Theilen Soda und 6 Theilen Schwefel etwa 10 Minuten über der Gebläselampe bei heller Rothgluth zusammenschmilzt, bei der Behandlung der erkalteten Schmelze mit Wasser unter der Form licht eisengrauer Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop bisweilen wie zerrissene und zerklüftete Sechsecke erscheinen, meistens aber eine unregelmässige Begrenzung zeigen.

Bei der Analyse dieser Krystallblättchen wurde Folgendes beobachtet:

0,816 Grm. (bei 100 bis 105° getrocknet) gaben, durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, 0,1756 Grm. Kobalt und 0,998 Grm. schwefelsauren Baryt.

Der Formel Co_2S_2 entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{Co}_2 = 120^1)$	55,55 p. C.	55,54
$\text{S}_2 = 96$	44,45 „	44,18
216	100,00.	

Die in Rede stehende Substanz ist also reines Aderthalfach-Schwefelkobalt und es dürfte die im Vorstehen-

¹⁾ Siehe die Note auf S. 58 und 59.

den beschriebene Methode die bequemste und sicherste zur Darstellung dieser Verbindung sein.

Bezüglich des Verhaltens der letzteren wäre nur noch hinzuzufügen, dass sie von Salzsäure nur wenig angegriffen und selbst von Königswasser nur langsam, bei fortgesetztem Kochen aber vollständig unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird.

Schwefelnatrium-Schwefelmangan und Schwefelmangan.

Ueber Verbindungen des Schwefelmangans mit Schwefelalkalimetallen liegen einige ältere Angaben vor, deren hier kurz Erwähnung zu thun ist.

Berthier¹⁾ erhielt, indem er ein Gemenge von 10 Theilen trockenem schwefelsaurem Manganoxydul und 5 Theilen geschmolzenem Glaubersalz in einem Kohlentiegel der Weissgluth aussetzte, eine dichte, blass bräunlichrothe, nicht metallglänzende Masse von körnigem Bruch, die 26 p.C. Schwefelnatrium enthielt. Diesem Gehalte an Schwefelnatrium würde, wenn sonst die fragliche Substanz überhaupt als eine Verbindung nach einfachen Verhältnissen angesehen werden darf, ziemlich genau die Formel $2\text{Na}_2\text{S}, 5\text{MnS}$ entsprechen.

Nach den Beobachtungen von Völker²⁾ werden beim Zusammenschmelzen von 1 Theil wasserfreiem schwefelsaurem Manganoxydul mit $\frac{1}{5}$ Theil Kienruss, 3 Theilen kohlen-saurem Kali und 3 Theilen Schwefel und Auslaugen der Schmelze mit Wasser dunkelrothe Krystallblättchen erhalten, die nach der Formel $\text{K}_2\text{S}, 3\text{MnS}$ zusammengesetzt sind. Dieselben oxydirten sich im feuchten Zustande an der Luft sehr leicht, wobei sie schwarz und undurchsichtig werden; beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser werden sie unter Hinterlassung von Schwefel und Mangan-oxyd allmählich zersetzt.

¹⁾ Ann. ch. phys. 22, 274.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 59, 35.

Auf ähnliche Weise wurde von Völker die Verbindung Na_2S , 3MnS erhalten. Diese bildet nach ihm kleine glänzende, hellrothe, nadelförmige Krystalle, die im feuchten Zustande gleichfalls zur Oxydation sehr geneigt sind.

Bei den von mir angestellten Versuchen wurden auf 1 Theil kryst. schwefelsaures Manganoxydul 6 Th. trockne Soda und 6 Theile Schwefel angewandt und es wurde die Masse 10 Minuten lang bei heller Rothgluth in Fluss erhalten. Die erkaltete Schmelze hinterliess bei der Behandlung mit luftfreiem Wasser zahlreiche, licht fleischfarbene, zarte glänzende Kryställchen von der Form etwas platt gedrückter, zum Theil federbartartig aneinander gereihter Nadeln. War indess die Temperatur nicht hoch genug gesteigert oder war die Schmelzdauer abgekürzt worden, so fand sich mehr oder weniger grünes Schwefelmangan (s. darüber weiter unten) den fleischrothen Nadeln beigemischt.

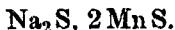
Die letzteren wurden nun, da sie bei der Berührung mit Wasser leicht einen Verlust an Schwefelnatrium erfahren und da sie zugleich zur Oxydation in hohem Maasse geneigt sind, schnell mit wenig luftfreiem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Wenn es trotz aller dieser Vorsichtsmassregeln nicht gelungen ist, das Präparat vor einer partiellen Zersetzung zu bewahren, so ist diess für die Veränderlichkeit desselben der beste Beweis.

Obschon die so bereitete Verbindung hinsichtlich ihrer äusseren Eigenschaften und ihres Verhaltens mit der von Völker erhaltenen Verbindung Na_2S , 3MnS eine grosse Uebereinstimmung zeigt, so weicht sie doch in der Zusammensetzung wesentlich von dieser ab, wie die folgenden Zahlen zeigen werden.

- 1) 0,344 Grm. (trotz der Aufbewahrung in einem dicht verschlossenen Gefässe schwach gebräunt) gaben, durch Salzsäure zersetzt, 0,170 Grm. schwefelsaures Natron und 0,202 Grm. Manganoxydalyd.
- 2) 0,390 Grm. (derselben Bereitung) gaben beim Schmelzen mit Salpeter und Kali 0,626 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,416 Grm. (einer besonderen Bereitung) gaben 0,212 Grm. schwefelsaures Natron und 0,250 Grm. Manganoxyduloxyd. Bei der Zersetzung dieser Substanz durch Salzsäure schied sich ein wenig Schwefel aus, was auf eine schwache Oxydation hindeutet, die das Präparat bereits erfahren hatte.

Diese Zahlen führen zu der Formel



Zwar befinden sie sich mit derselben nicht in genauer Uebereinstimmung, doch dürfte kaum ein anderer formulärer Ausdruck grössere Wahrscheinlichkeit für sich haben; keinenfalls erscheint die Formel $\text{Na}_2\text{S}, 3\text{MnS}$ zulässig, wie aus folgender Zusammenstellung sich ergibt.

	Berechnet:	Gefunden:			Berechnet nach $\text{Na}_2\text{S}, 3\text{MnS}$:
		I.	II.	III.	
$\text{Mn}_2 = 108^1)$	43,2 p.C.	42,07	—	43,07	48,21
$\text{Na}_2 = 46$	18,4 „	16,00	—	16,51	13,69
$\text{S}_3 = 96$	38,4 „	—	37,4	—	38,10
	250 100,0.				

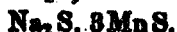
1) Obschon das Atomgewicht des Mangans jetzt ziemlich allgemein zu 55 angenommen wird, vermag ich doch die von mir (Pogg. Ann. 107, 605) gefundene Zahl (54), selbst bei der gewissenhaftesten Prüfung alles dessen, was etwa gegen dieselbe sprechen könnte, nicht als widerlegt zu betrachten.

Die Zahl 55 gründet sich hauptsächlich auf die neueren Bestimmungen von Dumas (Ann. ch. phys. [3] 55, 129) und sie ist eine von denen, die aus der Analyse der entsprechenden Chloride abgeleitet worden sind. Ich kann bezüglich dieser Bestimmungen nur wiederholen, was ich schon einmal ausgesprochen habe: dass ich die Wahl von Chlormetallen als Grundlage für Atomgewichts-Bestimmungen nicht unbedingt für eine glückliche halte, — deshalb nicht, weil viele dieser Verbindungen (so auch das Chlormangan) sehr hygroskopisch und bei der Temperatur, der sie behufs der völligen Entwässerung ausgesetzt werden müssen, zur Aufnahme von Sauerstoff (sei es aus der Luft, sei es aus einer partiellen Zersetzung des angezogenen Wassers herrührend) ausserordentlich geneigt sind. Ich erinnere daran, dass Dumas bei Anwendung desselben Principis auf die Bestimmung des Atomgewichts des Magnesiums dieses zu 25, also über 4 Proc. zu hoch fand. Was beweist, dass nicht die nach ganz demselben Verfahren ausgeführte Bestimmung der Grösse des Manganatoms von einem ähnlichen Fehler getroffen worden ist?

Leider scheinen einige Angaben von H. Rose, die als eine Be-

Wie man sieht, wurde erheblich weniger Natrium und auch weniger Schwefel gefunden, als der Formel entspricht, auch wurde die Analyse von einem Verlust von über 3 Proc. getroffen; dies Alles aber scheint mir mit Rücksicht auf das oben erwähnte Verhalten der Substanz gegen Wasser und den atmosphärischen Sauerstoff weit mehr zu Gunsten der Formel $\text{Na}_2\text{S}, 3\text{MnS}$ als gegen dieselbe zu sprechen.

Es existiren demnach zwei Verbindungen von Schwefelmangan mit Schwefelnatrium, diese sind



Die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}, 2\text{MnS}$ gleicht hinsichtlich ihrer Constitution der früher von mir beobachteten Verbindung $\text{K}_2\text{S}, 2\text{HgS}$ und sie erinnert insofern an das Verhalten der letzteren, als sie bei der Behandlung mit Wasser Schwefelnatrium an dieses abgibt; freilich findet dies nur langsam und allmählich statt, während das Kalium-Quecksilbersulfid beim Zusammentreffen mit Wasser sofort den ganzen Gehalt an Schwefelkalium verliert, schwarzes Schwefelquecksilber hinterlassend.

Eine der im Vorstehenden beschriebenen Natrium-Verbindung entsprechend zusammengesetzte Verbindung

stätigung für die von mir gefundene Zahl (54) gelten können, wenig beachtet worden zu sein. Diese Angaben finden sich in den chemisch-analytischen Beiträgen, die H. Rose in den letzten Jahren seines Lebens geliefert hat und zwar in dem Abschnitt „Mangan“ (Pogg. Ann. 110, 124), wo die Zahlenachweise gegeben sind für das Gewichtsverhältnis zwischen kryst. schwefelsaurem Manganoxydul und dem daraus durch Reduction erhaltenen Schwefelmangan. Ich mache darauf aufmerksam, dass die dabei beobachteten Werthe sich weit besser mit der von mir gefundenen Zahl (54) als mit der Zahl 55 für Mn in Einklang befinden. — Wer, wie ich, aus eigener Anschauung die Genauigkeit und Sorgfalt kennen gelernt hat, mit der jene Versuche ausgeführt wurden, kann nicht umhin, den dabei erhaltenen Resultaten einiges Gewicht beizulegen. Es wird hiernach nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn ich den obigen Berechnungen für Mn die Zahl 54 zu Grunde gelegt habe.

von Schwefelkalium mit Schwefelmangan zu erhalten, habe ich mich vergeblich bemüht. Wird 1 Theil Mangansulfat mit 6 Theilen Pottasche und 6 Theilen Schwefel 5 bis 6 Minuten lang bei heller Rothgluth über der Gebläselampe zusammengesmolzen, so hinterlässt die Schmelze bei der Behandlung mit Wasser wesentlich grünes und zwar krystallisirtes Schwefelmangan (s. darüber weiter unten), dem nur einzelne dünne, röthliche, durch Schlämmen leicht zu entfernende Blättchen beigemischt zu sein pflegen. Ich habe diese Blättchen nicht in einer für die Analyse ausreichenden Menge erhalten können und vermag daher über ihre Zusammensetzung nichts Genaueres anzugeben, doch halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass ihnen die Formel $K_2S, 2MnS$ zukommt.

Aehnlich ist der Erfolg, wenn man auf die gleiche Menge Mangansulfat die doppelte Menge kohlen-saures Kali und Schwefel anwendet, nur wird in diesem Falle ganz reines, von jeder fremden Beimengung freies Schwefelmangan als lebhaft grünes, krystallinisches Pulver erhalten.

Es scheint demnach nur die eine von Völker beobachtete Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelmangan ($K_2S, 3MnS$) zu existiren und es scheinen für die Bildung derselben ein grosser Reichthum der Schmelze an Mangan und die Anwendung einer sehr hohen Temperatur wesentliche Bedingungen zu sein.

Das im Vorstehenden mehrfach erwähnte Schwefelmangan bildet ein grünes Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop als ein Aggregat von Nadeln erscheint, die häufig baumartig mit einander verwachsen sind. Bei sehr starker Vergrösserung gesehen, stellen sich diese Nadeln als Aggregate kleiner Kryställchen von regulärem Habitus (Octaëder und Würfel) dar.

Das Präparat lässt sich nicht an der Luft (im Wasserbade) trocknen, ohne eine partielle Oxydation (unter oberflächlicher Braunfärbung) zu erfahren. Es muss daher unter Wasserstoff getrocknet werden. Im trockenen Zustande ist es dunkelgrün.

Bei der Analyse desselben wurden aus 0,275 Grm. (unter mässigem Erwärmen im Wasserstoffstrome getrocknet) 0,241 Grm. Manganoxyduloxyd erhalten. Dieser Werth befindet sich mit der Formel des Schwefelmangans in fast völliger Uebereinstimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
Mn = 54	62,79 p.C.	62,84
S = 32	27,21 „	
86	100,00.	

Hinsichtlich seiner Eigenschaften und seines Verhaltens stimmt das Präparat mit dem auf andere Weise bereiteten Schwefelmangan überein.

Ueber chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure;

VON

Theodor Morawski,¹⁾

Assistent an der technischen Hochschule zu Graz.

Als ich vor einiger Zeit eine Synthese der Citronensäure anstrebte, gelangte ich zu einer neuen Säure, deren Eigenschaften bald erkennen liessen, dass eine Identität derselben mit Citronensäure nicht bestehen könne; hingegen veranlassten mich die damals gewonnenen analytischen Resultate, die entstandene Säure für eine Isomere der Citronensäure zu erklären, in welchem Sinne ich seinerzeit in Kürze Mittheilung machte.

Zum Ausgangspunkte meines synthetischen Versuchs hatte ich die Monochlorcitramalsäure gewählt, deren Entstehungsweise es als sicher erscheinen lässt, dass dieselbe zweibasisch, dreiatomig sei. Zu erzielen war deshalb die Substitution des Chloratoms durch Cyan und die Umsetzung des letzteren durch die bekannte Einwirkung der Alkalien in die Carboxylgruppe.

¹⁾ Aus dem 69. Bde. des Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien, vom Prof. Gottlieb mitgetheilt.

Das Product musste im Falle richtiger Voraussetzung die Zusammensetzung der Citronensäure zeigen und wie diese dreibasisch, vieratomig sein. Die kleinen, in den ersten Versuchen resultirenden Mengen der neuen Säure liessen nur eine ganz oberflächliche Untersuchung derselben zu, deren Resultate, wie sich jetzt herausstellte, mit jenen bei eingehenderer Prüfung sich nicht übereinstimmend zeigten. Die Darstellung der Monochlorcitramalsäure in grösserer Quantität, welche viel Zeit in Anspruch nimmt, und die verhältnissmässig geringe Ausbeute bei Durchführung obiger Operationen verzögerten die Feststellung der wahren Verhältnisse bedeutend.

Endlich wirkten aber mehrere Umstände zusammen, welche, indem sie der Arbeit eine ganz andere Richtung gaben, rasch zu bemerkenswerthen Ergebnissen führten.

Fast zu derselben Zeit, als ich im Barytsalz meiner Säure eine zur Reindarstellung der Säure durch vorzügliche Eigenschaften besonders geeignete Substanz erkannte, liess ich mir es angelegen sein, das zu vermuthende Zwischenproduct von Monochlorcitramalsäure und der Isomeren der Citronensäure zu isoliren, und machte dabei die Beobachtung, dass bereits nach der Einwirkung von Cyankalium die neue Säure entstanden war, was durch die Ausscheidung des charakteristischen Baryumsalzes bei Zusatz von Chlorbarium festgestellt wurde.

Dies gab Veranlassung, einen Schritt rückwärts zu machen und die Einwirkung von Barythydrat auf den Aether der Monochlorcitramalsäure zu studiren.

Hier sowohl als auch beim Kochen reiner Monochlorcitramalsäure mit etwas überschüssigem Barythydrat gelangte ich immer zum Barytsalze meiner neuen Säure, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit in feinen Nadeln ausschied und dieser durch seine Menge eine breiige Consistenz verlieh.

Aus diesem Barytsalze schied ich dann die Säure, nachdem das Salz gut gewaschen war, durch Salzsäure ab und nahm sie in Aether auf, bei dessen Verdunsten sie krystallinisch zurückblieb.

Diese Entstehungsweise liess es von vornherein als sicher erscheinen, dass die Säure nicht sechs Kohlenstoffatome im Moleküle enthalten könne, sondern deren nur fünf, wie die Monochlorcitramalsäure.

Es lag nun die Ansicht nahe, dass hier jene Umsetzung stattgefunden habe, durch welche Carius (Ann. Chem. Pharm. 129, 164) die Bildung von Citraweinsäure veranlasste.

Dagegen sprachen jedoch die Eigenschaften meiner Säure sowohl, als in noch auffallenderem Grade jene ihrer Salze.

Die Citraweinsäure erhielt Carius amorph eingetrocknet aus syrupöser Lösung; meine Säure bildet dünnflüssige wässrige Lösungen, aus welchen sie mit grösster Leichtigkeit auskrystallisirt. Das Barytsalz und Bleisalz sind in glänzenden, schwerlöslichen Nadeln krystallisirt, während diese beiden Salze der Citraweinsäure ein wesentlich anderes Verhalten zeigen; endlich ist das Silbersalz meiner Säure beim Kochen äusserst leicht zerleglich, während citraweinsaures Silber erst in ammoniakalischer Lösung beim Kochen Silber ausscheidet. Durch diese Wahrnehmungen erwuchs mir eine neue Aufgabe; ich musste nebst der Untersuchung meiner Säure, zum Zwecke der Vergleichung, die Bildung der Citraweinsäure studiren unter Zuhülfenahme der Angaben von Carius (a. a. O.).

Durch vielfach angestellte Versuche fand ich, dass die Reaction sehr verschieden verlief, wenn auch die bedingenden Umstände scheinbar die gleichen waren; nämlich in vielen Fällen trat die Bildung meines Barytsalzes gar nicht ein. Endlich gelang es mir aber doch, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Bildung der neuen Säure vor sich geht.

Wurde das Hydrat der Monochlorcitramalsäure in Wasser gelöst, diese Lösung nahe zum Kochen erhitzt und dann Barytwasser in geringem Ueberschuss zugesetzt, so entstand beim Kochen die neue Säure, so oft ich den Versuch ausführte. Ebenso entstand sie durch blosses Erhitzen der in heissem Wasser gelösten Monochlorcitra-

malssäure, auf Zusatz von überschüssigem Barythydrat, auf einem Wasserbad. Dabei besteht jedoch der Unterschied, dass im letzteren Falle sich bald reichliche Mengen des nadelförmigen Barytsalzes ausscheiden, während es in der heftig kochenden Flüssigkeit im ersten Falle gelöst bleibt.

Wenn monochlorcitramalssaures Baryum in Wasser vertheilt wird, und man setzt hierauf zum Kochen erhitztes Barytwasser zu und kocht weiter, so entsteht eine grosse Menge des nadelförmigen Baryumsalzes. Beim Erkalten scheidet sich fast alles Barytsalz aus und kann mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Wenn man die Mutterlaugen in allen diesen Fällen eindampft, so findet man darin das Baryumsalz einer anderen Säure, welches oft die ganze Flüssigkeit gelatinös erscheinen lässt, dessen Säure aber schwer rein zu erhalten ist, wegen des immer noch vorhandenen ersteren Barytsalzes.

Die Darstellung meiner Säure geschah, wie schon früher erwähnt, zuerst aus dem Aether der Monochlorcitramalsäure; dabei kommt in Betracht, dass die Zersetzung des Aethers durch Baryt wahrscheinlich erst in der Kochhitze erfolgt und die Zersetzung des dann gebildeten Salzes der Monochlorcitramalsäure fast momentan geschieht.

Es scheint in der That die Bildung meiner Säure davon abhängig zu sein, dass die Umsetzung im Augenblick geschehe, dass ferner ein Ueberschuss von Basis vorhanden sei und die Lösung von vorne herein eine derartige Concentration besitze, dass das monochlorcitramalssaure Baryum darin grösstentheils ungelöst bleibt.

Für diese Ansicht sprechen sehr die Beobachtungen, welche in den nun zu beschreibenden Versuchen gemacht wurden.

In einem folgenden Theile dieser Abhandlung sollen noch einige hierher gehörige Bemerkungen niedergelegt werden.

Wenn monochlorcitramalssaures Baryum, nachdem es sorgfältig gewaschen wurde, in Wasser vertheilt und hier-

auf anhaltend gekocht wird, so tritt niemals das nadel-förmige Barytsalz auf; ebenso wurde es nie erhalten, wenn freie Monochlorcitramalsäure mit kohlen-saurem Baryt unter Kochen gesättigt und dabei zerlegt wurde.

Man kann nun folgerichtig von der Zersetzung der Monochlorcitramalsäure durch Basen im Ueberschuss und von der Zersetzung der neutralen monochlorcitramalsäuren Salze getrennt sprechen. Bevor ich jedoch mich dem zu-wende, will ich die den beiden Fällen gemeinschaftlichen Nebenproducte dieser Reactionen beschreiben.

Die Mengen der bei diesen Reactionen zu gewinnen-den Säuren waren stets im Vergleich mit der ange-wandten Monochlorcitramalsäure, respective monochlor-citramalsäurem Baryum, sehr gering, und es schien von Bedeutung, der Entstehung von Nebenproducten nachzu-forschen.

Hierbei kamen mir Beobachtungen sehr zu statten, welche von Herrn Prof. Gottlieb (Wien, Akad. Ber. 64, 2. Abth., 225) andeutungsweise niedergelegt wurden, deren wichtigste zunächst die Wahrnehmung des Auftretens von Kohlensäure beim Kochen des monochlorcitramalsäuren Baryums mit Wasser war. Dadurch wurde es unzweifel-haft, dass ein Theil der Monochlorcitramalsäure in ein-fachere Verbindungen zerfalle. Desgleichen von Bedeu-tung war das aufmerksame Verfolgen der Reaction der kochenden Flüssigkeit gegen Lakmuspapier während des Verlaufs der Umsetzung. Dabei stellte sich heraus, dass die Reaction nur im Augenblicke der heftigsten Kohlen-säure-Entwicklung eine vorübergehend saure sei, sonst hin-gegen immer neutral bleibe.

Dies in Berücksichtigung gezogen, wurde es sehr wahrscheinlich, dass an der Reaction sich zwei Moleküle des Baryumsalzes betheiligen, in welchen zwei Atome Baryum enthalten sind, wovon eines verwendet wird zur Bindung der beiden Chloratome, das zweite hingegen zur Sättigung der neu entstandenen Säure, welche in beiden Fällen zweibasisch ist, nämlich die Citraweinsäure und

die neue Säure, deren Bibasicität späterhin gezeigt werden soll.

Das Nebenproduct, welches aus jenem Säuremolekül entstand, aus welchem sich die Kohlensäure abtrennte, war deshalb voraussichtlich indifferenten Natur.

Es wurde nun versucht, ob nicht ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper vorliege, in welchem Falle die Reindarstellung desselben besonders leicht gelingen mochte.

Der Kolben, in dem die Zersetzung der Monochlorcitramalsäure vorgenommen wurde, war in Verbindung gebracht mit einem Liebig'schen Kühler, um das während der Reaction entstehende Destillat zu sammeln.

Bald zeigte das Destillat einen angenehmen Geruch, und es wurde die Vorlage gewechselt, als dieser Geruch im nachkommenden Destillat kaum mehr zu bemerken war.

Diese Partie wurde hierauf neuerdings aus Retorten destillirt unter Beobachtung des Siedepunkts, der bei Beginn des Siedens bedeutend niedriger war als der des Wassers. Beim wiederholten fractionirten Destilliren gelangte ich dann schliesslich zu einer Fraction, die genau bei 56° siedete, und deren Geruch mit jenem des Acetons vollkommen gleich war. Die leicht bewegliche Flüssigkeit wurde zuletzt über Chlorcalcium getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

- I. 0,146 Grm. gaben 0,332 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser; entsprechend 0,0905 Grm. Kohlenstoff und 0,0152 Grm. Wasserstoff.
- II. 0,3855 Grm. bildeten 0,866 Grm. Kohlensäure und 0,374 Grm. Wasser; das giebt 0,2362 Grm. Kohlenstoff und 0,0415 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für C_3H_6O :		Gefunden:	
C	62,08	62,01	61,27
H	10,32	10,42	10,77

Mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit mischte sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit unter Erwärmen und gab beim Erkalten die bekannte krystallisirte Verbindung des Acetons mit dem Natriumbisulfit.

Die Bildung von Aceton ist hierdurch festgestellt und sie scheint besonders beachtenswerth bei Studien über die Structurformeln der Körper dieser Gruppe, wegen des milden Charakters der Reaction, durch welche das Aceton aus der Monochlorcitramalsäure entsteht.

Was die Ausbeute an Aceton anbelangt, so scheint sie um so geringer zu sein, je mehr überschüssige Basis zur Zersetzung der Monochlorcitramalsäure angewendet wurde; am grössten ist sie unzweifelhaft, wenn reines monochlorcitramalsaures Salz durch Kochen zerlegt wird, und es dürfte dann die wahre Umsetzungsgleichung die folgende sein:



Ein quantitativer Nachweis der Richtigkeit dieses Schemas bietet jedoch zu grosse Schwierigkeiten, aus mehreren Gründen, die in Betracht der Eigenschaften der entstandenen Producte leicht verständlich sind, und zu welchen noch der Umstand hinzutritt, dass stets eine nicht unbedeutende Menge von kohlensaurem Baryt sich ausscheidet, welcher jedenfalls einer Nebenreaction seinen Ursprung verdankt.

Zersetzung der monochlorcitramalsäuren Salze.

Vertheilt man das Baryumsalz in einer grösseren Menge Wasser, so wird beim Kochen eine klare Flüssigkeit erhalten, welche erst später kleine Mengen von kohlensaurem Baryt ausscheidet, wenn sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Setzt man nun zur Flüssigkeit überschüssige Salzsäure, dampft ab und erhitzt im Wasserbad bis zur Verflüchtigung aller Salzsäure, so bleibt eine zähe Masse zurück, und kann man daraus mit Alkohol die entstandene Säure ausziehen, die beim Verdampfen des Alkohols syrupös zurückbleibt und nach einiger Zeit anfängt zu krystallisiren.

In bequemerer Weise und reiner erhält man die Säure, wenn man anstatt des Barytsalzes der Monochlorcitramal-

säure deren Bleisalz in kochendem Wasser zerlegt. Nach erfolgter Zersetzung wird in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet, das Schwefelblei abfiltrirt und die Flüssigkeit im Wasserbad eingedampft; nachdem die Salzsäure entwichen ist, bleibt die Säure kaum gefärbt als dicker Syrup zurück, der auch nach einiger Zeit Krystalle bildet, bis dann die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrt ist.

Durch die hier zu gebenden Daten soll nun nachgewiesen werden, dass die so entstandene Säure identisch ist mit der von Carius als Citraweinsäure beschriebenen.

Das reine Baryumsalz dieser Säure verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Gottlieb, der dasselbe aus der, in oben beschriebener Weise gewonnenen Säure zuerst darstellte. Ueberdies stellte mir Herr Prof. Gottlieb die unten angesetzten drei Baryumbestimmungen zur Verfügung und übergab mir das Material zu einer Verbrennung des Salzes.

- I. 0,3275 Grm. zwischen 115 und 130° getrocknet, gaben 0,2305 Grm. BaCO₃, worin 0,1533 Grm. Baryum.
- II. 0,3965 Grm. gaben ferner 0,2590 Grm. BaCO₃ mit 0,1801 Grm. Baryum.
- III. 0,4758 Grm. lieferten endlich 0,3116 Grm. BaCO₃; in welchen 0,2167 Grm. Baryum sich finden.
- IV. 0,3610 Grm. gaben mir mit chromsaurem Bleioxyd und Kaliumbichromat verbrannt: 0,2755 Grm. CO₂ und 0,076 Grm. Wasser, entsprechend 0,0751 Grm. Kohlenstoff und 0,0084 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für C ₈ H ₈ BaO ₆	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C ₈ 30,06	—	—	—	19,73
H ₈ 2,01	—	—	—	2,20
Ba 45,82	45,44	45,77	45,54	—
O ₆ 52,11				
100,00				

Das Bleisalz erhielt ich als flockigen Niederschlag durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali und Ausfällen mit Bleinitrat; beim Kochen wird der Niederschlag körnig und kann leicht gewaschen werden.

In Bezug auf seine Löslichkeit fand ich Uebereinstimmung mit den Angaben von Carius.

0,8675 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,299 Grm. PbSO_4 ; somit 0,2048 Grm. oder 55,58 p. C. Blei. Die Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{PbO}_6$ verlangt 56,14 p.C. Blei.

Das Silbersalz, erzeugt aus neutralem Kaliumsalz mit Silbernitrat, fand ich ziemlich löslich in heissem Wasser und dabei unzersetzt bleibend. Nachdem es kalt gewaschen war, wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt, und es gaben dann, über Schwefelsäure getrocknet

0,3190 Grm. Substanz 0,1250 Grm. Silber, gleich 57,08 p.C., während für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}_2\text{O}_6$ 57,14 p.C. Silber berechnet sind.

Die Säure macht Eisenoxyd durch Alkali unfällbar, jedoch gilt dies nur für die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, während bei Kochhitze Eisenoxydhydrat sich reichlich ausscheidet.

Von der Säure, deren Identität mit Citraweinsäure durch das Angeführte festgestellt wurde, versuchte ich weiterhin bisher nicht beschriebene Salze darzustellen, gelangte jedoch zu keinem, welches bemerkenswerthe Eigenschaften bot. Die Lösung eines neutralen Alkalisalzes gab keine Niederschläge mit Lösungen von Kupfer-, Kobalt-, Cadmium- und Uransalzen. In der Lösung, welche mit Kupfersulfat versetzt war, brachte Aetzkali keinen Niederschlag hervor, jedoch schied sich nach und nach beim Kochen Kupferoxyd aus.

An dieser Stelle will ich erwähnen, dass Citraweinsäure in erheblicher Menge gewonnen werden kann aus den Flüssigkeiten, welche vom monochlorcitramalsäuren Barium abfiltrirt werden, wie sie sich ergeben beim Darstellungsvorgange der genannten Säure, welchen Herr Prof. Gottlieb beschrieb.

Werden dieselben mit Kalk gekocht und dabei concentrirt, so enthält der Kalkniederschlag das Salz einer organischen Säure. Bringt man nun denselben auf ein Filter, lässt die Flüssigkeit möglichst abtropfen und be-

ginnt dann den Niederschlag mit reinem Wasser auszulaugen, so löst sich das organische Kalksalz.

Auf Zusatz von Bleiacetat entsteht dann eine reichliche Fällung von Bleisalz. Dieses wird gesammelt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Dem Bleisalze ist Chlorblei beigemischt, dessen Salzsäure beim Eindampfen entweicht, und die Säure bleibt als syrupöse bräunlich gefärbte Masse zurück; durch Thierkohle wird sie leicht vollständig entfärbt und wird beim Eindampfen nach längerem Stehen krystallinisch.

Durch die folgenden Versuche wurde dieselbe als Citraweinsäure erkannt.

0,3380 Grm. des Bleisalzes gaben 0,2790 Grm. $PbSO_4$, worin 0,1906 Grm. Blei, entsprechend 56,39 p.C.; berechnet für citraweinsaures Blei 56,14 p.C.

0,5190 Grm. des Barytsalzes, welches amorph eintrocknete, gaben 0,338 Grm. $BaCO_3$, entsprechend 0,2351 Grm. Baryum oder 45,29 p.C.; die Rechnung verlangt 45,82 p.C.

Die Säure gab ein Silbersalz, dessen kochende Lösung sich nicht zersetzte, und ebenso war das Verhalten gegen Eisenchlorid und Aetzkali übereinstimmend mit dem der Citraweinsäure.

Die Bedingungen, unter denen in diesem Falle die Citraweinsäure entstand, sind ganz analog denjenigen, unter welchen Carius diese Säure erhielt. Das monochlorcitramalsäure Baryum ist in beiden Fällen in einer grossen Flüssigkeitsmenge vertheilt und es dürfte in Folge dessen die Zersetzung desselben langsam erfolgen und dadurch die Bildung von Citraweinsäure bedingt sein, obwohl das Vorhandensein eines Ueberschusses von Basis die Bildung jener anderen Säure wahrscheinlich machte, die in den oben geschilderten Versuchen erhalten wurde und deren Beschreibung nun folgen soll.

Zersetzung der Monochlorcitramalsäure durch Basen im Ueberschuss.

Bereits im einleitenden Theile dieser Mittheilung wurde von einem Barytsalze gesprochen, welches in seinen Nadeln

krystallisirt und leicht zu reinigen ist wegen seiner Eigenschaft, in heissem Wasser weitaus löslicher zu sein, als im kalten. Die Bedingungen der Bildung desselben sind oben auch schon erörtert, ebenso dass dieses Barytsalz einer Säure angehöre, die keinesfalls identisch sein kann mit Citraweinsäure. Weiter wurde auch bemerkt, dass in den Mutterlaugen dieses Barytsalzes ein anderes Baryumsalz sich finde.

Die Erkennung desselben wurde sehr erleichtert durch das Auftauchen der Vermuthung, dass es citraweinsaures Barium sein könne. Auf Grund dieser Vorstellung versuchte ich die beiden Säuren zu trennen, unter Zuhilfenahme ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aether.

Während die neue Säure aus wässriger Lösung sehr vollständig durch Aether extrahirt werden kann, wird die Citraweinsäure nur in höchst geringen Mengen vom Aether aufgenommen.

Es wurden deshalb die Mutterlaugen vom Baryumsalz mit Salzsäure übersättigt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der Rückstand, den der Aether beim Abdampfen gab, bestand zum Theil aus der leicht krystallisirenden Säure des nadelförmigen Salzes und der geringeren Menge nach aus einer syrupösen Säure.

Nach der Extraction mit Aether wurde die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbad erhitzt, bis zum schliesslichen Abrauchen der Salzsäure. Dabei blieb das vorhandene Chlorbaryum, umgeben von einer zähen sauren Masse, zurück. Durch Behandeln mit Alkohol wurde diese Säure gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus wässriger, syrupöser Lösung erhielt ich sie schliesslich krystallinisch. Die bis dahin beobachteten Eigenschaften machten es schon sehr wahrscheinlich, dass wirklich Citraweinsäure vorliege; durch Darstellung des Silbersalzes und eine Silberbestimmung schaffte ich mir volle Gewissheit, ebenso wie durch mehrere, wie oben angewendete Reactionen.

0,195 Grm. Silbersalz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,111 Grm. Silber oder 56,92 p. C.; citraweinsaures Silber enthält 57,14 p. C.

Das Auftreten der Citraweinsäure neben der neuen Säure hat nichts Befremdendes an sich, denn es besteht eine sehr nahe Beziehung zwischen beiden, wie bald ersichtlich werden soll. Die neue Säure unterscheidet sich von der Citraweinsäure nur durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser und enthält somit ein Atom Sauerstoff mehr als Citraconsäure. Bis Näheres über ihre Constitution bekannt sein wird, schlage ich vor, sie zu bezeichnen als

Oxycitraconsäure.

Die Darstellung dieser Säure wurde, was sich als zweck entsprechendst erwies, derart vorgenommen, dass Monochlorcitramalsäure in kochendem Wasser gelöst und hier auf Barytwasser im Ueberschuss zugesetzt wurde. Die Flüssigkeit wurde nun so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelte, und dann möglichst rasch abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz in grossen Mengen aus und wird auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen. Man zertheilt es hierauf in wenig Wasser und setzt Salzsäure in schwachem Ueberschuss zu.

Durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether lässt sich fast die ganze Menge der Säure aus der Flüssigkeit gewinnen und beim Verdunsten des Aethers bleibt sie völlig farblos, krystallinisch zurück. Beim Umkrystallisiren aus Wasser bekommt man die Säure in schönen Prismen.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, verändert ihr Gewicht bei 100° nicht, wird bei 120—130° weich und bläht sich zu einer weissen schaumigen Masse auf. Wird diese in Wasser gebracht, so schwillt sie gelatinös auf und löst sich äusserst langsam; durch Erwärmen wird die Lösung beschleunigt.

Dampft man nun diese Lösung ein, so krystallisirt keine Oxycitraconsäure mehr, sondern es bleibt ein dicker Syrup zurück, der alle Eigenschaften der Citraweinsäure hat und deren Reactionen mit den verschiedenen Salz-

lösungen zeigt. Obwohl ich noch nicht im Besitze analytischer Daten bezüglich dieser Umsetzung bin, glaube ich an der Bildung der Citraweinsäure aus Oxycitraconsäure nicht mehr zweifeln zu dürfen, behalte mir jedoch vor, diese Verhältnisse näher zu studiren.

Was nun die Zusammensetzung der Oxycitraconsäure betrifft, so wurde sie festgestellt durch folgende Verbrennungen, welche mit bei 100° getrockneter Substanz vorgenommen wurden.

I. 0,283 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,422 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser, entsprechend 0,1151 Grm. Kohlenstoff und 0,0126 Grm. Wasserstoff.

II. 0,8015 Grm. gaben 0,455 Grm. Kohlensäure und 0,1155 Grm. Wasser; daraus berechnen sich 0,1241 Grm. Kohlenstoff und 0,0128 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für $C_8H_6O_5$:	Gefunden:	
	I.	II.
C_8 41,09	40,87	41,16
H_6 4,11	4,47	4,24
O_5 54,80	—	—
100,00		

Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die neutralen im Molekül zwei Atome Wasserstoff durch Metall vertreten haben, während bei den sauren nur ein Wasserstoffatom substituiert ist.

Die neutralen Salze von Kali und Natron sind nicht krystallisierbar; sie trocknen über Schwefelsäure zu zähen Massen ein. In wässerigen Lösungen derselben bringt Alkohol eine Trübung hervor; nach längerer Zeit haben sich dann die Salze als dicke zähe Tropfen ausgeschieden.

Wird die Säure mit Ammoniak übersättigt und im Wasserbad eingedampft bis kein Ammoniak mehr entweicht, so entsteht eine dicke zähe Flüssigkeit, in welcher nach langem Stehen über Schwefelsäure Krystallbildung beginnt, in Form central angeordneter Nadeln. Eine wässrige Lösung dieses Salzes wird durch Alkohol ebenfalls als dicker Tropfen ausgefällt. Dieses Salz ist das neutrale Ammonsalz, denn

0,5725 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben als Platinsalmiak 0,8075 Grm. Platin, woraus 0,111 Grm. Ammonium berechnet wurden, was 19,39 p. C. entspricht; die Formel $C_5H_4(NH_4)_2O_5$ verlangt 20,00 p. C.

Das saure Kaliumsalz, welches dargestellt wurde durch Absättigen von Säure mit kohlensaurem Kali und einem darauf folgenden Zusatz einer gleichen Menge von Säure, krystallisirt in mikroskopischen Prismen, welche schwerer löslich sind, als die freie Säure. Das Salz ist wasserfrei und verliert über Schwefelsäure nicht an Gewicht.

0,4070 Grm. gaben 0,1890 Grm. schwefelsaures Kalium, worin 0,0848 Grm. Kalium entsprechend 20,83 p.C.; berechnet 21,23 p.C.

Das saure Ammonsalz wurde auf ähnlichem Wege erhalten, wie das saure Kaliumsalz. Es krystallisirt beim Verdunsten der Flüssigkeit in mikroskopischen Prismen, an welchen häufig einspringende Winkel zu bemerken sind.

0,455 Grm. gaben 0,296 Grm. Platin, entsprechend 0,0539 Grm. Ammonium oder davon 11,85 p.C. Berechnet für $C_5H_5(NH_4)O_5$ sind 11,04 p. C.

Das neutrale Baryumsalz wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt (s. o.) und erschien immer in schönen glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser reichlich sich lösen, in kaltem hingegen kaum löslich sind.

Das Salz enthält vier Moleküle Krystallwasser und verliert dasselbe vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure.

Das lufttrockne Salz gab folgende Krystallwassergehalte:

I.	0,5695	Grm. gaben	0,1175	Grm. =	20,63	p. C.	H ₂ O.
II.	0,6605	„	„	0,1379	„	=	20,74 „ „
III.	0,5420	„	„	0,1115	„	=	20,57 „ „
IV.	1,1320	„	„	0,2340	„	=	20,67 „ „
V.	0,4535	„	„	0,0935	„	=	20,62 „ „
VI.	0,79125	„	„	0,1615	„	=	20,41 „ „
VII.	0,8070	„	„	0,1655	„	=	20,50 „ „

Bei den Bestimmungen I bis V wurde das Wasser durch Erhitzen auf 100° vertrieben; bei VI und VII hingegen wurde im Exsiccator über Schwefelsäure entwässert

Für die Formel $C_5H_4BaO_5 + 4H_2O$ berechnen sich 20,39 p.C. Wasser.

Der Baryümgehalt des Salzes wurde in bei 100° getrockneter Substanz bestimmt:

- I. 0,5973 Grm. gaben 0,4168 Grm. Baryumcarbonat, worin 0,2898 Grm. Baryum = 48,52 p. C.
- II. 0,4305 Grm. gaben 0,3005 Grm. Baryumcarbonat, darin sind 0,2089 Grm. Baryum = 48,54 p. C.
- III. 0,3580 Grm. gaben 0,2360 Baryumsulfat, enthaltend 0,1740 Grm. Baryum = 48,61 p. C.
- IV. 0,3800 Grm. gaben 0,2655 Grm. Baryumcarbonat, entsprechend 0,1845 Grm. Baryum = 48,55 p. C.

Im Salze $C_5H_4BaO_5$ sind enthalten 48,75 p.C. Baryum.

Die Verbrennungen wurden mit bei 100° getrockneter Substanz vorgenommen. Die Substanz wurde in einem Schiffchen vertheilt und verbrannt, hierauf auskühlen gelassen und Kaliumbichromat auf den kohlen sauren Baryt gestreut, nach dem Vorgange von Wislicenus (Ann. Chem. Pharm. 149, 211).

- I. 0,3785 Grm. gaben 0,2975 Grm. Kohlensäure und 0,071 Grm. Wasser oder 0,08113 Grm. Kohlenstoff und 0,0073 Grm. Wasserstoff.
- II. 0,4870 Grm. gaben 0,382 Grm. Kohlensäure und 0,080 Grm. Wasser oder 0,10418 Grm. Kohlenstoff und 0,0089 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für $C_5H_4BaO_5$	Gefunden:	
	I.	II.
Kohlenstoff	21,43	21,39
Wasserstoff	2,06	1,80

Das Strontiumsalz bildet ebenso wie das Baryumsalz feine Nadeln, welche jedoch bedeutend löslicher sind. Das Strontiumsalz ist deshalb darzustellen aus der freien Säure mit kohlen saurem Strontium in kochender Lösung. Beim Erkalten der vom überschüssigen kohlen sauren Strontium abfiltrirten Flüssigkeit beginnt dann die Ausscheidung des Salzes.

Es enthält vier Moleküle Krystallwasser, denn

1,7275 Grm. lufttrocknen Salzes gaben beim Erhitzen auf 100° 0,403 Grm. Wasser ab, also für 100 Theile 23,33 Theile. Ebenso

erlitten 2,3525 Grm. einen Verlust von 0,5495 Grm. Wasser, somit sind in 100 Theilen 23,35 Theile Wasser enthalten.

Berechnet für $C_5H_4SrO_5 + 4H_2O$ sind 23,68 p. C.

Wasser.

Im bei 100° getrockneten Salz fanden sich, da 0,647 Grm. desselben 0,508 Grm. Strontiumsulfat gaben, worin 0,243 Grm. Strontium, davon 37,55 p. C. Desgleichen gaben 0,7305 Grm. 0,571 Grm. Strontiumsulfat, entsprechend 0,2729 Grm. Strontium oder 37,35 p. C. Berechnet für $C_5H_4SrO_5$ sind 37,92 p. C.

0,353 Grm. gaben mit Bleichromat und Kaliumbichromat verbrannt 0,329 Grm. Kohlensäure und 0,062 Grm. Wasserstoff; daraus berechnen sich 0,0897 Grm. Kohlenstoff und 0,0068 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für $C_5H_4SrO_5$	Gefunden:
Kohlenstoff..... 25,97	25,42
Wasserstoff..... 1,77	1,91

Das Kalksalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in mikroskopischen, gedrückten Pyramiden. Durch Alkohol wird es körnig ausgefällt und geht dann nach und nach in krystallinische Form über.

Das Bittererdesalz der Oxycitraconsäure krystallisirt nicht; es bildet ein an der Luft zerfliessliches Gummi. Mit Nickellösungen geben die neutralen oxycitraconsauren Salze keine Fällung. Ebenso mit Kobaltsalzen nicht. Wenn man kohlen-saures Kobaltoxydul in Oxycitraconsäure löst, bekommt man eine dunkelweinrothe Lösung, die zu einem sehr spröden Gummi eintrocknet. Versetzt man aber eine solche Lösung mit Alkohol, so erhält man einen schön pfirsichblütherothen Niederschlag, der die Temperatur von 180° verträgt, ohne sich zu zersetzen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der oxycitraconsauren Salze gegen Eisenchloridlösung.

Mit Eisenchlorid entsteht in einer Lösung des neutralen Kalisalzes ein röthlich-brauner Niederschlag, von der Farbe des bernsteinsauren Eisens. Wenn man nun die Flüssigkeit mit dem Niederschlag kocht, so wird derselbe zersetzt und verschwindet vollständig aus der Flüssigkeit. Dabei entwickelt sich Kohlensäure, die ich mit Barytwasser nachwies und die Flüssigkeit wird dunkel-

braungrün und vollkommen klar; es ist dann sehr viel Eisenoxydul vorhanden, denn rothes Blutlaugensalz giebt eine reichliche blaue Fällung, ebenso giebt Kalilauge einen tief schwarzen Niederschlag. Mit dem Wasser, welches während der Zersetzung des Eisenoxydsalzes abdestillirte, ging ein Körper über, der wenig im Wasser sich löste, dessen Dampf stechend war und der blaues Lackmuspapier nicht röthete, also indifferenten Natur. Die Untersuchung dieser merkwürdigen Reaction werde ich demnächst mit grösseren Mengen durchführen.

Mit schwefelsaurem Mangan und schwefelsaurer Thonerde giebt oxycitraconsaures Natrium keine Niederschläge.

Mit Chromoxydsulfat entsteht ein weisslich-grüner Niederschlag, der beim Kochen aus der Flüssigkeit verschwindet, während Kohlensäure entweicht.

Essigsäures Uran gab mir mit freier Oxycitraconsäure ein amorphes, gummiartig eintrocknendes Salz.

Zu den charakteristischsten Salzen der Oxycitraconsäure zählt das Bleisalz; es zeichnet sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus. Es krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, welche besonders schön entstehen, wenn sehr verdünnte Lösungen zur Herstellung des Salzes verwendet werden, wobei es nach längerer Zeit erst sich auszuscheiden beginnt. Beim Ausfällen in concentrirten Lösungen entstehen mikroskopische kurze Prismen, welche oft Durchkreuzungszwillinge bilden.

Umkrystallisiren aus kochendem Wasser lässt sich das Bleisalz nicht; es ist darin wenig löslicher als in kaltem und erleidet beim Kochen theilweise Zersetzung, wobei Kohlensäure entweicht und kohlenensaures Blei ausfällt, während mit dem Dampf der Flüssigkeit eine eigenthümlich riechende Substanz weggeht.

Das Bleisalz enthält ebenfalls Krystallwasser, welches es jedoch bei 100° nicht vollständig verliert. Zwei Moleküle des lufttrocknen Salzes enthalten neun Moleküle Krystallwasser und verlieren deren acht über Schwefelsäure oder bei 100°.

- I. 0,730 Grm. gaben bei 100° 0,112 Grm. Wasser ab, oder 16,71 p. C.
- II. 3,670 Grm. ergaben über Schwefelsäure einen Wasserverlust von 0,609 Grm., somit 16,59 p. C.

Wenn das Salz $2(C_5H_4PbO_6) + 9H_2O$ einen Verlust erleidet von $8H_2O$, so beträgt dies 16,66 p. C.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes wurde durch folgende Bestimmungen festgestellt.

- I. 0,906 Grm. gaben 0,410 Grm. Blei und 0,120 Grm. Bleioxyd, somit Blei 0,521 Grm.
- II. 0,818 Grm. gaben 0,520 Grm. Bleisulfat, worin 0,3552 Grm. Blei.
- III. 0,9975 Grm. gaben 0,476 Grm. Blei und 0,105 Grm. Bleioxyd, also 0,5734 Grm. Blei.
- IV. 0,50075 Grm. gaben 0,41825 Grm. Bleisulfat; dieses enthält 0,2857 Grm. Blei.

Die Probe Nr. I war über Schwefelsäure getrocknet, die andern bei 100°.

- V. 0,381 Grm. bei 100° getrockneten Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,233 Gam. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser, entsprechend 0,0635 Grm. Kohlenstoff und 0,0055 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für $2(C_5H_4PbO_6) + H_2O$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₀	16,66	—	—	—	—	16,67
H ₁₀	1,39	—	—	—	—	1,44
Pb ₂	57,50	57,50	57,47	57,48	57,54	—
O ₁₁	24,45					
	100,00					

Das Bleisalz dieser Zusammensetzung ist schön seidenglänzend, verträgt jedoch die Temperatur von 120° nicht, ohne sich zu verfärben.

Durch Wechselersetzung eines neutralen Alkalisalzes mit Bleiessig versuchte ich ein basisches Bleisalz darzustellen und beobachtete dabei folgende Erscheinungen. Zuerst bildete sich ein voluminöser weisser Niederschlag; nach mehreren Stunden war ein theilweises Verschwinden desselben unverkennbar; am folgenden Morgen fand ich eine schöne Krystallisation des nadelförmigen Bleisalzes

und nebenbei wenig amorphen Niederschlag. Ich setzte nun noch etwas Bleiessig zu, worauf nach mehreren Stunden nur mehr das krystallisirte Salz in der Flüssigkeit vorhanden war. Die Nichtexistenz eines basischen Bleisalzes ist durch diese Beobachtungen sehr wahrscheinlich.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt oxycitraconsaures Natron einen weissen Niederschlag, der beim Kochen aus der Flüssigkeit theilweise verschwindet und sich grau färbt.

Das Cadmiumsalz der Oxycitraconsäure ist ein hartes Gummi und, durch Alkohol ausgeschieden, ein lockerer weisser Niederschlag.

Das oxycitraconsaure Silber ist äusserst leicht zerleglich. Wenn oxycitraconsaures Natron mit Silbernitrat versetzt wird, so entsteht ein weisser Niederschlag, der jedoch in der kürzesten Zeit braun wird und während des Waschens sich reichlich löst, dabei käsig zusammenbackt und vollständiges Auswaschen gar nicht gestattet. Als ich mir Silbersalz bereitete aus freier Säure mit Silberacetat, war der Erfolg kein besserer, und eine Untersuchung des Silbersalzes musste deshalb unterbleiben.

In kochendem Wasser scheidet das Silbersalz sehr schnell metallisches Silber ab und ist dabei Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen. Beim Verbrennen schwillt das Silbersalz beträchtlich auf und brennt dann ruhig ab.

Die Zerleglichkeit der Salze der Oxycitraconsäure ist, wie bei verschiedenen Gelegenheiten schon bemerkt, eine bedeutende, und untersuchte ich in dieser Richtung besonders das Barymsalz, indem ich hoffte, dadurch Anhaltspunkte zu gewinnen für die Beurtheilung der Constitution der Oxycitraconsäure. Zuerst stellte ich den Versuch an, ob das oxycitraconsaure Baryum in kochendem Wasser nicht Zersetzung erleide und kochte eine Lösung desselben einen ganzen Tag hindurch unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Durch Eindampfen auf dem Wasserbad concentrirte ich dann die Flüssigkeit allmählich und entfernte die einzelnen dabei entstehenden Krystallisationen. So konnte ich die Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen

als Lösung des unzersetzt gebliebenen Baryumsalzes erkennen. Wenn nun die Zersetzung im kochenden Wasser nicht erfolgt, so tritt sie doch leicht ein, wenn man Baryumsalz mit der beiläufig fünffachen Menge an Wasser in ein Rohr einschliesst und anhaltend auf 120° erhitzt.

Dabei bildet sich kohlenaurer Baryt, freie Kohlensäure und ein öliger Körper, den ich durch Abdestilliren mit Wasser erhielt. Er ist leichter als Wasser und zeigt einen eigenthümlichen Geruch. Die Untersuchung dieses ölartigen Körpers, dessen Menge übrigens nur ein kleiner Bruchtheil der angewendeten Quantität des Baryumsalzes darstellt, dürfte von grösserer Bedeutung sein für die Erforschung der inneren Zusammensetzung der Oxycitraconsäure.

Die freie Oxycitraconsäure geht mit Brom keine Reaction ein. Eine concentrirte Lösung der Säure wurde im Wasserbad mit Brom erhitzt; dabei entweicht alles Brom, ohne eingewirkt zu haben. Die Lösung der Säure gab dann wieder das charakteristische Bleisalz mit Bleiacetat. Ebenso wurde keine Einwirkung durch Natriumamalgam erzielt. Hiervon überzeugte ich mich, nachdem überschüssiges Natriumamalgam in der wässrigen Lösung der Säure zersetzt war, durch die Bildung des nadel förmigen Bleisalzes, von dem ich auch eine Bleibestimmung ausführte.

Weitere Versuche habe ich mit der Säure bisher nicht angestellt, hoffe aber bald Ausführlicheres über diese schwer zu beschaffende Säure berichten zu können.

Zersetzung der Monochlorcitramalsäure durch Wasser bei höherer Temperatur.

Die verschiedene Art des Zerfalls der Monochlorcitramalsäure, wie ihn die im Vorangehenden beschriebenen Versuche darstellen, war die Veranlassung, das Verhalten der genannten Säure gegen Wasser bei höherer Temperatur zu prüfen.

Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei dieser Einwirkung Oxycitraconsäure sich bilde, und es wäre dann der bequemste Weg, diese Säure darzustellen, dadurch gegeben.

In zugeschmolzenen Röhren wurden bei 3 Grm. reiner Monochlorcitramalsäure mit der zehnfachen Menge Wasser auf 110—120° während zwölf Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck. Das entwickelte Gas wurde durch Barytwasser geleitet und so zunächst Kohlensäure aufgefunden; durch Silbernitrat konnte in der Flüssigkeit Chlor nachgewiesen werden, was beweist, dass dasselbe als Salzsäure aus der Monochlorcitramalsäure ausgeschieden wurde.

Der Inhalt der Röhren wurde dann in eine Retorte gefüllt und aus dem Wasserbad theilweise abdestillirt. Das Destillat gab durch Fractioniren eine Partie von 56° Siedepunkt und dem Geruch des Acetons. Die analytische Nachweisung des Acetons wurde deshalb unterlassen.

Die in der Retortè zurückgebliebene Flüssigkeit übertrug ich in eine Porzellanschale und erhielt in derselben nach Verdampfen der Flüssigkeit und Abrauchen der Salzsäure eine syrupöse Säure, die farblos war und nach längerer Zeit krystallisirte. Aus diesen Eigenschaften war bereits die Vermuthung, dass sich Citraweinsäure gebildet habe, besonders wahrscheinlich geworden und gaben die analytischen Untersuchungen der Säure diesfalls volle Gewissheit.

Das Bleisalz, dessen Eigenschaften vollkommen zusammentrafen mit jenen des citraweinsäuren Blei's, gab in der Menge von 1,243 Grm. bei 100° getrocknet, 0,523 Grm. Blei und 0,187 Grm. Bleioxyd, somit im Ganzen 0,6966 Grm. Blei.

0,358 Grm., auch bei 100° getrocknet, gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,212 Grm. Kohlensäure und 0,059 Grm. Wasser, entsprechend 0,0578 Grm. Kohlenstoff und 0,0065 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_6PbO_6$			
C_6	16,25		16,15
H_6	1,62		1,81
Pb	56,14		56,04
O_6	25,99		
	100,00		

Andere zur weiteren Bestätigung ausgeführte Reactionen mit Salzen gaben ausnahmslos zutreffende Resultate, und es ist somit der Beweis hergestellt, dass die Zersetzung der Monochlorcitramalsäure durch Wasser unter höherem Druck ganz parallel verlaufe mit der Zersetzung der neutralen chlorcitramalsäuren Salze im kochenden Wasser.

Die Darstellung der Citraweinsäure in der hier mitgetheilten Weise kann als die Zweckmässigste empfohlen werden, weil sie am schnellsten zu reiner Säure führt.

Am Schlusse dieser Abhandlung fühle ich mich in hohem Grade verpflichtet, dem Danke Ausdruck zu geben, den ich Herrn Prof. Gottlieb schulde für vielfach ertheilte Rathschläge und ausgiebige Unterstützung, die er mir bei Durchführung dieser Arbeit zu Theil werden liess.

Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure;

von

H. Kolbe.¹⁾

Im Jahre 1860 habe ich in Gemeinschaft mit Lautemann im Verlauf einer ausführlichen Untersuchung über

¹⁾ Es wird gewiss manchen Chemikern, welche künftig über Salicylsäure arbeiten wollen, erwünscht sein, sich dieselbe in grossen Mengen

die Salicylsäure¹⁾ als Derivat derselben die Salylsäure entdeckt und als eine mit der Benzoësäure isomere Säure beschrieben. Später ist die Isomerie dieser beiden Verbindungen von Reichenbach und Beilstein²⁾ in Zweifel gezogen, und die Identität der beiden Säuren nachzuweisen gesucht. Ich habe den von diesen Chemikern beigebrachten Thatsachen mein Ohr nicht verschliessen zu dürfen geglaubt und denselben Gewicht genug beigelegt, um die Richtigkeit der von Lautemann und mir aus unseren Beobachtungen gezogenen Schlüsse eine Zeitlang selbst wieder in Zweifel zu ziehen.³⁾

Bald nachher ist auf Grund der von Kekulé aufgestellten Hypothese über die chemische Constitution des Benzols, überhaupt die Möglichkeit der Existenz einer mit der Benzoësäure isomeren anderen Säure bestritten worden, und gegenwärtig steht bei den Anhängern der Kekulé'schen sog. Kettentheorie der Glaube an die Unmöglichkeit zweier Benzoësäuren so fest, dass dieselben zugeben, Kekulé's ganze, weit ausgebildete und jetzt von der grossen Mehrzahl der Chemiker angenommene Hypothese von der chemischen Constitution der aromatischen Verbindungen falle zusammen und werde unhaltbar, sobald eine mit der Benzoësäure isomere Säure, welche zu ihr etwa in ähnlicher Beziehung steht, wie die Isobernsteinsäure zur Bernsteinsäure, entdeckt, und wenn die Verschiedenheit unzweifelhaft dargethan wird.

fortan leicht beschaffen zu können, und zu erfahren, dass Herr Dr. von Heyden in Dresden dieselbe nach dem von mir beschriebenen neuen Verfahren in seiner Fabrik darstellt und zu billigem Preise verkauft. Als Gegengabe erbitte ich mir das einjährige Privileg, bis zum Herbst nächsten Jahres die Untersuchungen über Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, welche ich mit meinen Schülern in Angriff genommen habe und weiter auszudehnen beabsichtige, ungestört und ohne das Dazwischentreten anderer Chemiker fortsetzen zu dürfen.

H. Kolbe.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 156 ff.

²⁾ Dasselbst 132, 309 ff.

³⁾ Kolbe, Das chemische Laboratorium der Universität Marburg 1865, S. 174.

Es ist deshalb im gegenwärtigen Augenblicke die endgültige Entscheidung der Frage, ob die Salylsäure mit der Benzoësäure identisch oder isomer sei, von Wichtigkeit und eventuell von weitgehenden Folgen. Aus diesem Grunde allein schon entschloss ich mich vor beinahe Jahresfrist, meine und Lautemann's frühere Arbeit über die Salicylsäure wieder aufzunehmen. Welches Resultat dabei auch herauspringt, dasselbe behält immer eine Bedeutung. Gelingt es, die Verschiedenheit der Benzoësäure und Salylsäure zu beweisen, so hat das den Umsturz der jetzt herrschenden Ansichten über die Constitution des Benzols, der Benzoësäure und der aromatischen Verbindungen überhaupt zur Folge, erweisen sich aber beide identisch, so ist damit für diejenigen, welche die Richtigkeit der sog. Kettentheorie bezweifeln, wenigstens kein Argument verloren.

Ich würde mich dieser voraussichtlichen difficulten Aufgabe vielleicht mit weniger Lust unterzogen haben, wenn ich selbst nicht überzeugt wäre von der Existenz oder der Möglichkeit der Existenz zweier isomerer Benzoësäuren in dem Sinne, wie ich mich in einer früheren Abhandlung „über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe“¹⁾ über die wahrscheinliche Existenz zweier isomerer Phenole ausgesprochen habe. Es kommt hinzu, dass die Thatsachen, welche Reichenbach und Beilstein für die Identität der Benzoësäure und Salylsäure angeführt haben, nach reiflicher Erwägung mir doch nicht mehr so beweisend zu sein scheinen, als ich zuerst vermeinte.

Wenn ich jetzt, beinahe ein Jahr nachdem ich den Entschluss fasste, jene Versuche aufzunehmen, noch nicht im Stande bin, über die Natur der Salylsäure eine Mittheilung zu machen, so ist der Grund davon der, dass ich anfangs Schwierigkeit hatte, die grosse Menge des dazu nöthigen Materials, nämlich der Salicylsäure, mir ohne zu grosse Kosten zu verschaffen.

¹⁾ Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die seit 1866 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen, S. 152 ff.

92 Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und

Das künstliche Gaultheriaöl, dessen Procentgehalt an salicylsaurem Methyläther sehr schwankend und welches in neuerer Zeit daran entschieden ärmer ist, als früher, ist zu kostbar, um sich damit viele Pfunde von Salicylsäure zu bereiten, und ich war daher darauf bedacht, zu versuchen, ob die früher von Lautemann und mir beschriebene Methode, Salicylsäure künstlich aus Phenol und Kohlensäure unter Mitwirkung des Natriums darzustellen, sich nicht vereinfachen oder vervollkommen, und damit eine billigere Salicylsäure gewinnen liesse.

Es ist mir in der That gelungen, nach diesem Verfahren erhebliche Mengen Salicylsäure darzustellen und im Vergleich mit den früheren Ergebnissen, so viel mehr davon zu erhalten, dass die so dargestellte Salicylsäure bei den gegenwärtigen Preisen des Natriums nicht theurer zu stehen kommt, als die mittelst Gaultheriaöl gewonnene Säure.

Bei diesen mannigfach variirten Versuchen nahm ich wiederholt mit Befremden wahr, dass unter gleichen Verhältnissen und bei scheinbar gleichem Operationsgange die Ausbeute an Salicylsäure bald beträchtlich gross, bald gering ausfiel. Ich machte es mir zur Aufgabe, den Grund dieser auffallenden, mir lange Zeit unerklärlichen Wahrnehmung zu erforschen.

Nach monatelangem Suchen ist es mir endlich gelungen, nicht blos den Schlüssel zu diesem Räthsel zu finden, sondern damit zugleich den Faden zu gewinnen, welcher mich zur Auffindung einer ganz neuen, ebenso einfachen als ergiebigen Methode für Darstellung der Salicylsäure hingeleitet hat.

Beim Auflösen von Natrium in heissem Phenol im trockenen Kohlensäurestrome entsteht neben salicylsaurem Natron stets mehr oder weniger kohlensaures Natron und Natrium-Phenol, und ich nahm wahr, dass, je reicher das Gesamtproduct an salicylsaurem Salz ist, es desto weniger von den beiden letzten Verbindungen enthält. Ich machte die weitere Beobachtung, dass ein Product, welches sich besonders reich an Natrium-Phenol und verhältniss-

mässig arm an salicylsaurem Natron erwies, als ich es unter stärkerem Erhitzen aufs Neue mit Kohlensäure behandelte, eine auffallend reiche Ausbeute an Salicylsäure lieferte.

Das veranlasste mich, die früher von Lautemann und mir gemachten Versuche, Salicylsäure aus Natrium-Phenol und Kohlensäure darzustellen, wobei wir damals nur ganz wenig Salicylsäure gewonnen hatten, wieder aufzunehmen, und den Bedingungen nachzugehen, unter denen eben diese Methode erfolgreich sein möchte. Es ist mir nach vielen Versuchen gelungen, diese Bedingungen aufzufinden, und eben diese Methode einerseits so zu vervollkommen und andererseits so zu vereinfachen, dass man aus Natrium-Phenol und Kohlensäure ohne Schwierigkeit und mit geringem Kostenaufwande die theoretisch berechnete Menge Salicylsäure gewinnt.

Zu diesem Zwecke habe ich mir einen kleinen Apparat, eine eiserne Retorte, anfertigen lassen, in welcher ich aus jenem Material binnen 12 Stunden mit Leichtigkeit und ohne dass der Verlauf des Processes vieler Aufmerksamkeit bedarf, 8 bis 10 Pfund Salicylsäure bereite.

Ich war bis vor Kurzem der Meinung, dass Natrium-Phenol bei der Temperatur des Wasserbades durch Kohlensäure nicht in salicylsaures Salz übergeführt werde, denn ein früherer Versuch hatte mich gelehrt, dass hierbei die grösste Menge des Phenols als Natrium-Phenol zurückbleibt, ein Theil Phenol jedoch abdestillirt. Diese letzte Beobachtung hat mich nachträglich deshalb befremdet, weil nicht recht einzusehen ist, woher bei Einwirkung von trockner Kohlensäure auf ganz entwässertes Natrium-Phenol das eine Wasserstoffatom entnommen wird, welches das freie Phenol mehr enthält als das Natrium-Phenol. Ich veranlasste deshalb einen meiner Schüler, Hrn. Bernhard Mohr aus Bonn, diese Verhältnisse genauer zu studiren. Derselbe hat folgende Beobachtungen gemacht:

Nachdem er 150 Grm. entwässertes Natrium-Phenol, erhalten durch Auflösen von Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge und Eindampfen zur völligen Trockne,

94 Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und

in einer kleinen mit Vorlage versehenen Retorte unter fortwährendem Einleiten trockner Kohlensäure im Wasserbade, worin das Wasser fortwährend im Sieden erhalten wurde¹⁾, 24 Stunden lang erhitzt hatte, waren in die Vorlage ohngefähr 10 Grm. Phenol übergegangen. Der bräunlich gefärbte Retorteninhalte löste sich hernach leicht in Wasser auf; die erhaltene wässrige Lösung schied beim Uebersättigen mit Salzsäure viel Phenol aus unter beträchtlicher Entbindung von Kohlensäure. Nachdem das Phenol aus der mit viel Wasser versetzten Flüssigkeit durch anhaltendes Kochen ausgetrieben, und diese noch heiss durch Filtration von ausgesonderter harziger Substanz getrennt war, krystallisirte beim Erkalten des Filtrats eine reichliche Menge wenig gefärbter Salicylsäure aus.

Die Reaction, wodurch Salicylsäure entsteht, beginnt demnach schon unter 100°; sie vollzieht sich am raschesten und vollständigsten bei circa 170—180°. Die Kohlensäure wird bei dieser Temperatur von dem dieselbe gut ertragenden Natrium-Phenol so vollständig absorbiert, dass bei nicht zu raschem Gasstrom Nichts davon aus dem Retortenhalse austritt.

Das Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure, bei welchem ich zuletzt stehen geblieben bin, und wonach ich mir von dieser Säure zu meinen Untersuchungen schon einen halben Centner selbst bereitet habe, ist folgendes:

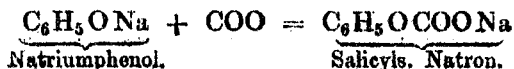
Man löst in der käuflichen, starken, rohen Natronlauge von ermitteltem Natrongehalt so viel krystallisirtes zuvor geschmolzenes Phenol auf, dass das Natron und Phenol sich gerade absättigen, dampft dann die Lösung in einem flachen eisernen Gefäss ein, und erhitzt die resultirende, zuerst zähe teigige Masse bei gelindem Feuer unter beständigem Durchkrücken derselben, zuletzt unter Zerreiben mit einem schweren Pistill bis zur staubigen Trockne. Dieses trockne Product ist Natrium-Phenol. Dasselbe hat stets eine röthlich gelbe Farbe, wohl Folge partieller

¹⁾ Im Innern der Retorte, da wo die Kohlensäure in das Natrium-Phenol eintrat, zeigte das eingesenkte Thermometer nur 85°.

Veränderung während des Eindampfens durch den Sauerstoff der Luft, ist sehr hygroskopisch und muss, da ein feuchtes Natrium-Phenol schlechte Ausbeute an Salicylsäure giebt, noch heiss in verschliessbare Gefässe gebracht und darin bis zur Verwendung, vor feuchter Luft geschützt, aufbewahrt werden. Nimmt man beim Vermischen von Phenol und Natronlauge von dem einen oder andern mehr als gleiche Moleküle, so hat das Natrium-Phenol nicht nur ein verschiedenes Ansehen (bei Anwendung von überschüssigem Phenol wird es dunkelbraun), sondern liefert auch viel weniger Salicylsäure.

Das so bereitete trockne Natrium-Phenol wird, wenn es sich um Darstellung grösserer Mengen handelt, am besten in einer metallenen Retorte mittelst Oel-, Metall- oder Luftbad langsam erhitzt. Man beginnt mit dem Einleiten der trocknen Kohlensäure in nicht zu raschem Gasstrom, wenn die Temperatur im Innern des Retorteninhalts ohngefähr 100° erreicht hat. Man lässt die Temperatur langsam höher gehen, bis sie im Verlauf mehrerer Stunden gegen 180° erreicht hat. Erst nach längerem Einleiten der Kohlensäure fängt Phenol an abzudestilliren, später in reichlicher Menge. Zuletzt steigert man die Temperatur auf 220°—250°. Die Operation ist beendet, wenn bei dieser Temperatur unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure kein Phenol übergeht.

Sehr interessant, und ganz anders, als ich erwartete, ist der Verlauf dieses Processes der Salicylsäurebildung. Ich hatte anfänglich vermuthet, es würde ein Molekül Kohlensäure sich in ein Molekül Natrium-Phenol einschieben und es würde so aus diesen beiden Molekülen geradeauf ein Molekül salicylsaures Natron entstehen, im Sinne folgender Gleichung:



Allein der Process verläuft anders worauf schon die Wahrnehmung hinweist, welche ich nun anfangs nicht er-

96 Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und

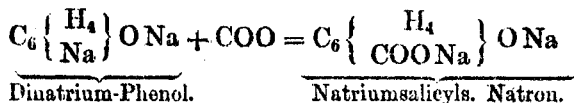
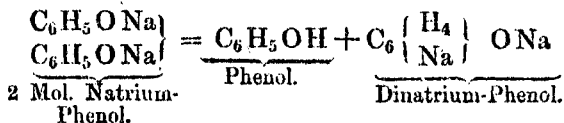
klären konnte, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf hinreichend stark erhitztes Natrium-Phenol eine reichliche Menge eines schnell krystallisirenden Phenols, und, wovon ich mich später überzeugte, genau die Hälfte des zur Bereitung von Natrium-Phenol verbrauchten Phenols abdestillirt.

Der nach beendeter Reaction, d. h. wenn von dem unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure schliesslich auf 250° erhitzten Retorteninhalte kein Phenol mehr abdestillirt, bleibende Rückstand ist bei gut geleiteter Operation von graulich weisser Farbe, er besteht aus natriumsalicylsaurem Natron, dem sog. basisch salicylsaurem Natron.

Jener Process verläuft im Sinne folgender Gleichung:



In zwei Molekülen Natrium-Phenol findet also unter Einwirkung der Kohlensäure ein Austausch von Wasserstoff und Natrium in der Weise statt, dass einerseits Phenol, andererseits Dinatrium-Phenol resultirt, welches letztere dann mit Kohlensäure sofort zu natriumsalicylsaurem Natron sich verbindet.



Bei dem Einleiten von Kohlensäure in das erhitzte Natrium-Phenol tritt stets eine Temperatur-Erhöhung ein. — Das gebildete natriumsalicylsaure Natron ist im auffallenden Gegensatz zu dem viel leichter zersetz-

baren neutralem salicylsauren Salz so beständig, dass es eine Temperatur von 300° verträgt, ohne sich zu zerlegen.

Dasselbe ist im Wasser mit dunkelbrauner Farbe sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung geseht das Ganze zu einem dicken Brei von ausgeschiedener Salicylsäure. Derselben sind bei richtig geleiteter Operation nur Spuren von Phenol beigemischt. Das dicke Magma wird auf einen kleinen Spitzbeutel gebracht und zuletzt durch Pressen daraus die Mutterlauge möglichst entfernt. Durch Umkrystallisiren oder durch andere Reinigungsmethoden erhält man die Salicylsäure fast rein, doch behält sie immer einen Stich ins Gelbliche. Wenn es sich darum handelt, dieselbe schneeweiss und absolut rein zu bekommen, so ist der beste Weg der, dass man sie nach den bekannten Methoden mit Methylalkohol oder Aethylalkohol-ätherificirt, die reinen Aether durch Kochen mit Natronlauge zerlegt, und das Natronsalz mit Salzsäure fällt. Es ist kaum nöthig, die gefällte schneeweisse Salicylsäure, wenn sie mit Wasser gut ausgewaschen ist, nochmals umzukrystallisiren, um sie vollends zu reinigen.

Obgleich die Eigenschaften dieser Säure, Krystallform, Schmelzpunkt, Verhalten beim Erhitzen, gegen Eisenchlorid etc. ihre Identität mit der Salicylsäure nicht bezweifeln lassen, theile ich hier doch noch eine Analyse derselben mit.

0,255 Grm. mit Kupferoxyd und nachher im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,102 Grm. H₂O und 0,570 Grm. CO₂ = 4,4 p.C. H (ber. 4,9) und 60,8 p.C. C (ber. 60,9).

Es liegt nahe zu vermuthen, dass gleich dem Natrium-Phenol auch die entsprechenden Phenolverbindungen, welche Kalium, Calcium, Barium enthalten, beim Erhitzen im Kohlensäurestrom Salicylsäure liefern. Ich habe das vom Calcium- und Barium-Phenol bestätigt gefunden, wenn schon die Ausbeute, wohl in Folge der geringeren Stabilität dieser beiden Verbindungen, bedeutend geringer ist, als bei Anwendung von Natrium-Phenol

Ich hielt es hiernach für zweifellos, ja für selbst-

verständlich, dass Kalium-Phenol mit Kohlensäure ebenfalls Salicylsäure geben würde. Um so mehr war ich überrascht, wahrzunehmen, dass, als ich trockenes Kalium-Phenol, aus Kalilauge und Phenol dargestellt, unter Erhitzen der Einwirkung trockner Kohlensäure aussetzte, das Product beim Uebergiessen mit Salzsäure zwar auch eine krystallisirende Verbindung ausschied, dass diese aber nicht Salicylsäure war, oder nur wenig davon beigemischt enthielt, wie ein Blick durch das Mikroskop gleich erkennen lässt. Ich überzeugte mich, dass hier die mit der Salicylsäure isomere Paraoxybenzoësäure entstanden war, welche vor 11 Jahren C. Saytzeff und G. Fischer, von einander ganz unabhängig und aus ganz verschiedenen Materialien, im Marburger Laboratorium unter meinen Augen zuerst darstellten. Obschon seit jener Zeit Krystallisationen von Paraoxybenzoësäure mir nicht wieder zu Gesicht gekommen sind, so erinnerte ich mich doch ihrer Krystallform noch deutlich genug, um jenes Product sofort als Paraoxybenzoësäure zu erkennen, welche Vermuthung durch genauere chemische Prüfung und durch die Analyse Bestätigung erhalten hat.

Die kleinen rhombischen Tafeln, in denen die Paraoxybenzoësäure aus wässriger Lösung krystallisirt, enthalten nach Saytzeff's und Fischer's Beobachtungen 1 Molekül Krystallwasser, welches leicht bei 100° und, wie ich mich überzeugt habe, schnell auch im Exsiccator über Schwefelsäure fortgeht.

Die Analyse der aus Natrium-Phenol und Kohlensäure erhaltenen Paraoxybenzoësäure hatte folgendes Ergebniss.

2,4706 Grm. lufttrockner Säure verloren bei 100° 0,2895 Grm.
= 11,7 p. C. H_2O (ber. 11,5 p. C.).

1,376 Grm. lufttrockner Säure verloren nach 24stündigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure 0,160 Grm. = 11,6 p. C. H_2O (ber. 11,5 p. C.).

0,2875 Grm. entwässertter Säure gaben 0,117 Grm. Wasser und 0,6425 Grm. CO_2 = 4,5 p. C. H (ber. 4,3) und 60,9 p. C. C (ber. 60,9).

Jene sehr bemerkenswerthe Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Kalium-Phenol liess mich vermuthen,



dass das Phenol unter denselben Umständen, wo es mit Natrium und Kohlensäure Salicylsäure giebt, bei Behandlung mit Kalium und Kohlensäure Paraoxybenzoessäure liefern würde. Der Versuch hat die Vermuthung bestätigt, wie bereits in diesem Journal [2], 8, 336 von mir mitgetheilt ist.

Bei den mehrfach wiederholten Versuchen, Paraoxybenzoessäure aus Phenol und Kalium oder aus Kalium-Phenol und Kohlensäure darzustellen, zeigte sich, dass das Product bald mehr, bald weniger mit Salicylsäure verunreinigt war, ja in einem Falle bestand dasselbe fast ganz aus Salicylsäure. Zwei meiner Schüler, Hr. O. Hartmann aus Württemberg und Hr. Ihle aus Freiberg in Sachsen haben es übernommen, diese Verhältnisse aufzuklären.

Hr. Hartmann hat das Verhalten des Kalium-Phenols, dargestellt durch Eindampfen einer Auflösung von Phenol in der äquivalenten Menge Kalilauge bis zur staubigen Trockne, gegen Kohlensäure studirt, und nach mehreren Versuchen, bei denen die Ausbeute an Paraoxybenzoessäure sehr erheblich variierte, gefunden, dass hierbei nicht allein die Natur des Metalls, sondern wesentlich auch die Temperatur von Einfluss ist.

Als Hr. Hartmann in Phenol-Kalium (90 Grm.), nachdem dasselbe in einer Retorte im Wasserbade längere Zeit erhitzt war, trockne Kohlensäure leitete, und dies gegen 4 Stunden fortgesetzt hatte, waren nur wenige Tropfen Phenol übergegangen. Die im Kohlensäurestrom erkaltete Masse wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst; auf Zusatz von Salzsäure entwickelte sich reichlich Kohlensäure und schied sich zugleich viel Phenol ab. Nachdem der grösste Theil des letzteren durch Kochen der sauren Flüssigkeit verjagt war, liess sich das Vorhandensein von Salicylsäure deutlich erkennen. Doch war die Menge derselben gering.

Hr. Hartmann hat bei einem andern Versuch die gleiche Menge Kalium-Phenol im Oelbade auf 135° erhitzt,

100 Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und

dann Kohlensäure eingeleitet, und die Temperatur so geregelt, dass sie im Innern der Retorte 145° nicht überstieg.

Nach fünfständiger Einwirkung wurde der wieder erkaltete Retorten-Inhalt wie zuvor behandelt. Auch diesmal schied sich Phenol, von welchem zuvor gleichfalls wenig abdestillirt war, auf Zusatz von Salzsäure in beträchtlicher Menge aus. Als dasselbe durch anhaltendes Kochen der sauren wässrigen Lösung verjagt war, krystallisirte aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten Salicylsäure in grosser Menge aus. Dieselbe enthielt keine Paraoxybenzoësäure beigemischt.

Als endlich Hr. Hartmann die Kohlensäure auf im Oelbade erhitztes Kalium-Phenol erst zu dem Zeitpunkte einwirken liess, wo dasselbe bis ins Innere die Temperatur von 170° erlangt hatte, und dann die Temperatur rasch auf 200° bis 210° steigerte, war nach vierständiger Reaction ohngefähr die Hälfte des zu dem Phenol-Kalium verwandten Phenols abdestillirt. Der Retorteninhalt, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, gab wenig Kohlensäure aber noch immer Phenol aus. Nachdem dieses durch Kochen vertrieben war, setzte sich aus der heiss filtrirten Lösung eine reichliche Menge gefärbter Paraoxybenzoësäure ab, die fast absolut frei von Salicylsäure war.¹⁾

Ich habe in meiner früheren Notiz über die Entstehung der Paraoxybenzoësäure durch Behandlung von Phenol mit Kalium und Kohlensäure bemerkt, dass man dieselbe auf diesem Wege immer mit Salicylsäure gemengt erhält, und die Vermuthung ausgesprochen, dass die Bildung der letzteren durch einen Natriumgehalt des käuflichen Kaliums veranlasst sein möchte. Die Ergebnisse der eben mitgetheilten Versuche des Hrn. Hartmann

¹⁾ Bei einem letzten Versuch, wo das mit Kohlensäure behandelte Kalium-Phenol auf 220 – 260° erhitzt war, resultirte weder Salicylsäure noch wie es scheint, Paraoxybenzoësäure, sondern eine in Wasser leichter lösliche, von beiden verschieden krystallisirende Säure, welche durch Schütteln der Lösung mit Aether sich leicht abziehen lässt. Hr. Hartmann wird dieselbe näher untersuchen.

einige bemerkenswerthe Eigenschaft d. Salicylsäure. 101

stellen die Frage in ein anderes neues Licht, und machen es wahrscheinlich, dass nicht die geringe Menge des im Kalium vorhandenen Natriums, sondern nicht hinreichend hohe Temperatur bei Einwirkung des Kaliums auf Phenol die Ursache der Salicylsäure-Beimengung war. Vermuthlich hatte ich bei meinen ersten Versuchen, deren Einzelheiten mir nicht mehr ganz im Gedächtniss sind, das Phenol für jene Reaction nicht zum vollen Sieden erhitzt.

Hr. Ihle, der es übernommen hat, diesen Zweifel zu heben, erhitzte zunächst Phenol in einer kleinen mit aufrecht stehendem Kühler verbundene Retorte im Wasserbade, und trug unter Einleiten von Kohlensäure bei der 100° nicht ganz erreichenden Temperatur kleine Stücke von Kalium so lange ein, bis die Masse fest wurde. Es wurde dann versucht, überschüssiges Phenol gleichfalls im Wasserbade abzudestilliren, doch gingen nur wenige Tropfen über. Der Retorteninhalte wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, und die klare wenig gefärbte Lösung mit Salzsäure zersetzt. Sie schied dabei sehr viel Phenol ab, enthielt aber keine nachweisbare Menge weder von Salicylsäure noch von Paraoxybenzoësäure.

Hr. Ihle hat den nämlichen Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass er die Retorte im Oelbade erhitzte, und das Kalium im Kohlensäurestrom erst dann eintrug, als die Temperatur 130° erreicht hatte. Dieselbe stieg bis zu Ende nicht über 150°.

Dieser Versuch lieferte gleichfalls keine Paraoxybenzoësäure, aber neben ziemlich viel Phenol eine erhebliche Menge reiner Salicylsäurekrystalle.

Hierauf trug Hr. Ihle in eine neue Portion Phenol Kalium in kleinen Stücken unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure nicht früher ein, als bis das Phenol sich im vollen Sieden befand. Als die Masse fest geworden war und kein Kalium mehr aufnahm, destillirte er das noch beigemengte freie Phenol im Kohlensäurestrom bei circa 200° ab. Das Product lieferte eine beträchtliche

102 Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und Menge Paraoxybenzoësäure, die sich ganz frei von Salicylsäure erwies.

Durch diese Versuche der Herren Hartmann und Ihle halte ich es für erwiesen, dass die Entstehung der Paraoxybenzoësäure aus Phenol, Kalium und Kohlensäure oder aus Kalium-Phenol und Kohlensäure nicht allein der chemischen Wirkung des Kaliums zuzuschreiben ist, sondern dass zugleich auch die Temperatur, bei welcher die Reaction von Statten geht, auf das Ergebniss influirt.

Nach diesen Erfahrungen war ich sogar einen Augenblick geneigt zu vermuthen, es hänge von der Temperatur allein ab, ob bei Einwirkung von Kohlensäure auf ein Metall-Phenol Salicylsäure oder Paraoxybenzoësäure entsteht, und man könne vielleicht auch aus Natrium-Phenol und Kohlensäure Paraoxybenzoësäure gewinnen, wenn man die Reaction nur bei hinreichend hoher Temperatur vor sich gehen lässt.

Hr. Mohr hat in dieser Absicht auf 200° bis 220° , und bei einem zweiten Versuch auf 240° bis 280° erhitztes Natrium-Phenol 4 Stunden lang im Kohlensäurestrom behandelt, wobei die Hälfte des zur Darstellung des Natrium-Phenols angewandten Phenols abdestillirte. Der Rückstand war basisch-salicylsaures Natron und hielt keine Spur Paraoxybenzoësäure beigemengt.

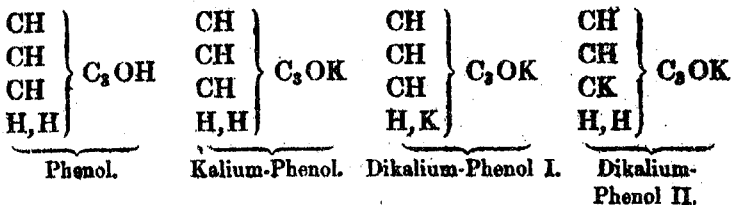
Hieraus erhellt, dass doch nicht allein die Temperaturgrade für die Bildung der Paraoxybenzoësäure unter jenen Verhältnissen maassgebend sind.

Um aus einem Gemisch von Salicylsäure und Paraoxy-säure letztere rein zu gewinnen, kann man die grössere Menge Salicylsäure durch Vermischen der wässrigen Lösung ihres Kalksalzes mit Kalkmilch in Form von schwer löslichem sog. basisch-salicylsaurem Kalk entfernen. Vollkommen gelingt die Trennung, wie bereits an der vorhin citirten Stelle angegeben ist, durch Ausziehen des zuvor bei 100° getrockneten Säuregemisches mit siedendem Chloroform, welches die Salicylsäure leicht, von der Paraoxybenzoësäure aber nur wenig aufnimmt.

Auf die wichtige Frage, wie es zu erklären sei, dass das Phenol in höherer Temperatur mit Kalium Paraoxybenzoësäure, mit Natrium dagegen Salicylsäure erzeugt, lässt sich zwar eine Antwort geben; aber dieselbe fusst vorerst nur auf Vermuthung.

Wenn durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natrium-Phenol oder Kalium-Phenol bei 130°–140° Salicylsäure entsteht, und wenn der Bildung der Letzteren die von Dinatrium-, resp. Dikalium-Phenol vorausgeht, so ist anzunehmen, dass es gleiche, im Phenol gleich fungirende Wasserstoffatome sind, welche in den letztgenannten beiden Verbindungen durch das zweite Atom Natrium resp. Kalium substituirt werden. Wenn aber durch Einwirkung der Kohlensäure auf Kalium-Phenol, bei 180°, nicht Salicylsäure, sondern Paraoxybenzoësäure resultirt, und wenn auch hier, was sehr wahrscheinlich ist, zuerst Dikalium-Phenol entsteht, so lässt eben die unmittelbar folgende Bildung der Paraoxybenzoësäure vermuthen, dass das zweite bei der höheren Temperatur in das Phenol eintretende Kalium ein anderes Wasserstoffatom substituirt, als bei um 40° niederer Temperatur und als bei jeder Temperatur durch Natrium substituirt wird.

Diese Ansicht mag in folgenden Formeln, bezüglich deren ich weiter auf S. 105 verweise, eine symbolische Erläuterung finden:



Ueber die räumliche Lagerung der Elemente in der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, wie auch in der dritten isomeren Verbindung, der Oxybenzoësäure, ein Bild zu entwerfen, überlasse ich den Strukturchemikern, welchen ich zudem auf ihrem Wege nicht zu folgen vermag. Ich will

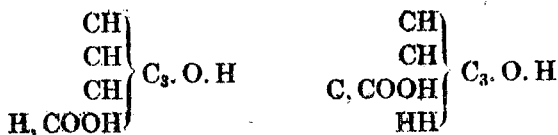
104 Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und

aber nicht unterlassen, von meinem Standpunkte aus, d. h. mit Festhalten an der alten Radikaltheorie eine Ansicht über die chemische Constitution der Säuren auszusprechen, welche sowohl die Bildungsweisen, wie das gesammte chemische Verhalten derselben, wie auch die Isomerie selbst befriedigend erklärt.

Ich glaube mich, mit der Mehrzahl der Chemiker im Einverständniss zu befinden, wenn ich das Phenol als ein Oxydhydrat d. h. als eine Verbindung auffasse, worin das Sauerstoffatom die die Gruppe C_6H_5 und H zusammenfügende Copula bildet, und seine Zusammensetzung durch die Formel C_6H_5OH ausdrücke. Dass das Phenol ungeachtet dieser Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit den Alkoholen die charakteristischen Eigenschaften wenigstens der primären Alkohole nicht besitzt, dass Oxydationsmittel daraus weder ein Aldehyd noch eine Säure erzeugen, welche zu ihm in gleicher Beziehung steht wie die Essigsäure zum Aethylalkohol, erklärt sich leicht aus der ganz verschiedenen Constitution des Phenylradicals und der Radicale der normalen wirklichen Alkohole.

Ich halte bezüglich dieser Frage ganz und gar an den Ansichten fest, welche ich vor 6 Jahren in einem Aufsätze „über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe“, der sich in meiner 1872 erschienenen Schrift „Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen“ Seite 159 ff. findet, über die chemische Constitution des Benzols, Phenols und des Radicals: Phenyl niedergelegt habe, und betrachte auf Grund späterer Erfahrungen die Salicylsäure und die Paraoxybenzoësäure als ein Phenol, in dessen Phenylradical Carboxyl: $COOH$ für je ein Atom Wasserstoff eingetreten ist, welche substituirt Wasserstoffatome aber in beiden nicht die nämlichen sind. Ich drücke diese Vorstellung von der Constitution der beiden Säuren und von der Beziehung derselben zum Phenol als carboxylirtes Phenole, durch die Formel: $C_6 \left\{ \begin{array}{l} H \\ COOH \end{array} \right\} OH$ aus, und er-

kläre mir die Isomerie derselben im Sinne folgender beiden Formeln:



d. h. die eine der beiden Säuren ist Phenol, welches eins der beiden selbstständigen Wasserstoffatome des Phenyls durch Carboxyl substituirt enthält; die andere dagegen Phenol, in dessen Phenylradical Carboxyl die Stelle des Wasserstoffs von einem der drei Methine: CH einnimmt.

Dieser Auffassung von der Constitution der Salicylsäure gemäss, betrachte ich das aus Salicylsäure-Aether und Ammoniak entstandene Salicylamid nach der Formel:

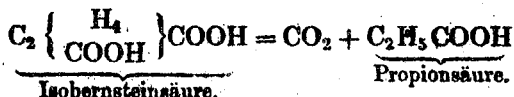
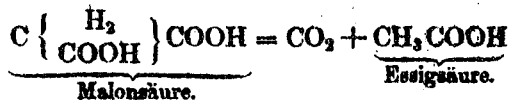
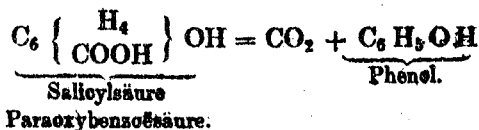
$\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{COH}_2\text{N} \end{array} \right\} \text{OH}$, und das hieraus mittelst wasserfreier Phosphorsäure gebildete sogen. Salicylimid nach der Formel:

$\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{CN} \end{array} \right\} \text{OH}$ zusammengesetzt; d. h. ersteres als Phenol,

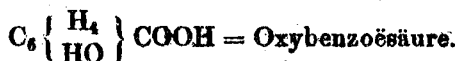
in dessen Phenylradical ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe COH_2N substituirt ist, letzteres als cyanirtes Phenol. Hr. Hildebrandt ist in meinem Laboratorium mit der Untersuchung dieser und verwandter Verbindungen von jenem Gesichtspunkte aus beschäftigt.

Die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure haben mit der Malonsäure und Isobernsteinsäure das gemein, dass alle je ein Carboxylatom an Stelle von Wasserstoff innerhalb der Radicale enthalten, jene beiden im Phenyl, die Malonsäure im Methyl, die Isobernsteinsäure im Aethyl; sie theilen sämmtlich die Eigenschaft, beim Erhitzen ein Molekül Kohlensäureanhydrid auszugeben, und in die primären Verbindungen zurückzugehen, die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in Phenol, die Malonsäure in Essigsäure und die Isobernsteinsäure in Propionsäure, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

106 Kolbe: Ueber eine neue Darstellungsmethode und



Die dritte isomere Verbindung, die Oxybenzoësäure, welche das Carboxyl nicht wie die beiden andern im Phenyl-radical enthält, und deshalb auch viel beständiger ist, dürfte als Ameisensäure aufzufassen sein, welche an Stelle des Wasserstoffatoms Oxyphenyl enthält, was folgende Formel symbolisch ausdrücken soll:



Wenn es gelingt, die Oxybenzoësäure aus Phenol und Kohlensäure auf ähnlichem Wege darzustellen, wie daraus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure entstehen, so wird natürlich der Process anders verlaufen, und zwar so, dass an Stelle des Wasserstoffatoms im Phenyl, welches jedesmal substituirt wird, nicht ein Atom Carboxyl, sondern die im Phenol noch enthaltene Gruppe OH tritt, während das Carboxyl mit diesem Oxyphenyl sich zu Oxyphenylkohlensäure oder Oxyphenylameisensäure, wie man die Oxybenzoësäure auch nennen kann, vereinigt.

Nachdem ich mich durch Versuche davon überzeugt habe, dass Magnesium und Aluminium im Kohlensäurestrom auf heisses Phenol gar nicht einwirken, werde ich demnächst noch prüfen, ob Thallium-Phenol und Lithium-Phenol, durch Vermischen der Oxyhydrate mit Phenol und Eindampfen erhalten, mit Kohlensäure etwa Oxybenzoësäure liefern.

Es hat mich lange keine Wahrnehmung so überrascht wie jene, dass Natrium-Phenol bei 170—200° mit Kohlensäure Salicylsäure, dagegen Kalium-Phenol damit Paraoxybenzoesäure erzeugt¹⁾; während man meist gewöhnt ist, die Kali- und Natron-Verbindungen als ebenbürtig zu betrachten. Jenes verschiedene Verhalten erinnert, worauf Prof. Benecke in Marburg mich aufmerksam machte, als wir uns über diesen Gegenstand unlängst unterhielten, an die gänzlich verschiedenen Funktionen, welche Kali und Natron im thierischen Organismus wie auch für die Ernährung der Pflanzen haben. In dieser Richtung bietet sich dem Chemiker noch ein weites gewiss ergiebiges Feld zu neuen Forschungen dar.

Die speciellen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salicylsäure sind sorgfältig studirt und im Allgemeinen gut bekannt, weniger oder eigentlich fast noch gar nicht sind die physiologischen Wirkungen derselben untersucht. Die einzige in dieser Richtung bekannt gewordene Thatsache ist die vor einer Reihe von Jahren von Bertagnini mitgetheilte Beobachtung, dass Salicylsäure, in grösseren Dosen (6 Grm. in zwei Tagen) gegeben, Ohrensausen bewirkt, und dass sie beim Durchgange durch den Körper zum Theil in Salicylursäure übergeht, während ein anderer Theil sich unverändert in dem Urin vorfindet. — Nach Versuchen, welche im hiesigen Hospital angestellt werden, ist die Salicylsäure, wenn davon 0,3 Grm. innerlich genommen sind, schon nach 2 Stunden und noch nach 20 Stunden im Harn nachweisbar.

Die Erfahrung, dass die Salicylsäure sich aus Carbonsäure und Kohlensäure leicht zusammensetzen lässt, und die bekannte Eigenschaft derselben, sich beim Erhitzen über den Siedepunkt in Carbonsäure und Kohlensäure zu spalten, liess mich vermuthen, dass sie ähnlich der Carbonsäure Gährungs- und Fäulnisprocesses aufhält oder ganz verhindert, und dass sie überhaupt antiseptisch wirkt.

¹⁾ Ebenfalls verschieden, aber in einem anderen Sinne, verhalten sich Kalium und Natrium gegen das bei 191° siedende Isokresol, welches eben in meinem Laboratorium studirt wird.

In dieser Richtung, theils von mir selbst, theils vom Prof. Thiersch hieselbst angestellte Versuche haben zu merkwürdigen Ergebnissen geführt, durch welche meine Vermuthung von den antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure eine überraschende Bestätigung erfahren hat. Ich beschränke mich darauf, über jene Versuche hier kurz zu referiren.

Um zu sehen, ob die Salicylsäure die Wirkung verschiedener Fermente zu vernichten oder aufzuhalten im Stande sei, habe ich zunächst Amygdalin in Wasser aufgelöst, dieser Lösung eine kleine Menge Salicylsäure beigemischt und nach gehörigem Durchmischen eine Emulsion von süßen Mandeln hinzugefügt. Nach Verlauf einer Viertelstunde, wo eine andere Mischung von Mandel- emulsion und Amygdalin, die keine Salicylsäure beigemengt enthielt, längst stark nach Bittermandelöl roch, war bei jener Salicylsäure haltigen Mischung nicht der mindeste Geruch nach Bittermandelöl wahrzunehmen.

Ist der Zusatz von Salicylsäure sehr gering, so kommt der Bittermandelölgeruch nach einigen Stunden zum Vorschein; ist aber die Menge von Salicylsäure etwas beträchtlicher, jedoch immer noch minimal, so ist selbst nach 24 Stunden kein Geruch entstanden.

Senfmehl, welches mit lauwarmem Wasser nach wenigen Augenblicken einen starken Geruch nach Senföl erzeugt, giebt mit Wasser eine geruchlose Mischung, wenn demselben zuvor ganz wenig Salicylsäure beigemischt war.

Wird eine Lösung von Traubenzucker mit wenig Salicylsäure (höchstens ein Tausendstel) vermischt, so übt Hefe hernach keine Wirkung mehr darauf aus, und bereits in Gährung begriffene Zuckerlösung hört auf zu gähren, wenn man kleine Mengen Salicylsäure hinzufügt.

Dr. von Meyer, mit welchem ich diese Versuche zusammen ausführte, hat darüber Folgendes notirt. Vier Glasgefäße, deren jedes mehr als 1 Liter Zuckerlösung enthielt, wurden mehrere Tage und Nächte nach einander constant auf der Gährungstemperatur erhalten. Der Zuckerlösung in den Gefäßen a und b wurde keine Salicylsäure beigemischt, sondern nur Hefe. Im Gefäße c war vor dem Eintragen der Hefe die Gährungsflüssigkeit mit 0,18 Grm. und in d mit 1 Grm. Salicylsäure versetzt.

Der Inhalt der Gefäße a und b gerieth gleich am ersten Tage in volle Gährung, der von c gleichfalls aber

in schwächerem Grade. In d war keine Spur von Gasentwicklung wahrnehmbar, die Flüssigkeit klärte sich darin allmählich vollständig. Die der Zuckerlösung in c zugefügte Menge (0,18 Grm.) Salicylsäure war also zu gering, um die Gährung zu verhindern. Es wurden derselben deshalb am dritten Tage noch 0,2 Grm. Salicylsäure hinzugefügt, wornach die Gährung vollständig aufhörte.

Am fünften Tage war die Gährung in den Gefässen a und b (welche von vorn herein gar keine Salicylsäure erhalten hatten) schwach, ging jedoch noch fort. Es wurden der Mischung in b jetzt 0,4 Grm. Salicylsäure zugefügt. Dies hatte zur Folge, dass am sechsten Tage die Flüssigkeit in b zwar noch trüb aber ohne Pilzdecke war, während auf der Flüssigkeit in a eine solche in üppigster Weise vegetirte.

Wir setzen jene und ähnliche Versuche fort, und prüfen zunächst, welchen Einfluss die Salicylsäure auf den Verlauf der Milchsäure- und Buttersäure-Gährung übt, und ob, wie zu vermuthen ist, die Salicylsäure auch die Wirkung der Diastase auf Stärkelösung aufhebt.

Von hellem Leipziger Bier vorzüglicher Qualität wurden in mehreren weiten Bechergläsern, hernach mit Papier lose bedeckt, je 1000 Grm. vertheilt, und 14 Tage lang bei einer zwischen 20° und 24° schwankenden Temperatur hingestellt. Jene Menge Bier wurde in einen Gefäss mit 0,2 Gr., im zweiten mit 0,4 Grm., im dritten mit 0,6 Grm., im vierten mit 0,8 Grm., im fünften mit 1 Grm. pulveriger Salicylsäure versetzt und durchgemengt. In einem andern Glas blieb das Bier unvermischt. Dieses letztere fing schon am dritten Tage an zu verderben und sich mit einer Pilzdecke zu überziehen. Im Gefäss mit 0,2 Grm. Salicylsäure begann die Pilzvegetation am vierten Tage, in dem Bier mit 0,4 Grm. Salicylsäure am sechsten Tage, mit 0,6 Grm. am zehnten Tage. Die 1000 Grm. Bier, welchen 0,8 und 1,0 Grm. Salicylsäure zugesetzt war, zeigten selbst nach 14 Tagen noch keine Pilzbildung. Selbstverständlich war das Bier in den offenen Gefässen sauer geworden. Weniger als ein Tausendstel Salicylsäure, dem Biere beigemischt, genügt also, dasselbe vor dem Verderben durch Pilzbildung lange Zeit zu schützen.

Es schien uns wichtig, zu wissen, ob die mit der Salicylsäure isomere Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure gleichfalls antiseptisch wirken. Zu dem Zwecke wurden

1000 Grm. frisches Bier in weiten Bechergläsern mit 0,2 Grm., 0,6 Grm. und 1 Grm. Paraoxybenzoesäure, und gleichzeitig dieselben Mengen Bier mit den gleichen Mengen Oxybenzoesäure vermischt. Eine gleiche Quantität Bier ohne jeglichen Zusatz wurde daneben gestellt. In allen Gefässen war das Bier am dritten Tage mit einer gleich beträchtlichen Pilzdecke bekleidet, ein Beweis, dass jene beiden Säuren die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure nicht besitzen. — Ich hatte mich schon früher davon überzeugt, dass die Paraoxybenzoesäure die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin nicht aufhebt.

Wir haben sodann noch durch einen Versuch festgestellt, dass frische reine Kuhmilch, mit 0,04 p. C. Salicylsäure vermischt und bei einer Temperatur von 18° in einem offenen Gefässe stehen gelassen, 36 Stunden später gerinnt, als die daneben gestellte gleiche Menge Milch, die keine Salicylsäure enthält. Zusatz von etwas mehr Salicylsäure verzögert das Gerinnen noch länger. Die Milch bleibt wohlschmeckend; die kleine Beimengung von Salicylsäure ist durch den Geschmack durchaus nicht wahrzunehmen.

Frisch gelassener Harn wurde in zwei Theile getheilt und in gesonderten Gefässen mehrere Tage hingestellt, nachdem der einen Hälfte wenig Salicylsäure zugesetzt war. Dieser Harn war am dritten Tage noch klar und frei von Ammoniakgeruch, während die unvermengte Probe längst in Fäulniss übergegangen war und starken Geruch verbreitete.

Frisches Fleisch, mit Salicylsäure eingerieben, hält sich an der Luft wochenlang ohne zu faulen. Ich habe eben eine grössere Menge frisches Ochsen- und Hammelfleisch, mit Salicylsäure präparirt, in einem bedeckten Topfe fest zusammengelegt, um dasselbe nach Ablauf zunächst eines Monats auf seine Brauchbarkeit in der Küche, und auf seinen Geschmack zu prüfen. Die Salicylsäure lässt sich vor dem Gebrauch durch Abwaschen grösstentheils wieder entfernen. Der zurückbleibende Antheil Salicylsäure wird, da sie einen nicht unangenehmen schwach süsslichen Geschmack besitzt, hernach schwerlich durch den Geschmack wahrgenommen werden können.

Wenn diese Versuche ein günstiges Resultat geben, so verspricht die Salicylsäure ein Mittel zu werden, welches es ermöglicht, dass ein Theil der Fleischmengen,

welche jetzt in Fray-Bentos auf Liebig'schen Fleisch-extrakt verarbeitet werden, in Fässer gepackt aus Süd-amerika zu geringem Kostenpreis in wohl erhaltenem und schmackhaftem Zustande mit geringen Kosten uns zugeführt wird.

Noch sei hier bemerkt, dass ich im Monat März und April frisch gelegte Hühnereier in eine wässrige Lösung von Salicylsäure, welche von letzterer noch einen Theil suspendirt enthielt, eingelegt, und darin etwa eine Stunde habe liegen lassen; nachdem sie an der Luft wieder trocken geworden waren, sind sie in einer mit Häcksel gefüllten Kiste aufbewahrt. In eine zweite Kiste wurde jedesmal an demselben Tage ein ebenfalls frisches Ei, ohne mit Salicylsäure imprägnirt zu sein, eingelegt. Nach Ablauf von 6, 9 und 12 Monaten wird sich herausstellen, ob die mit Salicylsäure behandelten Eier noch geniessbar sind, vielleicht gar noch wie frische Eier schmecken. Ich werde das Ergebniss dieser Versuche seiner Zeit veröffentlichen.¹⁾

Ueber die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure und speciell über die Verwendung derselben für chirurgische Zwecke hat Prof. Thiersch in der chirurgischen Abtheilung des hiesigen Hospitals angefangen, Versuche anzustellen, welche bemerkenswerthe Resultate gegeben haben, worüber er mir am 7. Mai folgende Notiz hat zukommen lassen:

„Auf noch nicht gereinigten Quetschwunden und auf schorfenden Krebsflächen als Pulver für sich oder mit Stärkemehl vermischt, aufgestreut, zerstört die Salicylsäure für längere Zeit die Fäulnissgerüche, ohne nennenswerthe entzündliche Erscheinungen hervorzurufen.

„In Lösungen von 1 Thl. Salicylsäure, 3 Thln. phosphorsaurem Natron und 50 Thln. Wasser begünstigt sie die Ueberhäutung von Granulationsflächen.

¹⁾ Ich habe so eben (im Juli), am hundertsten Tage nach dem Einlegen der Eier, eine erste vorläufige Probe angestellt, nämlich drei derselben von gleichem Datum auf ihre Güte untersucht. Das eine, welches ganz frisch, ohne mit Salicylsäure in Berührung gekommen zu sein, direkt in die Kiste mit Häcksel gebracht war, roch beim Öffnen faulig, das Eiweiss hatte eine grünliche Farbe. Die beiden andern Eier, welche Ende März eine Stunde lang in Salicylsäurewasser gelegen hatten, besaßen noch ganz den Geschmack frischer Eier. -- Selbstverständlich halte ich diese eine Probe noch nicht für entscheidend. Ich werde nach zwei Monaten mit dann beinahe $\frac{1}{2}$ Jahr alten Eiern den Versuch wiederholen.

„Ueber ihre Wirkung bei frischen Wunden liegen bis jetzt folgende Thatsachen vor: Während der Operation wurde die Wunde unter einem Sprühnebel von Salicylsäure in Wasser (1:300) gehalten. Der Verband der Wunde bestand 1) in Wundwatte, mit Salicylsäure im krystallisirten Zustande imprägnirt. Die Watte wird mit Salicylsäure in Wasser (1:300) genetzt, eben so die Mullbinde, mit welcher die Watte festgehalten wird. Hinterher fortwährende Beträufelung des Verbandes mit Salicylsäurelösung (1:300), etwa 8 Tropfen in der Minute.

„Nach einer am 27. April vorgenommenen Oberschenkel-Amputation hatte Patient bei jener Behandlung keine Schmerzen, keine Geschwulst, kein Fieber. Die erste Erneuerung des Verbandes fand am sechsten Tage statt. Die Wunde war bis auf einige kleine Stellen geschlossen. Das während dieser 6 Tage unter dem Verbande zurückgehaltene Wundsekret war geruchlos.

„Mit gleich günstigem Ergebniss wurde am 4. Mai eine Amputation des Oberarms und am 5. Mai Resektion des Oberarms ausgeführt. Wenn Salicylsäure mit Wunden in Berührung ist, so tritt sie alsbald in grosser Menge im Harn aus.

„Die bisherigen Erfahrungen berechtigen zu der Hoffnung, dass Salicylsäure die guten Wirkungen ohne die unangenehmen der Carbolsäure hat.“

Ausführlichere Berichte über die Verwendung der Salicylsäure bei chirurgischen Fällen wird Prof. Thiersch demnächst in einer medicinischen Zeitschrift veröffentlichen.

Die bemerkenswerthe Eigenschaft der Salicylsäure, die Pilzbildung zu verhindern, und die Fermente unwirksam, unschädlich zu machen, lässt mich vermuthen, dass sie für gewisse Krankheiten auch in den Arzneischatz Aufnahme finden wird. Es ist gewiss der Mühe werth zu versuchen, welche Wirkungen kleinere oder grössere Dosen von Salicylsäure, bei den ersten Anzeichen ausbrechender Cholera dem Patienten innerlich gegeben, oder injicirt, oder durch Klystiere applicirt, auf den Verlauf der Krankheit ausüben.

Leipzig, im Juli, 1874.

Ueber eine neue Bildungsweise des Acroleins aus Aethylen;

von

E. v. Meyer.

Im Verlauf einer noch nicht völlig abgeschlossenen ausgedehnten Untersuchung über die unvollkommene Verbrennung von Gasen, namentlich von Kohlenwasserstoffen, und die bei derselben sich äussernden Affinitätswirkungen beobachtete ich eine Entstehungsweise des Acroleins, welche zwar nicht zu einer Darstellung desselben geeignet, wohl aber theoretisch interessant ist. — Werden dem Aethylen zur Verbrennung nur geringe Mengen Sauerstoff dargeboten, so wird die Entzündlichkeitsgrenze im geschlossenen Eudiometer erreicht, wenn neben 100 Vol. C_2H_4 etwas mehr als 60 Vol. Sauerstoff (also etwa $\frac{1}{5}$ des zur vollständigen Verbrennung nöthigen Quantum) vorhanden sind. Wenn ein solches Gemenge im Eudiometer durch einen elektrischen Funken entzündet wird, so findet eine langsame Verpuffung statt unter gleichzeitiger reichlicher Ausscheidung von Kohlenstoff und Vergrößerung des Volumens. Man kann den Verlauf der Verbrennung mit dem Augé gut verfolgen. Von der Entzündungsstelle bewegt sich ein Feuerball von röthlich gelbem Lichte abwärts zur Oberfläche des Quecksilbers. Bei Anwendung eines Rohres von 22 Mm. Durchmesser betrug die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung 400—450 Mm. in der Secunde, in einem engeren Eudiometer (17 Mm. Durchmesser) warieselbe merklich geringer (etwa 300—350 Mm.). Vermehrt man den Sauerstoff allmählich, bis derselbe nahezu ein dem Aethylen gleiches Volumen erreicht, so wird die Intensität und Geschwindigkeit der Verpuffung gesteigert, während die Kohleausscheidung sich vermindert; die Zunahme des Volumens steigt in demselben Verhältniss. Durch zahlreiche eudiometrische Analysen habe ich constatirt, dass

der Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd verwendet und der mit ersterem verbundene Wasserstoff abgespalten wird. Die erhebliche Wärmeentwicklung veranlasst die Zersetzung eines Theils des nicht angegriffenen Aethylens unter Kohleabscheidung und Bildung condensirter Kohlenwasserstoffe. — Nicht alles Kohlenoxyd findet sich als solches in dem resultirenden Gase; ein Theil hat sich mit Aethylen zu Acrolein vereinigt.

Auf die Anwesenheit dieses Körpers liess mich der eigenthümliche stechende Geruch schliessen, welcher neben dem nach Russ und höheren Kohlenwasserstoffen besonders dann hervortrat, wenn eine starke Kohleausscheidung erfolgt war, also bei Anwendung möglichst geringer Mengen Sauerstoff.

Da das Acrolein sich unter diesen Umständen nur in minimalen Mengen bilden konnte, so stellte ich mir zur Nachweisung desselben in mehreren Gasometern geeignete Gemische (auf 100 Vol. C_2H_4 62—65 Vol. O) her. Versuche, grössere Mengen derselben verpuffen zu lassen, misslangen wegen der zu starken Explosivität. Ein gleich ungünstiges Resultat erhielt ich, als ich successive die Verpuffungen in einer durch Glashähne abschliessbaren Röhre vornahm. In diesem Falle werden wahrscheinlich die geringen Mengen des schon vorhandenen Acroleins durch die bei der folgenden Explosion eintretende Temperatursteigerung zerstört.

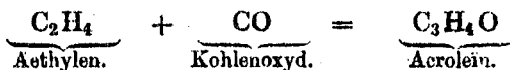
Es blieb mir nichts übrig, als kleine Portionen des Gemisches zu verpuffen und den Inhalt der Eudiometer jedesmal mit alkoholfreiem Aether zu schütteln.¹⁾

Nach häufiger Wiederholung dieser Operation erhielt ich eine dunkel goldgelbe, grünlich fluorescirende ätherische Lösung, welche mit feuchtem Silberoxyd versetzt unter starkem Schütteln im Wasserbade verdunstet wurde. All-

¹⁾ Zuvor überzeugte ich mich durch einen Versuch, dass Aether unter ähnlichen Bedingungen mit Kohlenstoff geschüttelt, welcher aus Aethylen durch einen Funkenstrom abgeschieden war, nicht partiell in Aldehyd übergeführt wurde.

mählich, namentlich gegen Ende der Destillation, bekleidet sich die Innenwand des Gefäßes mit einem prächtigen Silberspiegel. Der mit wenig Wasser versetzte Rückstand wurde heiss abfiltrirt; aus dem Filtrat schied sich zuerst flockige Aggregate ab; nach weiterem Verdunsten unter dem Exsiccator bei Lichtabschluss setzten sich kleine schwach irisirende Krystallgruppen ab, welche vollständig die Eigenschaften des acrylsauren Silbers besaßen. Da ich das Salz nicht genügend rein, auch nicht in zureichender Menge für eine Analyse gewinnen konnte, so stellte ich mir zum Vergleich aus Acrolein unter ähnlichen Bedingungen acrylsaures Silber dar. Die Identität beider Salze ergab sich aus der Aehnlichkeit der Krystallform, sowie aus dem bei der Zersetzung mit Schwefelsäure hervortretenden Acrylsäuregeruch. Ebenso unverkennbar bewies der starke zu Thränen reizende Geruch beim Erhitzen des Salzes die Natur desselben. — Endlich sprechen mit voller Bestimmtheit für die Entstehung von Acrolein die bei den eudiometrischen Analysen erhaltenen Zahlenwerthe, aus welchen hervorgeht, dass ein Theil des Sauerstoffs, resp. des entstandenen Kohlenoxyds in einer der Berechnung sich entziehenden Weise in Reaction getreten ist. Die bez. Daten werden in der ausführlichen Abhandlung mitgetheilt werden.

Die Bildung des Acroleins kann durch folgende Formel erläutert werden:



Dasselbe entsteht demnach durch Vereinigung gleicher Volumina Aethylen und Kohlenoxyd. Letzteres befindet sich im Moment der Verbrennung gewissermassen im Entstehungszustand, welcher für die Vereinigung mit Aethylen nothwendig zu sein scheint, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht. Wird ein Gemenge aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Aethylen mehrere Stunden lang einem kräftigen Funkenstrom ausgesetzt, so ist keine Acroleinbildung nachzuweisen; eben so wenig konnte durch

gleiche Behandlung eines Gemisches von Kohlensäure und Aethylen die Synthese des Körpers erzielt werden. Bei letzterem Versuche ging ich von dem Gedanken aus, das durch partielle Zerlegung der Kohlensäure entstehende Kohlenoxyd werde die Bildung von Acrolein veranlassen. Die Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung habe ich bisher nicht versucht.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die oben geschilderte Verpuffung von Aethylen mit wenig Sauerstoff sich vortrefflich zu einem Vorlesungsversuche eignet, indem die in sehr kurzer Zeit unter starker Lichterscheinung erfolgende Ausscheidung von Kohlenstoff die Anwesenheit desselben in einem farblosen Gase in überraschender Weise zur Anschauung bringt.

Kolbe's Laboratorium, Juni 1874.

Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Rhodanammonium;

von

G. Delitsch.

Seit einer Reihe von Jahren sind verschiedene Chemiker bemüht, die Reihe der organischen Kohlensäurederivate zu vervollständigen. Ich erinnere an die Arbeiten über die geschwefelten Kohlensäureäther, über Cyan- und Isoeyankohlensäureäther, mit denen sich vorzugsweise Debus, Salomon und Weddige beschäftigt haben. Als ich vor etwa zwei Jahren Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium einwirken liess, geschah dies in der Absicht, so den Rhodankohlensäureäther darzustellen. Indessen erhielt ich damals, wie ich schon im Eingange einer früher veröffentlichten Arbeit über das Rhodanguanidin¹⁾ bemerkt habe, kein befriedigendes Resultat: ich hatte die Reaction

¹⁾ Dies Journ. [2] 9, 1.

in alkoholischer Lösung vor sich gehen lassen. Die vom ausgeschiedenen Chlorammonium getrennte Flüssigkeit lieferte jedoch kein constant siedendes Product, sondern zersetzte sich bei der Destillation vollständig in Mercaptan, Schwefeläthyl und mehrere andere Flüssigkeiten, von denen eine um 80°, eine andere um 130°, ein kleiner Rest um 170°—180° zu sieden schien, und hinterliess in der Retorte eine schmierige Masse, welche bei noch höherem Erhitzen verkohlte. Die Menge der einzelnen Fraktionen war so gering, dass es mir nicht gelang, völlig reine Producte zu erhalten. Nur der höchstsiedende Theil gab nach der Zersetzung durch Kalihydrat die Rhodanreaction. Bei dem Versuche, diesen Theil für sich zu destilliren, trat abermals Zersetzung ein.

Durch andere Arbeiten eine Zeit lang von diesen Versuchen abgezogen, habe ich dieselben vor einigen Monaten wieder aufgenommen und meine Aufmerksamkeit besonders einem Körper zugewandt, welcher sich krystallinisch ausscheidet, wenn man die vom Salmiak getrennte Flüssigkeit längere Zeit mit Wasser in Berührung lässt. Es entstehen gelb gefärbte, prismatische Krystalle, welche mit Kalilauge erwärmt kohlensaures Kali und Rhodankalium liefern. Ich vermuthete in diesem Körper den Rhodankohlensäureäther, und zwar ähnlich wie bei dem von Weddige dargestellten Cyankohlensäureäther in einer polymeren Modification gefunden zu haben.

Während ich mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt war, theilte mir Prof. Kolbe mit, dass Prof. Henry, veranlasst durch meine oben erwähnte Notiz, ihm eine Arbeit über denselben Gegenstand zur Veröffentlichung in diesem Journal zugeschiedt habe. Da die Resultate dieser Arbeit¹⁾ wenig mit den meinigen übereinstimmen, so lasse ich hier eine Zusammenstellung beider folgen.

¹⁾ Henry: Ueber die Schwefelcyankohlensäure u. d. Derivate, dies Journ. [2] 9, 464.

Henry schreibt: „Der Rhodankohlensäureäther entsteht durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf in Alkohol gelöstes Rhodankalium oder Rhodanammonium.“

Er erhitzt kurze Zeit im Wasserbade mit Rückflusskühler und beobachtet nach einer schnellen, energischen Reaction reichliche Ausscheidung von Chlorkalium, bezüglich Chlorammonium. Er filtrirt vom Chlorür ab, entfernt durch Destillation den grössten Theil des Alkohols und giesst den Rückstand in Wasser. Hierbei beobachtet er die Ausscheidung eines schweren, gelben Oeles von ganz eigenthümlichem, an Chlorpikrin erinnerndem Geruche, welches nach einiger Zeit erstarrt. Henry sagt nun, dass dieser krystallinische Körper, durch Digeriren der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt, Rhodankohlensäureäther sei. Als Beleg führt er zwei übereinstimmende Schwefelbestimmungen an:

I. S = 24,21 p. C.

II. S = 23,83 p. C.

Die Formel $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CNS} \end{cases}$ verlangt 24,43 p. C. S.

Henry beschreibt diesen Körper als prismatische, ziemlich lange, zerbrechliche Krystalle, welche vollkommen farblos sind. Sie sind nach ihm geschmacklos und in der Kälte beinahe geruchlos, ihr Schmelzpunkt liegt bei 41°. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff auch in der Kälte leicht löslich.

So weit Henry. — Ich bediente mich bei der Darstellung dieses Körpers eines Kolbens mit aufgesetztem Steigerrohr, brachte äquivalente Mengen Rhodanammonium und Chlorkohlensäureäther zusammen und fügte etwa das gleiche Gewicht absoluten Alkohols hinzu. Die Reaction wurde durch Erwärmen im Wasserbade eingeleitet; nach kurzer Zeit wird dieselbe äusserst energisch, so dass man gut thut, sie durch Kühlen zu mässigen. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und das Filtrat in Wasser gegossen. Eine schwere, dunkelgelbe Flüssigkeit sinkt zu Boden. Dieselbe besitzt einen scharfen Geruch, der an Chlorkohlensäureäther und zu-

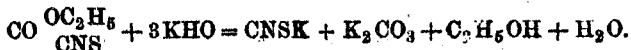
gleich an die Senföle erinnert und die Augen zu Thränen reizt. Nach einiger Zeit ist der grösste Theil der Flüssigkeit erstarrt. Die Krystalle wurden abgepresst und durch Auflösen in Alkohol und Digeriren mit Thierkohle gereinigt. Sie sind sehr leicht in Alkohol löslich, so dass schliesslich fast die ganze Masse zu langen, prismatischen Krystallen erstarrt. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 43° gefunden; ein schwacher Geruch, jedoch nicht stechend, war auch in der Kälte noch zu bemerken.

Zwei Verbrennungen dieses Körpers, welche mit chromsaurem Blei und viel vorgelegten, reducirten Kupferspiralen ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

- I. 0,175 Grm. Substanz gaben 0,268 Grm. CO₂ und 0,100 Grm. H₂O.
 II. 0,217 Grm. Substanz gaben 0,3305 Grm. CO₂ und 0,1295 Grm. H₂O.

	I	II	für Rhodankohlensäureäther berechnet:
C =	41,31 p.C.	41,54 p.C.	36,64 p.C.
H =	6,35 „	6,64 „	3,62 „

Das Ergebniss dieser Analysen stimmte schlecht zu der Annahme, dass die Verbindung Rhodankohlensäureäther sei; ebenso wenig die Eigenschaft derselben, in alkoholischer Lösung deutlich sauer zu reagiren. Gleichwohl lieferte der Körper, mit Kalilauge erwärmt, Rhodankalium, kohlensaures Kali und Alkohol.



Ich vermuthete, dass der Alkohol an der Reaction Theil genommen habe. Und in der That, addiren wir zu den Elementen des Rhodankohlensäureäthers die des Alkohols, so erhalten wir einen Körper von der empirischen Zusammensetzung C₆O₃NSH₁₁, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit dem durch die Analyse gefundenen ziemlich gut übereinstimmt.

Derselbe verlangt:

C = 40,68 p. C.	H = 6,22 p. C.;
Gefunden: C = 41,31 p. C., 41,54 p. C.	H = 6,35 p. C. 6,64 p. C.

Henry bespricht hierauf die Producte, welche sich bei der Destillation der von ihm Rhodankohlensäureäther genannten Verbindung bilden. Es ist nicht recht klar, ob er sich hierzu des gereinigten Products oder direkt des mit Wasser ausgeschiedenen Oels bedient hat. Ich glaube das Letztere annehmen zu dürfen. Henry hat hierbei das Auftreten von Einfach-Schwefeläthyl wahrgenommen. Zwischen 160° und 210° bemerkt er das Uebergehen einer schweren Flüssigkeit, welche bei wiederholter Destillation das ursprüngliche Product, den Rhodankohlensäureäther in Krystallen ausscheidet.

Diese Angaben stimmen mit meinen Beobachtungen (siehe oben) ziemlich überein. Der höher siedende Theil giebt, wie erwähnt, mit Kalihydrat Rhodankalium, auch ein theilweises Erstarren zu Krystallen habe ich bemerkt — leider war das Material dieses Productes zu gering, um eine völlige Reinigung zuzulassen.

Auf die Untersuchung der bei 80° und 130° ziemlich constant siedenden Producte scheint Henry nicht näher eingegangen zu sein. Es sind dies farblose, nicht unangenehm ätherisch lauchartig riechende Flüssigkeiten, welche nach der Zersetzung durch Kalihydrat die Rhodanreaction nicht zeigen. Ich habe dieselben noch nicht vollständig analysirt und verzichte deshalb darauf, sie hier ausführlicher zu besprechen.

Von dem Aethyläther der Rhodankohlensäure geht Henry zu deren Salzen über. Er sagt: „Die alkoholische Lösung des Rhodankohlensäureäthers gibt mit alkoholischem Kali einen weissen Niederschlag von rhodankohlensaurem Kali. Man wendet beide Körper zu gleichen Molekülen an. Die Reaction ist rapid, beinahe momentan.“

„Das rhodankohlensaure Kali ist sehr wenig in Alkohol, selbst in heissem löslich, aus der kochenden Lösung scheidet es sich beim Erkalten derselben als weisser krystallinischer, sehr leichter Staub ab. Dagegen ist das Salz in Wasser sehr leicht löslich.“

Chlorkohlensäureäthers auf Rhodanammonium. 121

Als Beleg führt er zwei Kalibestimmungen an:

I. K = 27,92 p. C. II. K = 27,79 p. C.

Rhodankohlensaures Kali verlangt 27,65 p. C. K.

Zu der kalten, alkoholischen Lösung des oben beschriebenen, bei 44° schmelzenden Körpers fügte ich unter Umrühren verdünnte, alkoholische Kalilauge, worauf fast augenblicklich ein voluminöser, weisser Niederschlag entstand. Derselbe wurde abgesaugt, zwischen Fliesspapier abgepresst und in kochendem Alkohol gelöst, woraus er beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, strahlig gruppirten Blättchen ausfiel. Getrocknet bildete der Körper ein leichtes, weisses Mehl. Er ist selbst in heissem Alkohol schwer löslich, in Wasser dagegen ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung erst bei ganz starker Concentration in schlecht ausgebildeten Formen.

Der Körper entsteht auch auf Zusatz wässriger Alkalien; nimmt man einen beträchtlichen Ueberschuss von Alkali, oder wendet man concentrirte Lösungen an, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark unter Bildung von kohlensaurem Alkali und Rhodankalium oder Rhodanatrium.

Die Analyse dieser kalihaltigen Substanz ergab Folgendes:

I 0,1715 Grm. Substanz gaben 0,069 Grm. K_2SO_4 .

II 0,248 Grm. Substanz gaben 0,0995 Grm. K_2SO_4 .

I. K = 18,03 p. C. II. 18,00 p. C.

Rhodankohlensaures Kali verlangt 27,65 p. C. K,

die Formel $C_6O_3NSH_{10}K$ „ 18,01 „ K.

Zur Bestätigung dieser Kalibestimmungen wurde eine Verbrennung des Kalisalzes ausgeführt:

0,480 Grm. Substanz gaben 0,592 Grm. CO_2 und 0,204 Grm. H_2O .

Gefunden:	CO	OK CNS	verlangt:	$C_6O_3NSH_{10}K$	verlangt:
-----------	----	-----------	-----------	-------------------	-----------

C	38,63 p. C.	17,02 p. C.		38,49 p. C.
---	-------------	-------------	--	-------------

H	4,70 „	„		4,67 „
---	--------	---	--	--------

Diese Analysen beweisen evident, dass der von mir auf Zusatz von alkoholischem Kali zu der Lösung des

bei 43° schmelzenden, oben beschriebenen Körpers entstandene Niederschlag nicht rhodankohlensaures Kali ist. Sie legen aber die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass der erstere Körper wirklich die Formel $C_6O_3NSH_{11}$ besitzt, mithin die Elemente des Rhodankohlensäureäthers und des Alkohols in sich vereinigt, und dass das kalihaltige Product sich nur dadurch von ersterem unterscheidet, dass in ihm ein Wasserstoffatom durch ein Kaliumatom ersetzt ist.

Ueber die Salze der Rhodankohlensäure mit andern Metallen als den Alkalien sagt Henry Folgendes „Dieselben sind in Wasser unlöslich; die Lösung des Kalisalzes giebt mit Kupferlösungen einen schmutzig grünen, mit Bleilösungen einen weissen, mit Silberlösungen ebenfalls einen weissen Niederschlag, welcher sich jedoch schnell unter Bildung von Schwefelsilber schwärzt. Es wäre interessant, zu untersuchen, welche Producte gleichzeitig mit dem Sulfür entstehen.“

Die wässrige Lösung des von mir beschriebenen Kalisalzes giebt mit Kupferlösungen einen grünen Niederschlag, mit Blei- und Silberlösungen weisse Fällungen, welche sich in feuchtem Zustande bald und beim Erwärmen augenblicklich unter Bildung von Schwefelmetall schwärzen. Der durch eine Kupfervitriollösung entstandene grüne Niederschlag löst sich beim Kochen wieder auf unter Zurücklassung kleiner Oeltropfen, welche beim Erkalten der Flüssigkeit zu prismatischen Nadeln erstarren. Die Kupfervitriollösung scheint hierbei als Säure zu wirken und unter Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali die ursprüngliche Substanz aus dem Kalisalze zu regeneriren.

Wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindungen habe ich es unterlassen, dieselben der Analyse zu unterwerfen. Setzt man zu der Lösung des Kalisalzes Thalliumoxydlösung, so erhält man sofort einen schwarzen Niederschlag von Schwefelthallium. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten der Lösung ein schwefelfreier Körper in langen, weissen Nadeln aus. Derselbe Körper scheint sich zu bilden, wenn man die Lösung des Kalisalzes mit kohlen-

säurem Blei längere Zeit im Wasserbade digerirt: der Schwefel scheidet sich gleichfalls als Schwefelblei ab, und das Filtrat liefert ähnliche Krystalle einer schwefelfreien, organischen Verbindung. Leider gestattet es mir die Zeit nicht, jetzt näher auf die Untersuchung dieser Substanz einzugehen.

Als drittes Product beschreibt Henry die Rhodankohlensäure. Er sagt: „Versetzt man die wässrige Lösung von rhodankohlensäurem Kali mit Salzsäure, so trübt sie sich milchig durch Bildung von einer Masse kleiner Oeltröpfchen, welche sich nach einiger Zeit vereinigen und erstarren. Die Flüssigkeit füllt sich nach dem Erkalten mit weissen Nadeln.“

„Das Product ist Rhodankohlensäure $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CNS} \end{matrix}$. Die Säure ist fest; sie krystallisirt aus der erkalteten, wässrigen Lösung in kleinen, weissen Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Sie lässt sich mit den Wasserdämpfen leicht sublimiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 43° . Sie schmeckt scharf, besitzt einen schwachen Geruch, wie ihr Aethyläther. Ich hatte nicht genug von diesem Körper, um seinen Siedepunkt zu bestimmen. Die Säure ist, wie mir scheint, nicht ohne Zersetzung flüchtig.“

Für die Zusammensetzung der von ihm Rhodankohlensäure genannten Verbindung giebt Henry keinerlei analytische Belege.

Wenn ich zu der wässrigen Lösung des von mir oben beschriebenen Kalisalzes eine verdünnte Säure hinzufüge, so trübt sich die Flüssigkeit milchig. Eine grosse Menge kleiner Oelkügelchen scheidet sich aus und erstarrt nach kurzer Zeit zu farblosen Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die nach dem Verdunsten des Alkohols anschliessenden Krystalle besitzen genau das Aussehen der von mir zuerst beschriebenen Substanz. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer. Der Körper ist in reinem Wasser so gut wie unlöslich; beim Kochen damit bildet er kleine Oeltropfen, welche sich anscheinend allmählich zersetzen.

Kleine Gasbläschen steigen von den Tropfen auf, und nach einiger Zeit reagirt das Wasser ziemlich stark sauer und giebt die Rhodanreaction. Allem Anscheine nach wird beim Kochen mit Wasser Rhodanwasserstoffsäure und Kohlensäure neben Alkohol gebildet.

Mit Wasserdämpfen ist der Körper flüchtig, jedoch auch unter partieller Zersetzung. Die Substanz besitzt denselben schwachen Geruch, wie die erst beschriebene. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 44° . Sie siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen 170° und 180° ; ein Theil des Destillats, welches wieder jenen scharfen, zu Thränen reizenden Geruch des ursprünglich auf Zusatz von Chlorkohlensäureäther zum Rhodanammonium gebildeten Oels besitzt, erstarrt wieder zu Krystallen von den Eigenschaften des auf Zusatz von Säuren aus dem Kalisalze entstandenen Productes. Alle Reactionen stimmen mit denen des erst beschriebenen Körpers überein.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0,3355 Grm. Substanz gaben 0,5005 Grm. CO_2 und 0,1985 Grm. H_2O .
 II. 0,234 Grm. Substanz gaben 0,3655 Grm. CO_2 und 0,149 Grm. H_2O .
 III. 0,154 Grm. Substanz gaben bei $11,4^{\circ}$ C. und 754 Mm. D. $10,9$ C. Cm. N = 0,0126 Grm. N.

Gefunden:			für CS	$\frac{\text{OH}}{\text{ONS}}$ ber.:	für $\text{C}_6\text{O}_3\text{SNH}_{11}$ ber.:
I.	II.	III.			
C 40,69 p.C.	41,02 p.C.	—	28,80 p.C.		40,58 p.C.
H 6,57 „	6,78 „	—	0,97 „		6,22 „
N —	—	8,19 p.C.	13,59 „		8,02 „

Diese Analysen und die sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften jenes Körpers beweisen seine Identität mit dem erst beschriebenen Producte. Wenn die gefundenen Schmelzpunkte um einen Grad differiren, so steht das im Einklang mit dem nicht vollständig übereinstimmenden Kohlenstoffgehalte; diese geringe Differenz beweist nur, dass der erste Körper noch nicht ganz rein

war. Nach den angeführten Analysen betrug der Kohlenstoffgehalt der direct aus Rhodanammonium, Alkohol und Chlorkohlensäureäther erhaltenen Substanz im Mittel 41,42 p. C., der des reineren, aus dem Kalisalze dargestellten Products im Mittel 40,85 p. C.; die Formel $C_6O_3NSH_{11}$ verlangt 40,68 p. C. Kohlenstoff. Dass der Kohlenstoffgehalt auch bei der möglichst reinen Substanz immer noch etwas zu hoch gefunden wurde, scheint mir dafür zu sprechen, dass die Verbindung einer langsamen Zersetzung unterliegt. Hierfür spricht auch der stets wahrzunehmende Geruch, die allmähliche Veränderung der farblosen Substanz in eine gelblich gefärbte, sowie der Umstand, dass von zwei Analysen derselben Substanz die zweite stets einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt ergab als die erste.

Es steht somit fest, dass ich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium in alkoholischer Lösung nicht Rhodankohlensäureäther, sondern ein Product erhalten habe, welches ausser den Elementen des Rhodankohlensäureäthers noch die des Alkohols enthält und ein durch Basen vertretbares Wasserstoffatom besitzt.

Bei der Einwirkung verdünnter Lösungen der Alkalien wird dieses Wasserstoffatom durch Kalium oder Natrium ersetzt; bei Einwirkung von Säuren auf diese Salze tritt der Wasserstoff wieder in die Stelle des Alkalis ein. Dass diese Verbindung alle die Reactionen, welche Rhodankohlensäureäther geben müsste, auch giebt, nimmt nicht Wunder: bei Einwirkung starker Alkalien wird der Alkohol abgespalten, und es resultiren dieselben Producte, Rhodankalium, kohlensaures Kali, Wasser und Alkohol, welche in demselben Falle der Rhodankohlensäureäther liefern würde.

Ich muss annehmen, dass Henry doch unter etwas anderen Umständen gearbeitet hat als ich; es wäre wünschenswerth, wenn derselbe die Einzelheiten des von ihm angewandten Verfahrens zur Feststellung der Identität oder Nichtidentität der von ihm und mir erhaltenen Producte genau angeben wollte.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen vermag ich jetzt keine Ansicht auszusprechen. Mehrere Vorversuche, welche ich angestellt habe, zeigen, dass diese Körper ohne Gegenwart des Alkohols nicht entstehen.

Fügt man Methylalkohol zum Rhodanammonium und setzt dann Chlorkohlensäureäther hinzu, so erhält man ebenfalls reichliche Ausscheidung von Salmiak; die durch Schütteln mit Wasser vom Methylalkohol befreite Flüssigkeit aber liefert keine Krystalle; auch entsteht auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge kein Niederschlag, sondern es bildet sich erst beim Erwärmen Rhodankalium und kohlensaures Kali.

Lässt man ohne ein Lösungsmittel Chlorkohlensäureäther direct auf Rhodanammonium einwirken, so findet die Reaction erst nach längerem Erwärmen im Wasserbade statt. Auch ist dieselbe, selbst bei fortgesetztem Erwärmen, nicht stürmisch. Es wird Salmiak gebildet. In Wasser gegossen scheidet sich eine gelbe, schmierige Flüssigkeit aus, welche nicht krystallisirt und jenen schon öfter erwähnten furchtbar stechenden und zugleich an die Senföle erinnernden Geruch besitzt, nur in ungleich höherem Grade als das bei der Einwirkung in alkoholischer Lösung entstandene Oel. Dieser Geruch scheint dem wahren Rhodankohlensäureäther anzugehören.

Ueber die Darstellung der oben beschriebenen Verbindungen möchte ich noch Folgendes hinzufügen: Es ist zweckmässig, zu der vom ausgeschiedenen Chlorammonium abfiltrirten, klaren Flüssigkeit, nachdem man dieselbe mit noch mehr Alkohol verdünnt hat, in der Kälte vorsichtig unter Umrühren alkoholisches Kali zuzugiessen. Der äusserst voluminöse Niederschlag wird mittelst der Bunsen'schen Saugpumpe abgesaugt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Kalisalz wird dann in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert; die ausgeschiedenen Krystalle führt man nach dem Trocknen zur vollständigen Reinigung abermals in das Kalisalz über.

Chlorkohlensäureäthers auf Rhodanammonium. 127

Es ist wahrscheinlich, dass das Kalisalz, mit Jodäthyl oder Bromäthyl behandelt, einen Aether liefert, welcher dann durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in ein Amid übergeführt werden kann. Mit alkoholischem Ammoniak direct behandelt habe ich aus dem ersten Körper, den ich seiner ersetzbaren Wasserstoffaffinität halber eine Säure nennen will, nur Rhodanammonium und Kohlensäures Kali erhalten.

Leider ist es mir nicht möglich, diese Untersuchungen in der nächsten Zeit selbst fortzuführen: dieselben werden jedoch im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe weiter verfolgt werden.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich, wie folgt, kurz zusammenzufassen:

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium in Gegenwart von Alkohol nimmt letzterer an der Reaction Theil, indem sich ein Molekül Alkohol mit einem Molekül sich bildendem Rhodankohlensäureäther vereinigt zu einer Verbindung von der Formel $C_6O_3NSH_{11}$, welche als Säure betrachtet werden kann, da sie ein durch Basen vertretbares Wasserstoffatom besitzt, das im Kalisalze durch Kalium ersetzt ist. Henry sagt, dass bei derselben Reaction Rhodankohlensäureäther gebildet werde, dass dieser mit alkoholischen Kali rhodankohlensäures Kali liefere, welches seinerseits bei der Behandlung mit Säuren freie Rhodankohlensäure entstehen lasse. Der Verlauf seiner Reactionen, das chemische und physikalische Verhalten der von ihm als Derivate der Rhodankohlensäure beschriebenen Producte stimmen mit den meinen fast ganz überein: dabei unterscheidet sich aber der Körper $C_6O_3NSH_{11}$ vom Rhodankohlensäureäther durch einen Mehrgehalt von C_2H_6O ; das rhodankohlensäures Kali und die Rhodankohlensäure würden von den entsprechenden Verbindungen $C_6O_3NSH_{10}K$ und $C_6O_3NSH_{11}$ durch ein Minus von $C_4H_{10}O$ unterschieden sein.

Es wäre äusserst interessant, wenn bei kleinen Abänderungen des Verfahrens wirklich diese so verschiedenen

Producte entstanden, und wenn dieselben wirklich mit einander so viel Aehnliches hätten, dass man sie nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten kaum von einander unterscheiden kann!

Kolbe's Laboratorium im Juli 1874.

Ueber die chemische Constitution des Bleichkalks;

von

W. Wolters.

Im verflossenen Sommer gelang es mir, die unterchlorige Säure durch metallisches Quecksilber leichter und sicherer zu erkennen, als dieses durch die bisher üblichen Reactionen möglich war. Diese Reaction war Herrn C. Göpner vor ihrer Veröffentlichung bekannt, welcher sie bei einer Untersuchung des Chlorkalks benutzte. Göpner's Arbeit erfuhr bald nach ihrer Bekanntmachung einige Angriffe, welche mich veranlassten, die Zersetzungsproducte des Bleichkalks zu studiren.

Meine Methode, die unterchlorige Säure neben Chlor zu erkennen, beruht darauf, dass erstere mit Quecksilber Oxychlorid bildet, letzteres Chlorür. Sind nur geringe Mengen unterchloriger Säure neben viel Chlor vorhanden, so dass man das Oxychlorid nicht mehr leicht durch die Farbe des Products erkennen kann, so setzt man nach dem Schütteln mit Quecksilber, Salzsäure zu, filtrirt, und prüft im Filtrat mit Zinnchlorür auf Quecksilber, durch welches die unterchlorige Säure angezeigt wird. Auf diese Reaction hatte ich auch eine quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor gegründet; es lassen sich mit derselben ziemlich gute Resultate erreichen, wenn man richtig operirt. Ich habe jedoch diese quantitative Analyse etwas abgeändert, um die kleinen Fehlerquellen,

welche mit derselben verknüpft sind, zu beseitigen. Schüttelt man nämlich Oxychlorid mit Quecksilber, so wird etwas Chlorür gebildet und Quecksilberoxyd frei; auch das nach dem Zusatz von Salzsäure gebildete Chlorid wird durch Quecksilber zu Chlorür. Es ist nun zwar der Angriff des Quecksilbers auf das Oxychlorid ziemlich schwach, und deswegen der hierdurch verursachte Fehler, bei nicht zu lange fortgesetztem Schütteln, unerheblich; auch der Fehler, der durch die Wirkung des Quecksilbers auf Chlorid entsteht, ist gering, wenn man nach dem Zusatz von Salzsäure nicht weiter schüttelt; es ist aber doch vorzuziehen, die quantitative Bestimmung nach folgender Weise auszuführen, durch welche die Fehler vermieden werden.

Quecksilberoxyd, sowohl frei, wie in Verbindung mit HgCl_2 als Oxychlorid, wird durch eine Lösung von Oxalsäure in oxalsaures Quecksilber verwandelt.

Die grosskrystallinischen Oxychloride brauchen zu dieser Umsetzung längere Zeit; schnell und leicht aber geht diese mit den, durch Schütteln von Quecksilber und unterchloriger Säure frisch bereiteten Oxychloriden vor sich. Die entstehende Verbindung ist in einer concentrirten Lösung der Oxalsäure löslich, in verdünnter dagegen so gut wie unlöslich. Chlorverbindungen des Quecksilbers werden durch Oxalsäure nicht verändert. Um auf Grund dieses Verhaltens in einer Lösung von Chlor und unterchloriger Säure letztere zu bestimmen, schüttelt man das Gemisch mit Quecksilber, setzt nach Vereinigung der Körper, die man an dem Verschwinden des Geruchs erkennen kann, Oxalsäurelösung in geringem Ueberschuss zu, lässt einige Minuten unter öfterem Umsehütteln stehen, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Der ausgewaschene Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch die gebundene Oxalsäure frei gemacht wird, und in der Lösung, nöthigenfalls nach Filtration derselben, die Oxalsäure mit Chamäleonlösung gemessen. Soll in dem Gemisch auch das Chlor bestimmt werden, so kann man in einer zweiten Portion, nach Zersetzung der unterchlorigen Säure durch Ammoniak, alles Chlor als Chlorsilber

fallen und als solches wiegen. Es sind dann von dem gefundenen Chlor für je ein Molekül Oxalsäureanhydrid zwei Atome Chlor, als ursprünglich zur unterchlorigen Säure gehörig, abzuziehen, und erst der Rest als frei vorhandenes Chlor anzusehen.

Zur Prüfung dieser Methode habe ich folgende Bestimmungen ausgeführt. 0,860 Grm. HgCl_2 wurden in Wasser gelöst, durch Kalilauge das Oxyd gefällt, dieses durch Oxalsäure in oxalsaures Quecksilber verwandelt und nach Filtration und Lösung des Rückstandes, die gebundene Oxalsäure mit Chamäleonlösung gemessen. Es wurden gebraucht 22,3 Cc. Die Chamäleonlösung war auf Oxalsäure eingestellt und entsprach 1 Cc. 0,0102 Grm. Oxalsäureanhydrid (C_2O_3). Es hätten nach der Theorie von dieser Lösung 22,4 Cc. gebraucht werden müssen.

Ferner wurde aus 1,124 Grm. HgCl_2 mit Kalilauge das Oxyd gefällt, dieses ausgewaschen und dann längere Zeit mit Quecksilberchloridlösung behandelt, um Oxychlorid zu bilden, dann wieder Oxalsäure zugesetzt und wie oben die gebundene Oxalsäure mit Chamäleonlösung bestimmt. Es wurden 29,2 Cc. gebraucht und hätten 29,25 Cc. gebraucht werden müssen.

Die in dieser Abhandlung angeführten quantitativen Analysen sind zum Theil nach dieser Methode ausgeführt, die meisten Bestimmungen sind aber in folgender Weise gemacht, welche bei sorgfältigem Arbeiten brauchbare Resultate liefert.

Die Lösung von unterchloriger Säure und Chlor wurde mehrere Minuten mit Quecksilber heftig geschüttelt, dann Salzsäure zugesetzt und ohne weiteres Schütteln filtrirt, im Filtrat das Quecksilber mit Eisenoxydulsalz und Kalilauge als Chlorür gefällt, und als solches in üblicher Weise bestimmt. Das nach dem Versetzen mit Salzsäure verbleibende Gemenge von Hg und HgCl wurde mit einer Lösung von Schwefelkalium behandelt, durch welche das Chlorür zersetzt wird, dann Salpetersäure zugegossen, filtrirt, das Chlor mit Silberlösung gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt.

Nach dieser Bestimmungsart entspricht ein Molekül des gefundenen Quecksilberchlorürs einem Molekül unterchloriger Säure (ClO_2), und ein Molekül Chlorsilber einem Atom Chlor.

Man hat die Constitution des Chlorkalks hauptsächlich durch die Producte der Einwirkung von Säuren auf denselben erkennen wollen, jedoch findet man über die Natur dieser Producte so untereinander abweichende Angaben, dass die Frage, welche Körper bei diesen Reactionen entstehen, noch immer als eine offene betrachtet werden muss. Nur allein darin herrscht Uebereinstimmung, dass der Chlorkalk beim Zusammenbringen mit einem Ueberschuss starker Säuren Chlor entwickelt und keine unterchlorige Säure. Oft haben die Chemiker, wie sich aus den vorhandenen Arbeiten über Chlorkalk erweist, die Zersetzungsproducte desselben nur qualitativ untersucht, obschon sich hierbei die unterchlorige Säure neben Chlor, besonders neben einer grossen Menge derselben, nur mangelhaft erkennen lässt, wenn nicht deren Reaction auf Quecksilber benutzt wird. Ich hoffte deshalb auf dem quantitativen Wege noch einige Aufklärung zu bekommen und habe zunächst die oft angestellten Versuche wiederholt: Chlorkalklösung mit geringen Mengen starker Säuren versetzt und der Destillation unterworfen.

Die angewandte Chlorkalklösung wurde filtrirt, in der klaren Lösung das sogenannte wirksame Chlor durch Titration mit Eisenoxydulsalz bestimmt und zu abgemessenen Theilen dieser Lösung von stark verdünnten Säuren so viel zugegossen, wie zur Zersetzung des angenommenen unterchlorigsauren Kalks eben hinreicht. Der in der Lösung vorhandene freie Kalk verhinderte, dass hierbei die Säure im Ueberschuss war. Die Lösungen wurden destillirt, bis ein Viertel der Flüssigkeit übergegangen war und das Uebergegangene analysirt.

Ich erhielt bei Ausführung der Analysen nach der oben beschriebenen Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Salzsäure und Lösung des Chlorürs durch Schwefelkalium u. s. w.

a) Destillat von Chlorkalk mit Schwefelsäure:

erste Probe gefunden 0,678 Grm. HgCl und 0,406 Grm. AgCl
zweite „ „ 0,524 „ „ „ 0,213 „ „

b) Destillat von Chlorkalk mit Phosphorsäure:

erste Probe gefunden 0,876 Grm. HgCl und 0,365 Grm. AgCl
zweite „ „ 0,628 „ „ „ 0,209 „ „

c) Destillat von Chlorkalk mit Salpetersäure:

erste Probe gefunden 0,425 Grm. HgCl und 0,377 Grm. AgCl
zweite „ „ 0,716 „ „ „ 0,455 „ „

Bei Ausführung der Analysen nach der beschriebenen Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Oxalsäure und Bestimmung derselben mit Chamäleonlösung:

a) Destillat von Chlorkalk mit Schwefelsäure:

gefunden 0,615 Grm. AgCl und 0,084 Grm. C_2O_3

b) Destillat von Chlorkalk mit Phosphorsäure:

gefunden 0,703 Grm. AgCl und 0,126 Grm. C_2O_3

c) Destillat von Chlorkalk mit Salpetersäure:

gefunden 0,684 Grm. AgCl und 0,079 Grm. C_2O_3

d) Destillat von Chlorkalk beim Einleiten von Kohlensäure:

gefunden 0,774 Grm. AgCl und 0,168 Grm. C_2O_3

Da das Verhältniss der erhaltenen unterchlorigen Säure zum Chlor beachtenswerth ist, so will ich hier solches, wie es sich durch Rechnung aus den Mengen der bestimmten Substanzen ergibt, zusammenstellen.

Es waren in den analysirten Flüssigkeiten enthalten:

1) Destillat von Chlorkalk mit Schwefelsäure:

erste Probe auf ein Molekül unterchlorige Säure (ClOH) 0,98 Atom Chlor
zweite „ „ „ „ „ „ „ 0,65 „ „
dritte „ „ „ „ „ „ „ 0,83 „ „

2) Destillat von Chlorkalk mit Phosphorsäure:

erste Probe auf ein Molekül unterchlorige Säure	0,68	Atom Chlor
zweite " " " " " " "	0,55	" "
dritte " " " " " " "	0,39	" "

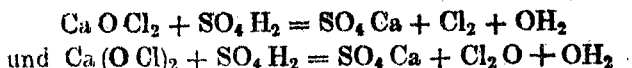
3) Destillat von Chlorkalk mit Salpetersäure:

erste Probe auf ein Molekül unterchlorige Säure	1,45	Atom Chlor
zweite " " " " " " "	1,04	" "
dritte " " " " " " "	1,17	" "

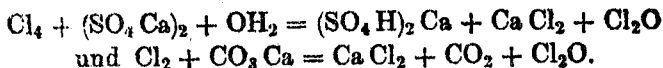
4) Destillat von Chlorkalk beim Einleiten von Kohlensäure:

auf ein Molekül unterchlorige Säure 0,15 Atom Chlor.

Dieses Verhalten der Chlorkalklösung, wie es sich durch diese Analysen zeigt, lässt sich mit den Formeln



nicht genügend erklären, denn auch bei der Annahme, dass in der Chlorkalklösung Ca O Cl_2 und Ca (O Cl)_2 neben einander gewesen, bleibt doch das Schwanken im Verhältniss der unterchlorigen Säure zum Chlor im Destillat auffällig, da zu den einzelnen Versuchen kleine Portionen aus derselben Chlorkalklösung abgemessen wurden. Es ist deswegen anzunehmen, dass auch noch andere, secundäre Prozesse vor sich gehen. Ein solcher Vorgang, die Einwirkung des Chlors auf schwefelsauren, phosphorsauren u. s. w. Kalk, wird schon in den Lehrbüchern angegeben. Die Umsetzung geschieht hierbei nach den Formeln:



Um zu untersuchen, ob diese Vorgänge das Auftreten solcher Mengen der unterchlorigen Säure, wie sie bei obigen Versuchen gefunden wurden, erklären können, brachte ich schwefelsauren, kohlensauren u. s. w. Kalk mit frisch bereitetem Chlorwasser zusammen und destillirte ein Viertel der Flüssigkeit ab. Ich erhielt auch hierbei stets ein Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure, worin oft die letztere, wie sich schon durch die qualitative

Prüfung beurtheilen liess, überwog. Um aber ganz sicher zu sein, analysirte ich vier solcher Destillate und erhielt

1) Nach der Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Salzsäure und Lösung des Quecksilberchlorürs durch Schwefelkalkium:

a) Destillat von phosphorsaurem Kalk mit Chlorwasser: gefunden 0,814 Grm. HgCl und 0,143 Grm. AgCl , also auf ein Molekül unterchloriger Säure (ClOH) 0,29 Atom Chlor.

b) Destillat von schwefelsaurem Kalk mit Chlorwasser gefunden 0,828 Grm. HgCl 0,154 Grm. AgCl , also auf ein Molekül unterchloriger Säure 0,40 Atom Chlor.

2) Nach der Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Oxalsäure und Bestimmung derselben mit Chamäleonlösung:

a) Destillat von Gyps mit Chlorwasser: gefunden 0,517 Grm. AgCl und 0,097 Grm. C_2O_3 , also auf ein Molekül unterchloriger Säure 0,34 Atom Chlor

b) Destillat von kohlensaurem Kalk mit Chlorwasser: gefunden 0,753 Grm. AgCl und 0,158 Grm. C_2O_1 , also auf ein Molekül ClOH 0,19 Atom Chlor.

Ausser der, nach dem Ergebniss dieser Analysen sehr erheblichen Wirkung des Chlors auf die genannten Salze kann auch noch die Einwirkung desselben auf CaOCl_2 und Ca(OCl)_2 , und die bekannte Wirkung der unterchlorigen Säure auf Ca(OCl)_2 unter Bildung von chlorsaurem Kalk stattfinden, durch welche die Zersetzungsproducte des Bleichkalks mit Säuren verändert werden können. Die Bildung von chlorsaurem Salz durch unterchlorige Säure ist bei Kalkverbindungen ziemlich langsam, bei den entsprechenden Alkaliverbindungen aber bedeutend schneller, wie ich bei Versuchen über Bildung von Chlorsäure beobachtet habe, und erkläre ich mir hauptsächlich durch diese Reactionen, dass ich bei der Destillation von Bleichalkalilösung unter Zusatz geringer Mengen verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure erhalten habe.

Zur Beurtheilung der Bedeutung dieser Reaction will ich hier noch einige Beobachtungen über Darstellung von Chlorsäure anführen.

Chlorsaures Salz lässt sich bekanntlich durch Einwirkung von Chlor auf Oxydhydrate der Alkalien und alkalischen Erden bei höherer Temperatur erhalten, durch welche die Umsetzung des zuerst entstehenden unterchlorigsauren Salzes in chlorsaures Salz hervorgebracht wird, nach der Formel



Aber auch schon in kalter Flüssigkeit bildet sich chlorsaures Salz, wenn Chlor im Ueberschuss vorhanden und die Lösung concentrirt ist, und ist auf diese Art chlorsaurer Kalk im technischen Laboratorium zu Braunschweig dargestellt worden; ohne Ueberschuss von Chlor aber habe ich diesen hierbei nicht bekommen können. Dieser Einfluss des Chlorüberschusses kann auf der, schon von Schorlemmer vermutheten Wirkung des Chlors auf die Bleichverbindung des Kalks beruhen, die sich durch folgende Formel ausdrückt:



Der Sauerstoff der unterchlorigen Säure oxydirt dann unterchlorigsauren Kalk zu chlorsauren Kalk.

Bei Beachtung dieser Veränderungen der Zersetzungsproducte des Bleichkalks, ist das Resultat der Destillationen der Lösungen desselben mit verdünnten Säuren leicht zu erklären; es wäre auffällig, wenn dabei nur Chlor oder nur unterchlorige Säure erhalten würde.

Wenn die meisten Chemiker nur die letztere bei solchen Destillationen gefunden haben, so mag das seinen Grund in der Ungenauigkeit der qualitativen Untersuchung eines Gemenges der beiden Körper haben. Richters und Junker haben bei einer solchen Destillation nur Chlor gefunden, auch bei Prüfung durch quantitative Bestimmungen mit Lösungen von arseniger Säure und salpetersaurem Silber. Sie hatten den Chlorkalk mit Ueber-

schuss einer verdünnten Phosphorsäure versetzt (auf ein Gramm Chlorkalk 100 Cc. vierprocentiger Phosphorsäure) und sagen, solche Säure mache aus Chlorcalcium keine Salzsäure frei, wovon man sich leicht durch das Experiment überzeugen könne. Diese Angabe bezweifle ich, weiss aber nicht recht, wie ich mir Gewissheit verschaffen soll, da eine Destillation keinen Aufschluss giebt, denn ich habe bei der Destillation einer so weit verdünnten Salzsäure, wie sie bei dem Versuche von Richters und Junker hätte erhalten werden können, eine Flüssigkeit in der Vorlage erhalten, welche mit salpetersaurem Silber kaum den Hauch eines Niederschlags zeigte, während die zurückbleibende Lösung starke Reaction mit Silber gab.

Aus allen den erwähnten Veränderungen der Zersetzungsproducte des Bleichkalks geht hervor, dass durch solche Destillationsversuche, wie oben angeführt, kein Aufschluss über die chemische Constitution des Bleichkalks erhalten werden kann. Es entstand nun die Frage, ob das Wesen des Bleichkalks auf andere Art zu erkennen ist, und habe ich zunächst untersucht, ob sich der Chlorkalk durch Erhitzen wieder in Kalk und Chlor zerlegen lässt.

Ich destillirte eine Chlorkalklösung ohne Zusatz von Säure. In der übergehenden Flüssigkeit war Chlor und ganz wenig chlorige Säure enthalten, durch welche das Destillat grün gefärbt erschien, sie liess sich durch die Reaction auf Indigo, nach vorhergehender Behandlung der Flüssigkeit mit arseniger Säure nachweisen. Die Menge des Chlors war um so grösser je concentrirter die Lösung des Bleichkalks. Zu Anfang der Destillation war die übergehende Flüssigkeit noch fast farblos, gab aber schon starke Reaction mit Silber, jedoch allmählich ging eine Flüssigkeit über, gefärbt wie gesättigtes Chlorwasser.

Alle filtrirten, concentrirten Lösungen des Bleichkalks zeigen diese grüne Farbe, welche wahrscheinlich von freier chloriger Säure herrührt und nicht von freiem Chlor, da die Lösungen nur einen ganz schwachen Geruch zeigen. Die Farbe des Destillats verschwindet am Licht bald, die

filtrirte Chlorkalklösung bleibt auch bei längerem Aufbewahren grün.

Als Nebenerscheinung sei erwähnt, weil neuerdings die rothe Farbe mancher Chlorkalklösungen einem Superchlorid des Calciums zugeschrieben wurde, dass ich diese Färbung nur beim Erhitzen unfiltrirter Chlorkalklösungen bemerkte, bei filtrirten Lösungen nicht, dass aber bei diesen durch Zusatz von etwas Eisenchlorid die Farbe hervorgerufen werden konnte.

Bei der Destillation von Lösungen von Bleichalkali ohne Zusatz von Säure erhielt ich nur Wasser, wenn dieselben einige Zeit mit Ueberschuss von Alkali gestanden hatten; war aber Chlor im Ueberschuss vorhanden, so ging die grösste Menge desselben gleich im Anfang der Destillation über, doch war im Uebergehenden noch Chlor nachzuweisen, wenn auch schon fünf Sechstel der Flüssigkeit sich verflüchtigt hatten. Zur Aufklärung dieser Erscheinung destillirte ich Chlorwasser und fand dabei, dass sich noch Chlor im Rückstande befand, als schon neun Zehntel der Flüssigkeit abdestillirt waren.

Dieser Unterschied in dem Verhalten der Lösungen von Bleichkalk und Bleichalkalien veranlasste mich, zu probiren, ob Kohlensäure auf chemisch reinen Bleichkalk einwirkt.

In eine Lösung von Bleichalkalien wurde während der Destillation derselben Kohlensäure eingeleitet. Das Destillat war eine Lösung von unterchloriger Säure und Chlor, aber sie war weit verdünnter, als die Flüssigkeit, welche ich von einer gleich starken Bleichkalklösung erhalten hatte.

Die Verschiedenartigkeit der Einwirkung der Kohlensäure auf Bleichalkalien und Bleichkalk beobachtete ich noch in der Art, dass ich durch Lösungen derselben von gleicher Concentration in offenen Gefässen einen gleich starken Strom von Kohlensäure leitete. Hierbei entwickelte die Bleichkalklösung einen weit stärkeren Geruch, und darüber gehaltenes angefeuchtetes Lackmuspapier wurde weit schneller gebleicht als bei der Lösung des Bleichalkali.

Liegt dieser Unterschied darin, dass der Bleichkalk CaOCl_2 , Bleichalkali aber KaOCl ist, so ist nicht unwahrscheinlich, dass die unterchlorige Säure nicht so schwach ist, als man annimmt, und dass sie Kohlensäure austreibt. Es lässt sich dieses nicht ganz leicht prüfen, weil man unterchlorige Säure nicht frei von Chlor erhalten kann, und dieses auch Kohlensäure aus den Verbindungen derselben frei macht; doch habe ich mit einer ziemlich concentrirten Lösung der unterchlorigen Säure, welche durch Destillation einer Flüssigkeit erhalten war, die man durch Schütteln von Quecksilberoxyd, Chlorgas und wenig Wasser bekommt, aus der Lösung von kohlen-saurem Alkali stürmisch Kohlensäure entwickelt, während eine gesättigte Lösung von Chlor in derselben alkalischen Flüssigkeit nur ein schwaches Aufperlen erzeugte. Es ist auffallend, dass die Lehrbücher von dieser Wirkung der unterchlorigen Säure nichts erwähnen, sondern nur die Wirkung der Kohlensäure auf Verbindungen der unterchlorigen Säure kennen.

Wenn hiernach die unterchlorige Säure Kohlensäure austreibt, so wird sie auch im Stande sein, aus der Bleichverbindung CaOCl_2 Chlor frei zu machen, nach der Formel:



Liess sich diese Reaction nachweisen, so sprach das für die Existenz der Verbindung CaOCl_2 im Chlorkalk.

Wenn man abgemessene Mengen von Lösungen der unterchlorigen Säure und eines Chlorkalks, welcher durch Chlor gesättigt ist, einzeln mit Quecksilber schüttelt, daneben gleiche Theile der Lösungen erst mischt und dann das Schütteln mit Quecksilber vornimmt, und in beiden Theilen sowohl das Quecksilber, welches als Oxyd-, wie das, welches als Oxydulverbindung vorhanden ist, bestimmt, so muss sich herausstellen, ob CaOCl_2 oder $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in der Lösung des Bleichkalks existirt; denn aus der ersteren Verbindung wird durch unterchlorige Säure Chlor frei gemacht, aus der anderen aber durch dieselbe bei erhöhter

Temperatur oder starker Concentration chlorsauren Kalk gebildet.

Vor Ausführung solcher quantitativen Bestimmungen war der Gehalt beider Lösungen titrimetrisch festgestellt, um weniger unterchlorige Säure zu nehmen, als zur Zersetzung der Verbindung CaOCl_2 hinreicht, und die Bildung von chlorsaurem Kalk zu vermeiden.

30 Cc. der Lösung der unterchlorigen Säure und 15 Cc. einer mit Chlor gesättigten Chlorkalklösung wurden einzeln mit Quecksilber geschüttelt und dann die Gemische vereinigt. Eine zweite Portion dieser Flüssigkeiten wurde erst zusammengegossen und dann mit Quecksilber geschüttelt. Die Analysen wurden wieder, wie oben angeführt, vorgenommen, das in der Form von Oxydverbindung vorhandene Quecksilber also schliesslich als HgCl erhalten, das als Oxydulverbindung vorhandene durch die Menge des Chlorsilbers erkannt. Ich erhielt aus den Lösungen, welche vor dem Vermischen mit Quecksilber geschüttelt waren: 0,255 Grm. HgCl und 0,386 Grm. AgCl , entsprechend 0,0955 Grm. Chlor und 0,0568 Grm. unterchlorige Säure, oder auf 62,7 Gewichtstheile Chlor 37,3 Theile unterchlorige; Säure aus den Lösungen, welche zuerst vermischt und dann mit Quecksilber behandelt waren, 0,178 Grm. HgCl und 0,476 Grm. AgCl , entsprechend 0,1178 Grm. Cl und 0,0396 Grm. ClOH , oder auf 74,8 Theile Cl 25,2 Theile ClOH .

Da ein Molekül unterchlorige Säure-Anhydrid bei der Einwirkung auf zwei Atome Quecksilber ein Molekül Oxyd und ein Molekül Chlorid bildet, ein Molekül der Verbindung CaOCl_2 ein Atom Quecksilber zu Oxyd macht, unterchlorige Säure und die Bleichverbindung des Chlorkalks sich aber nach der Formel



zersetzen, und durch ein Molekül unterchlorigsauren Kalk zwei Atom Quecksilber zu Oxyd werden, so muss sich die Differenz zwischen den Gewichten der beiden Theile Quecksilberchlorür, welche erhalten wurden, zu der Differenz

zwischen den Gewichten der beiden Theile Chlorsilber verhalten, wie das Gewicht eines Moleküls Quecksilberchlorür zu dem Gewichte zweier Moleküle Chlorsilber, oder wie 235,5 : 287.

Der Unterschied in dem Gewichte der beiden Theile Quecksilberchlorür war 0,077 Grm., der Unterschied in dem Gewichte des Chlorsilbers 0,090 Grm., oder wie 235,5 zu 272,8, welche Uebereinstimmung mit den zum Nachweis der Verbindung CaOCl_2 erforderlichen Differenzen wohl als genügend angesehen werden kann.

Die Menge der in den Lösungen vorhandenen Chlorsäure war ganz unbedeutend. Eine Bildung der Chlorsäure hätte sich auch durch die Gewichts-differenzen der bestimmten Bestandtheile finden müssen, da für die Chlorsäure bildenden Körper nur Chlor entstand und keine das Quecksilber zu Oxydverbindung machende Bestandtheile.

Die durch das Ergebniss dieser Analysen klargestellte Wirkung der unterchlorigen Säure auf Chlorkalk, unter Bildung von unterchlorigsaurem Kalk und Chlor, beweist dass im Chlorkalk und auch in der Chlorkalklösung die Verbindung CaOCl_2 sich befindet.

Es blieb aber noch die Frage offen, ob ein Zerfallen der Verbindung CaOCl_2 in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk nicht doch in der wässerigen Lösung allmählich vor sich geht? eventuell wie schnell diese Veränderung stattfindet und ob fremde Körper diese Veränderung der Bleichkalklösung beeinflussen?

Diese Fragen habe ich durch nachfolgende Experimente zu beantworten versucht.

Eine frisch bereitete Bleichkalklösung wurde analysirt: die Lösung enthielt in 1000 Cc. 26,6 Grm. wirksames Chlor (bestimmt durch Titration mit Eisensalz), 32,4 Grm. Chlor im Ganzen und 20,5 Grm. Calcium.

Je 100 Cc. dieser Lösung wurden folgendermassen behandelt:

In die erste Probe wurde Kohlensäure eingeleitet, so lange noch eine Wirkung derselben zu beobachten war,

was durch Filtration eines Theils der Flüssigkeit und Prüfung des Filtrats mit Kohlensäure ausgeführt wurde.

Bei einer anderen Probe wurde die Chlorkalklösung nur kurze Zeit mit Kohlensäure behandelt, und dann drei Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Einwirkung der Kohlensäure wieder bis zu Ende getrieben. Eine dritte Portion der Lösung wurde mit etwas schwefelsaurem Natron versetzt, und dann, wie bei dem ersten Versuche Kohlensäure eingeleitet. Eine vierte Probe der Lösung wurde mit etwas Gyps versetzt und 8 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen; dann wurde filtrirt, und das Filtrat bis zur Beendigung der Wirkung mit Kohlensäure behandelt.

Der bei diesen Versuchen gebildete kohlensaure Kalk wurde abfiltrirt, das Filtrat erhitzt, wodurch sich noch etwas durch die überschüssige Kohlensäure in Lösung erhaltener kohlensaurer Kalk abschied, und die Gesamtmenge desselben bestimmt.

Es fanden sich

a) bei ununterbrochener Einleitung von Kohlensäure:

erste Probe 1,480 Grm. CO_2Ca

zweite „ 1,510 „ „

b) bei unterbrochener Einleitung:

erste Probe 1,010 Grm. CO_2Ca

zweite „ 1,165 „ „

c) bei Zusatz von schwefelsaurem Natron:

erste Probe 0,982 Grm. CO_2Ca

zweite „ 1,045 „ „

d) bei Zusatz von Gyps und 8stündigem Stehen:

erste Probe 0,653 Grm. CO_2Ca

zweite „ 0,614 „ „

Bei diesen Versuche mit Gyps wurde also nur wenig mehr kohlensaurer Kalk gefunden, als der anfangs vorhandenen Menge Aetzkalk entsprach.

Eine frisch bereitete, filtrirte Chlorkalklösung wurde mit Chlorwasser im geringen Ueberschuss versetzt. Ein Theil der Lösung wurde kurze Zeit mit Kohlensäure be-

handelt, und dann die Hälfte dieser Flüssigkeit abfiltrirt. Dieses Filtrat gab beim Einleiten von Kohlensäure aufs Neue eine Fällung von kohlensaurem Kalk. Die andere Hälfte wurde nach mehreren Stunden filtrirt, und nun konnte man durch Kohlensäure in dieser Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringen.

Von zwei anderen Proben derselben Chlorkalklösung wurde die eine mit kohlensaurem Kalk, die andere mit Gyps versetzt, nach acht Stunden gaben deren Filtrate mit Kohlensäure keinen Niederschlag.

Eine mit Chlor übersättigte Chlorkalklösung wurde in drei gleiche Theile getrennt. In dem ersten Theile wurde sofort nach der Herstellung der Lösung durch Kohlensäure kohlensaurer Kalk gefällt, und aus diesem, im Scheibler'schen Apparate, die Kohlensäure entwickelt. Der zweite Theil der Lösung wurde erst nach 24 Stunden in gleicher Weise behandelt. Der dritte Theil wurde mit Gyps versetzt, 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt, und nun Kohlensäure eingeleitet.

Aus dem kohlensauren Kalk der ersten Portion erhielt ich 68 Cc. Kohlensäure, der zweiten Portion 51 Cc., und in der dritten Portion wurde durch die Kohlensäure gar kein kohlensaurer Kalk gebildet.

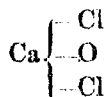
Ein gleiche Wirkung wie hierbei durch Gyps, habe ich bei solcher, mit Chlor gesättigten Chlorkalklösung durch schwefelsaures und phosphorsaures Natron erhalten.

Um zu prüfen, ob das Chlor eine erhebliche Wirkung hat, setzte ich gleichen Portionen einer filtrirten, frisch bereiteten Chlorkalklösung gleiche Quantitäten von kohlensaurem Kalk zu, und der einen Portion noch Chlorwasser bis zur Uebersättigung des Aetzkalks; nach 24 Stunden erhielt auch die andere Portion ebensoviel Chlor als Chlorwasser zugesetzt, dann wurden Theile filtrirt. Das Filtrat der zweiten Portion gab beim Einleiten von Kohlensäure kohlensauren Kalk, das der ersteren nicht.

Bei allen diesen Versuchen konnte ich keine erhebliche Zunahme der Chlorsäure beobachten.

Aus dem Verlauf dieser Experimente geht deutlich hervor, dass eine Chlorkalklösung beim Aufbewahren verändert wird, und dass darin aus einer durch Kohlensäure leicht angreifbaren Verbindung, eine, durch Kohlensäure nicht, oder nur schwer angreifbare Verbindung entsteht. Diese Veränderung wird erheblich befördert durch Gegenwart von schwefelsaurem, phosphorsaurem u. s. w. Kalk und durch freies Chlor.

Die durch Kohlensäure leicht angreifbare Verbindung kann nur CaOCl_2 sein. Ob diese nach der Formel $\text{Ca} \begin{Bmatrix} \text{---OCl} \\ \text{---Cl} \end{Bmatrix}$ zusammengesetzt, also eine Verbindung ist, welche halb aus unterchlorigsaurem Kalk, halb aus Chlorcalcium besteht, oder ob hier das Calcium vierwerthig auftritt, und die Verbindung solche Structur



hat, will ich dahin gestellt sein lassen. Dagegen glaube ich annehmen zu dürfen, dass in der veränderten Chlorkalklösung sich unterchlorigsaurer Kalk befindet.

Zusammenstellung der Resultate dieser Versuche.

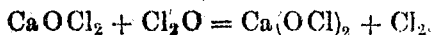
Die Erkenntniss, dass bei dem Zersetzen des Bleichkalks mit Säuren stets Chlor und unterchlorige Säure auftritt, und dass das Verhältniss der Menge dieser beider Körper erheblich durch die Natur der angewandten Säure beeinflusst wird, machte es wahrscheinlich, dass die bisher so übliche Beweisführung über die chemische Constitution des Chlorkalks aus den Zersetzungsproducten desselben beim Zusammenbringen mit Säuren, auf einem Irrthum beruht, der durch die rasche Veränderung der, von den Säuren frei gemachten Körper hervorgerufen wird.

Die darauf folgenden Versuche über den Einfluss des Chlors auf schwefelsauren Kalk, kohlen-sauren Kalk u. s. w. lieferten den Beweis, dass die Reaction heftig genug ist,

um das Vorkommen der erheblichen Quantitäten der unterchlorigen Säure, die bei dem Zersetzen des Bleichkalks erhalten wurden, zu erklären.

Wegen dieser Reaction des Chlors auf Salze der Alkalien und alkalischen Erden, und der der unterchlorigen Säure auf unterchlorigsaure Salze, lässt sich durch eine Umsetzung des Chlorkalks mit Säuren, die chemische Constitution desselben nicht erkennen.

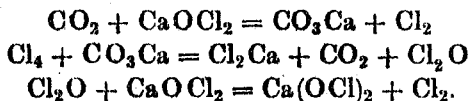
Bei den weiteren Versuchen beobachtete ich eine Verschiedenheit im Verhalten von Bleichkalk und Bleichalkali. Alkalische Bleichkalklösung gab beim Erhitzen Chlor, alkalische Lösung von Bleichalkali nicht. Letzteres wurde auch von Kohlensäure nicht so stark angegriffen als Bleichkalk. Kam diese Verschiedenheit im Verhalten daher dass das Bleichalkali KaOCl , der Bleichkalk CaOCl_2 ist, so war es wahrscheinlich, dass die unterchlorige Säure, von der ich beobachtete, dass sie Kohlensäure aus ihren Verbindungen auszutreiben im Stande ist, aus Bleichkalk Chlor entwickelte nach der Formel



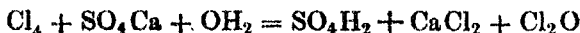
Bestand im Chlorkalk nur unterchlorigsaurer Kalk, so konnte durch den Einfluss der unterchlorigen Säure nur dann Chlor auftreten, wenn der Sauerstoff derselben zur Bildung von chloriger Säure oder Chlorsaure verwandt wurde. Brächte ich also unterchlorige Säure und Chlorkalk in verdünnten Lösungen bei Vermeidung der Erhitzung zusammen, unter welchen Verhältnissen unterchlorige Säure in der Chlorkalklösung nur sehr langsam chlorigsauren und chlorsauren Kalk erzeugt, so liess sich durch den Verlauf der Reaction erkennen, ob in der Chlorkalklösung die Verbindung CaOCl_2 existirt. Das Ergebniss des Versuchs bestätigte diese Existenz.

Durch die Versuche über die Veränderung, welche eine Chlorkalklösung bei Gegenwart von freiem Chlor und kohlensaurem, phosphorsaurem u. s. w. Kalk erfährt, stellte ich fest, dass in der Chlorkalklösung, durch den Einfluss der genannten Körper, allmählich aus einer durch Kohlen-

säure leicht angreifbaren Verbindung eine, durch dieselbe schwer angreifbare entsteht. Der Vorgang bei dieser Veränderung verläuft nach den beschriebenen Versuchen höchstwahrscheinlich folgendermaassen. Aus CaOCl_2 wird durch die Kohlensäure der Luft Chlor frei gemacht, das Chlor wirkt auf kohlen-sauren Kalk unter Bildung von Chlorcalcium, unterchloriger Säure und Kohlensäure, und diese beiden letzteren wirken wieder auf CaOCl_2 . Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken.



Ist freies Chlor und schwefelsaurer, phosphorsaurer u. s. w. Kalk vorhanden, oder wird das Chlor durch Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. frei gemacht, so finden die Reactionen



u. s. w. und dann wieder der Einfluss der unterchlorigen Säure auf CaOCl_2 statt.

Das Endresultat von allen diesen Vorgängen ist, dass aus CaOCl_2 , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ entsteht.

Der Aetzkalk und das sogenannte unwirksame Chlor im Chlorkalk.

Man kann bei der Besprechung der Constitution des Bleichkalks das überschüssige Chlorcalcium und den Aetzkalk nicht übergehen, obwohl die Fragen, weshalb sich diese Körper stets im Bleichkalk vorfinden, wenigstens für den ersteren, theilweise durch die über Chlorkalk veröffentlichten Arbeiten schon entschieden sind.

Es ist früher manchmal dem überschüssigen Chlorcalcium, demjenigen, welches dem sogenannten unwirksamen Chlor entspricht, ein Platz in der chemischen Verbindung des Bleichkalks eingeräumt worden, doch schon das Schwanken in der Menge dieses Chlorcalciums, macht dessen Zugehörigkeit zur Verbindung des Bleichkalks sehr

unwahrscheinlich. Seit es aber gelungen ist, Bleichkalke darzustellen, welche kaum noch von diesem unwirksamen Chlor enthalten, darf die Frage wohl mit Recht als dahin erledigt betrachtet werden, dass dieses Chlorcalcium im Bleichkalk nur mechanisch beigemengt vorkommt, und hauptsächlich von der dem Chlor beigemischten Salzsäure stammt.

Die andere, weniger entschiedene Frage ist, ob der Aetzkalk, der auch in den besten Bleichkalken stets in grosser Menge vorhanden ist, mit der Bleichverbindung in chemischer Bindung steht. Es kann sich bei dieser Frage nur um den Bleichkalk in fester Form handeln; denn Lösungen von Bleichkalk sind ja leicht zu erhalten, in welchen sich gar kein Aetzkalk befindet. Auch durch Behandeln des festen Bleichkalks mit wenig Wasser kann man Lösungen bereiten, in welchen auf zehn Moleküle der Bleichverbindung noch nicht ein Molekül Aetzkalk kommt.

Die Anschauung, dass der Aetzkalk des Chlorkalks sich im chemischen Zusammenhange mit der Bleichverbindung befindet, ist wohl dadurch entstanden, dass auch durch sorgfältigste Bereitung kein Chlorkalk dargestellt werden kann, der nicht erhebliche Mengen an Aetzkalk enthielt. Irgend welcher anderer Beweis hat niemals gebracht werden können. Diese Anschauung kann schon durch die, besonders in letzterer Zeit, gelungene Herstellung sehr hochgrädiger Chlorkalke als erschüttert angesehen werden, weil diese einen geringeren Gehalt an Aetzkalk haben, als die aufgestellten betreffenden Bleichkalkformeln erlauben.

Von Seiten der Chemiker, welche den Aetzkalk als nicht zur chemischen Verbindung des Bleichkalks gehörig betrachten, ist, wie leicht erklärlich, oft versucht, einen Grund dafür zu finden, dass die Chlorirung nicht bis zur vollen Sättigung des Kalks getrieben werden kann. Schon von Bolley ist die Ansicht ausgesprochen, und neuerdings von Göpner vertreten, dass das Chlorcalcium als Einhüllungsmittel diene und den Aetzkalk gegen den An-

griff des Chlors schütze. Richters und Junker sind gegen diese Ansicht aufgetreten und behaupten, der Grund, weswegen der Aetzkalk auch bei Ueberschuss von Chlor im Chlorkalk verbleibt, sei in der schon von Graham beobachteten Thatsache zu finden, dass Chlor und Kalkhydrat ohne Gegenwart von Wasser, nicht auf einander einwirken. Richters und Junker behaupten, die entstehende Bleichverbindung zöge alles Wasser an sich und schütze dadurch den Aetzkalk gegen den Angriff des Chlors. Hiernach wäre es leicht, einen Bleichkalk herzustellen, welcher gar keinen Aetzkalk mehr enthält. Man brauchte nur dem in der Chloraufnahme zum Stillstand gekommenen Bleichkalk ein feuchtes Chlor zu bieten; denn die Bleichverbindung wird ja doch im Wasseraufnehmen am Ende aufhören müssen. Durch solchen Versuch kann man sich leicht überzeugen, dass nicht der Wassermangel der Grund ist, dass freier Kalk im Bleichkalk sich behauptet.

Dass beim Vermengen von trockenem Chlorcalcium mit einem nur etwas feuchten Kalkhydrat ein Product erhalten werden kann, auf welches trockenes Chlor nicht einwirkt, wie das Richters und Junker gefunden haben, hat mit der Frage über die Existenz des Aetzkalks im Bleichkalk nichts zu thun.

Auf Grund der Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, welche im technischen Laboratorium des Carolinum zu Braunschweig ausgeführt wurden und noch fortgesetzt werden, bekenne ich mich in Betreff des Aetzkalks im Bleichkalk zu der Einhüllungstheorie, welche Bolley angedeutet und Göpner vertreten hat, nur mit der Modification, dass es nicht das Chlorcalcium allein ist, welches einhüllt, sondern dass auch die entstehende Bleichverbindung CaOCl_2 solche Einhüllung zu Wege bringt und den Aetzkalk schützt.

Die erwähnten Versuche bezwecken die Beantwortung der Frage, ob und unter welchen Verhältnissen pulverförmige Körper durch Gase gesättigt werden können, wenn deren Neigung, chemische Verbindungen zu bilden,

bedeutend ist. Diese Versuche haben bereits das Resultat ergeben, dass in den Fällen, wo das Volum der entstehenden Verbindung kleiner ist, als das des ursprünglich vorhandenen Körpers, sich eine solche Sättigung verhältnissmässig leicht erreichen lässt, obwohl gegen Ende der Reaction der Vorgang auch bei solchen Körpern ein äusserst langsamer wird. Ist die gebildete Verbindung voluminöser als die Substanz, so presst sie sich auf ihrer Oberfläche zusammen und hüllt die inneren Theile ein, wodurch sie vor weiterem Angriff geschützt sind und umgekehrt.

Auch bei dem Kalkhydrat findet durch Verbindung mit dem Chlor eine Vergrösserung des Molekularvolums statt, und ist deswegen anzunehmen, dass in der dadurch hervorgebrachten Einhüllung des Kalkhydrats, der Grund für die Existenz desselben im Chlorkalk gefunden werden muss.

Zur Lehre von den „katalytischen Wirkungen“;

von

G. Hüfner.

Erste Abtheilung.

I. Ueber die geschichtliche Entwicklung des Begriffs.

Der Begriff des Ausdrucks „katalytische Kraft“ erinnert in mancherlei Beziehung an den viel älteren Begriff des Wortes „Lebenskraft“.

Beide verdanken dem Zwecke einer raschen, dafür aber auch nur provisorischen Befriedigung des wissenschaftlichen Causalitätsbedürfnisses ihren Ursprung. Denn beide wurden unter Umständen erfunden, wo es nicht ohne Weiteres gelang, mit Hülfe der bekannten Kräfte eine gewisse beobachtete Folge physischer Erscheinungen zu erklären. Nur sollte die „Lebenskraft“ ein viel weiteres Gebiet solcher Erscheinungen, sie sollte womöglich sämt-

liche Erscheinungen des organischen Lebens beherrschen, während dagegen die „katalytische Kraft“ bekanntlich bloss zur Erklärung gewisser chemischer Wirkungen er-
sonnen ward ¹⁾.

Aber nicht bloss der Ursprung beider Begriffe ist der gleiche. Aus der Geschichte der Wissenschaft, und namentlich der Physiologie, lässt sich beweisen, dass sogar manche Erscheinungen, die durch die beiden Begriffe erklärt werden sollten, die gleichen sind.

Ich habe schon an einem andern Orte ²⁾ hierauf hingedeutet, wo ich in Kürze die Weise geschildert habe, wie der Begriff von einer „Lebenskraft“ entstanden, wie er sich entwickelt und verwandelt hat, wie er dann allmählich von der wachsenden chemischen und physiologischen Erkenntniss beschränkt und endlich sogar als vollständig unhaltbar erwiesen und verdrängt worden ist.

Auch einen Entwicklungs- und Auflösungsprozess ganz ähnlicher Art, nur in kleinerem Maassstabe, hat der Begriff der „katalytischen Kraft“ bereits durchleben müssen. Zwar ist man gegen ihn nie so gefissentlich, nie mit so scharfen Waffen der Logik, zu Felde gezogen, wie gegen den der „Lebenskraft“; ja die Existenz der „katalytischen Kraft“ hat wohl überhaupt niemals begeisterte Vertheidiger gefunden. Berzelius selbst, der Erfinder des Begriffs, drückt sich über die Existenzberechtigung desselben in folgenden vorsichtigen Worten ³⁾ aus: „Wenn ich sie eine neue Kraft nenne, ist es dabei keineswegs meine Meinung, sie für ein von den elektrochemischen Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären; im Gegentheil, ich kann nur vermuthen, dass sie eine eigene Art

¹⁾ Berzelius: „Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft“. Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften 15, 237—245.

²⁾ Ueber die Entwicklung des Begriffs Lebenskraft und seine Stellung zur heutigen Chemie. 1873. S. 14 ff.

³⁾ A. a. O. S. 243.

der Aeussierung von jenen sei. So lange uns indess ihr gegenseitiger Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, sie vorläufig noch als eine Kraft für sich zu betrachten, gleichwie es auch unsere Verhandlungen darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen Namen dafür haben.“

Der Umstand namentlich, dass man gern aus dem Kreise der chemischen Erscheinungen diejenigen unter der Bezeichnung von „katalytischen Wirkungen“ oder wohl auch von „Contactwirkungen“ zusammenwarf¹⁾, die sich nicht so einfach wie die meisten andern, nicht so nach einem gewissen gewohnten Schema erklären liessen, mag Schuld daran sein, dass längere Zeit hindurch wissenschaftliche Forscher dem ganzen Capitel viel lieber den Rücken wandten, anstatt ihm ein ernstliches Interesse zu widmen. Denn wenn wohl auch hier und da, in wenigen vereinzelt Fällen, eine Meinung geäussert ward, die ein wirkliches Interesse oder gar eine tiefere Einsicht in einen jener Vorgänge verrieth, so geschah dies doch immer nur sehr beiläufig²⁾, meist nur in Anmerkungen.

Solche Aeussierungen fielen dann bei Gelegenheit von Erörterungen oder von Untersuchungen, wo es sich um die Erklärung ganz anderer Phänomene handelte, als solcher, die gemeinhin als „Contactwirkungen“ gelten.

¹⁾ Siehe Mitscherlich's Aufsatz „Ueber die Aetherbildung“ in Pogg. Ann. 31, 273—282; vergl. ferner den Artikel „Katalyse“ im Handwörterbuche der Chemie, 1849, 4, 313; und endlich Berzelius' eigene Zusammenstellung, a. a. O.

²⁾ Vergl. J. R. Mayer, die organische Bewegung in ihrem Zusammenhänge mit dem Stoffwechsel, 1845, S. 80; ferner Bunsen, Gasometrische Methoden, S. 267; endlich Kekulé, Lehrb. der organ. Chemie, I, 149. — Mit ausgesprochener Absicht gingen allein Liebig und Schönbein an die Aufklärung derartiger Vorgänge. Man vergleiche die Artikel „Fäulniss“ und „Gährung“ im Handwörterbuche der Chemie, sowie die Abhandlung Schönbein's in Pogg. Ann. 100, 1 ff. — Bemerkenswerth ist auch, dass schon im selben Bande von Pogg. Ann. (31), in welchem Mitscherlich's Theorie der Aetherbildung („Contacttheorie“) veröffentlicht steht, Liebig die Fundamente der heute über diesen Gegenstand herrschenden Anschauung niedergelegt hat.

In der That bietet wohl auch der einzeln herausgenommene Fall in der Regel zu wenig Angriffspunkte für eine zum Zweck seiner Aufklärung unternommene Experimentaluntersuchung. Man denke z. B. an die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bei Berührung mit Platin, Silber oder Faserstoff. Und wiederum zeigten manche üblich gewordene Beispiele von sogenannter „katalytischer Wirkung“ nicht einmal eine eigentliche und wesentliche Analogie unter einander (man vergleiche z. B. die complicirte alkoholische Gährung mit der Döbereiner'schen Entdeckung, dass Platinschwamm das Vermögen besitzt, in die Luft ausströmendes Wasserstoffgas zu entzünden!); sodass es also gar nicht möglich war, durch eine vergleichende Betrachtung der einzelnen zu einem allgemeineren, Licht bringenden Gesichtspunkte zu gelangen.

Der Anstoss zu einer Aufklärung über dieses Kapitel konnte sonach nur zufällig und von aussen kommen, und die Aufklärung selbst nicht mit einem Male erscheinen, sondern nur nach und nach.

Einige der beliebten Beispiele, so dasjenige der Aetherbildung, das der alkoholischen Gährung, das der Aethylengasbildung, wurden allerdings auch bald, so wie es Liebig verkündigt hatte¹⁾, als auf eine weniger gezwungene oder überhaupt auf eine andere Weise zu erklären, das eine diesem, das andere einem andern Fache zugetheilt; und an der „katalytischen Kraft“ selbst, als einem besondern metaphysischen Wesen, hat sich der wissenschaftliche Auflösungsprocess bereits ruhig und in sanfter Weise vollzogen.

Nur ein gewisser Rest ist von der ursprünglichen Ansammlung „katalytischer Wirkungen“ als eine zusammengehörige Gruppe zurückgeblieben. Es sind Erscheinungen, die zwar zur ihrer Erklärung eben so wenig der Annahme einer besondern Kraft bedürfen, die aber allerdings sämmtlich etwas räthselhaft Auffallendes an sich tragen und für die man desshalb auch bis heute den

¹⁾ Chemische Briefe, 3. Brief, Wohlfeile Ausgabe, 1865, S. 41.

Namen der „katalytischen“ beibehalten hat. Es sind dieselben oder wenigstens Analoga von denen, welche Strecker ¹⁾ in seinem kurzen Artikel über Katalyse vorangestellt hat: „Die Wirkung des Platin's, wodurch ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigt wird; die rasche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, bewirkt durch die Gegenwart von Platin, Silber, Fibrin etc.“ und „die Zersetzung des Ammoniakgases durch glühendes metallisches Eisen“.

Die genannten Beispiele scheinen auch diejenigen zu sein, welche Berzelius hauptsächlich im Auge hatte, als er „katalytisch“ wirkende Körper als solche definirte, „die durch ihre blosse Gegenwart und nicht ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur blummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen“ ²⁾.

Sie zuerst haben seine Aufmerksamkeit gefesselt ³⁾ und in ihm die kühne Vermuthung erweckt, dass dasselbe Princip, welches sie selbst beherrscht, auch bei zahlreichen organisch-, resp. physiologisch-chemischen Vorgängen befolgt sein möchte. —

Trotz der allmählich erfolgten strengeren Begränzung und seiner Einschränkung auf ein engeres Gebiet chemischer Erscheinungen hat aber der viel gescholtene Begriff des „Katalytischen“ heutzutage doch eine allgemeinere, eine über die Gränze der bloss chemischen Erscheinungen weit hinausreichende Bedeutung erlangt. Diese Verallgemeinerung hängt mit der grossartigen Erweiterung zusammen, welche unsere naturwissenschaftliche Erkenntniss durch die Auffindung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie erfahren hat.

Man kann jetzt als „katalytischen Effect“ überhaupt jede Wirkung bezeichnen, deren Grösse nicht erklärt werden kann aus der kleinen Summe auf-

¹⁾ Handwörterbuch der Chemie, 1849. 4, 313.

²⁾ Jahresbericht 15, 243.

³⁾ Lärboken i organiska Kemien, 2, 924 (Stockholm 1828), (Deutsche Ausgabe, 3, 932).

gewandter Kraft, welche direct zu unserer Wahrnehmung gelangt.¹⁾

Da, was man in der Chemie gemeinhin Zersetzungen nennt, in der Regel keine reinen Zersetzungen sind, sondern vielmehr nur Umsetzungen, eine Umsetzung aber aus einer Zersetzung und wieder nachfolgender Synthese besteht, und da der uns zumeist in die Augen fallende Effect die Entstehung der neuen Producte ist, so leuchtet die Gültigkeit der gegebenen Definition auch für gewisse chemische Prozesse ohne Weiteres ein. Die Mithülfe der „katalytischen Kraft“ erstreckt sich lediglich auf die nothwendig vorausgehende Zersetzung; das Zustandebringen der nachfolgenden Synthese ist dagegen die Aufgabe anderer Kräfte; und insofern findet allerdings keine Proportionalität zwischen der verbrauchten „katalytischen Kraft“ und der Grösse der am Ende der Umsetzung hervortretenden Wirkung statt. Betrachtet man aber als „katalytischen Effect“ nur eine bestimmte, einer nachfolgenden Synthese vorausgehende, Zersetzung, so wäre dieselbe aufzufassen als die Wirkung einer Resultirenden aus mehreren Componenten, von denen bisher immer nur eine, die sogenannte „katalytische“, zufällig, aber ungenügend, beachtet ward, während alle übrigen unserer Wahrnehmung entgingen.

Jedenfalls besteht die Aufgabe der chemischen Forschung in Bezug auf die „Katalyse“ darin, dass man zu-

¹⁾ Vergl. J. R. Mayer, Mechanik der Wärme, 1867, S. 91. — „„Katalytisch“ heisst eine Kraft, sofern sie mit der gedachten Wirkung in keinerlei Grössenbeziehung steht. Eine Lawine stürzt in das Thal; der Windstoss oder der Flügelschlag eines Vogels ist die „katalytische Kraft“, welche zum Sturze das Signal giebt und die ausgebreitete Zerstörung bewirkt. — Das „Katalytische“ dieser Kraft bezieht sich zu allernächst auf die Logik oder das Causal-Gesetz, welches durch selbige paralytirt wird.“ — Man sieht, dass Mayer den Begriff sogleich in seinem allgemeinsten Sinne fasst. Nach ihm ist Katalyse der einfache Ausdruck für die Auslösung jeglicher Art von Spannkraften und umfasst die chemische Katalyse nur einen Theil solcher Auslösungserscheinungen.

nächst nach jenen andern Componenten suche, um alsdann den Werth der einzelnen und die Grösse ihres Einflusses zu bestimmen.

Nach der neueren Apschauung erklären sich alle „katalytischen Zersetzungen“ einfach aus dem Wirken der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft, also ohne jegliche Herbeiziehung besonderer abstossender, oder besonderer anziehender (electrischer?) Kräfte. Es bedarf nur der übrigens mit unsern gewöhnlichen mechanischen Vorstellungen durchaus übereinstimmenden Annahme, dass, wenn ein einzelnes Atom sich in chemisch wirksamer Nähe einer Anzahl anderer Atome befindet, mögen diese andern irgend welche Qualität besitzen, jenes einzelne von allen übrigen gleichzeitig, wenn auch vielleicht ungleich stark, angezogen werde, und dass es umgekehrt auch auf alle andern gleichzeitig anziehend wirke.

In der That hat schon Bunsen in seinen Gasometrischen Methoden¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass „die sogenannten katalytischen Zersetzungen auf denselben Gründen beruhen“, wie die Erscheinung, dass sich Knallgas in der Nähe von Sauerstoffmolekülen bei niedrigerer Temperatur entzündet, als in der Nähe von Kohlen säuremolekülen. Beiderlei Erscheinungen, meint er dort, seien durch die Annahme erklärlich, „dass die chemische Verwandtschaft die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an der chemischen Verbindung theilnehmen oder nicht.“

Einer ähnlichen Vorstellung begegnet man später bei Kekulé²⁾; sie findet sich ferner bei Naumann³⁾ und bei Lothar Meyer⁴⁾.

¹⁾ A. a. O. S. 267.

²⁾ Lehrb. d. Organ. Chemie 1861. 1, 142.

³⁾ Grundriss der Thermochemie 1869. S. 117 ff.

⁴⁾ Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik. 2. Aufl. S. 273 ff.

Der Unterschied zwischen dem früheren Begriffe von „katalytischer Wirkung“ und dem heutigen ist demnach klar. Während Berzelius selbst seine „katalytische Kraft“ einen Einfluss üben liess, der von dem der „gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschieden“ sein sollte, ist man neuerdings zu der Erkenntniss gelangt, dass „katalytische Wirkungen“ nicht minder Aeusserungen der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft wie die bekannteren chemischen Vorgänge sind. Berzelius bleibt jedenfalls das hohe Verdienst, zuerst die besondere Art solcher Vorgänge erkannt und auf sie die Aufmerksamkeit der Forscher gelenkt zu haben. Denn er zuerst hat, wie W. Weber¹⁾ hervorhebt, „die Abhängigkeit der unmittelbaren Wechselwirkung zweier Körper von der Gegenwart eines dritten vermuthet und die daraus resultirenden Kräfte mit dem Namen der katalytischen bezeichnet.“

Der Anstoss zu der jetzigen klareren Einsicht in die in Rede stehenden Vorgänge rührt dagegen von Bunsen her. Er liegt in der zuerst von Bunsen hervorgehobenen Wesenseinheit von „katalytischer Wirkung“ und sogenannter „Massenwirkung“. Ein lehrreiches Beispiel von solcher „Massenwirkung“ ist der von ihm beobachtete Einfluss überschüssig vorhandener Sauerstoffmoleküle auf die Entzündungstemperatur des Knallgases; das bekannteste von „katalytischer Wirkung“ bleibt die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bei Berührung mit Platinmohr.

Beide Beispiele lassen zugleich erkennen, dass der Name „katalytische Wirkung“ den allgemeinen Begriff jener Wirkungen ausdrückt, unabhängig von der Art der mitwirkenden, aber nicht selbst an der chemischen Umsetzung theilnehmenden Moleküle; dass dagegen der Ausdruck „Massenwirkung“ nur eine specielle Art derselben bezeichnet, insofern damit die Beihülfe nur solcher Mole-

¹⁾ W. Weber, Elektrodynamische Massbestimmungen, Abhandl. d. K. S. Gesellsch. d. Wissensch. 1846, S. 376.

küle gemeint ist, welche von gleicher Art wie eins der sich zersetzenden Moleküle sind. Der „Massenwirkung“ steht dann als zweite Art der „katalytischen Wirkung“ eine solche im engeren Sinne oder, wie man sie nennen könnte, „katalytische Wirkung κατ' ἐξοχήν“, entgegen. Bei ihr kommt es wesentlich darauf an, dass die mithelfenden Moleküle in ihrer Qualität gerade verschieden von dem oder von den sich zersetzenden sind.

Der Begriff beider Arten schliesst übrigens in gleicher Weise die Vorstellung ein, dass eine solche Wirkung sich in's Unbegrenzte oft wiederholen könne, ohne dass der Körper, das Atom oder das Molekül, von dem sie ausgeht, in irgend einer Beziehung eine dauernde Veränderung erleidet. So könnte man am Ende sagen, „katalytisch“ wirke bei chemischen Processen überhaupt jede Substanz, die uneigennützig „mit ziehen hilft“.

„Katalytische Wirkungen“, — „Massenwirkung“ ebenso wie solche κατ' ἐξοχήν —, kommen so vielfach in der Natur vor, finden aber namentlich im Stoffwechsel der lebendigen Organismen in so ausgedehntem Masse und eine so durchgreifende Anwendung¹⁾, ja auf dem Kunstgriffe ihrer An-

¹⁾ In die Kategorie der „Massenwirkung“ gehören vielleicht vor Allem zahlreiche Oxydationen, die im thierischen Organismus bei niedriger Temperatur verlaufen.

Ueber die wahrscheinliche Ausdehnung des Gebrauchs, der im organischen Stoffwechsel vom Principe der „katalytischen Wirkung“ gemacht wird, siehe die Aeusserung von Berzelius: „Wir bekommen im Gegentheile gegründeten Anlass zu vermuthen, dass in den lebenden Pflanzen und Thieren tausende von katalytischen Processen zwischen den Geweben und Flüssigkeiten vor sich gehen, und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Materiale, dem Pflanzensaft oder dem Blute, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden.“ (Jahresber. 15, 245). — Vergl. hiermit auch die Bemerkung von C. Ludwig; „Es dürfte leicht dahin kommen, dass die physiologische Chemie ein Theil der katalytischen würde.“ (Lehrb. d. Physiol. 2. Aufl. 1, 50.)

wendung beruht wahrscheinlich so sehr das geheimnissvoll Frappante in den pflanzen- und thier-chemischen Vorgängen, dass es sich wohl verlohnen dürfte, unsere Vorstellungen von ihrer Mechanik immer klarer und entschiedener herauszubilden.

Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure;

von

Eduard Linnemann.¹⁾

Zweite Abtheilung.

Ueber die bei mittlerer Temperatur in saurer Lösung stattfindende vollständige Hydrogenisation der Acrylsäure zu Propionsäure.

Um das Verhalten der Acrylsäure gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff bei mittlerer Temperatur zu untersuchen, wurden 5 Grm. des in der ersten Abtheilung dieser Untersuchung beschriebenen acrylsauren Natrons durch 25 Stunden mit Zink und Schwefelsäure behandelt, derart, dass während dieser Zeit durch allmähliches Nachgiessen verdünnter Schwefelsäure eine stete, aber schwache Gasentwicklung unterhalten wurde.

Nimmt man diese Operation in einer geräumigen Woult'schen Flasche vor, welche gänzlich mit granulirtem Zinke angefüllt ist, so bleibt die saure Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Operation in allen ihren Theilen gleichmässig mit Zink in Berührung. Wählt man ferner die zu der anfangs sehr concentrirten Lösung von acrylsaurem Natron hinzuzugebende Schwefelsäure nicht stärker als im Verhältnisse von 1 Theil Säure auf 10 Theile

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten d. k. Akad. der Wissenschaften zu Wien (1874 Februarheft) vom Verf. mitgetheilt. — Erste Abtheilung steht 8, 337. (d. Red.)

Wasser, und giesst auf einmal immer nur eine kleine Menge davon zu, so findet während dem ganzen Verlaufe der Operation keine bemerkbare Erhöhung der Temperatur statt. Diese betrug im Durchschnitte $+ 15^{\circ}$.

Nach der ersten 25stündigen Behandlung mit Schwefelsäure und Zink, wurde die flüchtige Säure, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, so vollständig wie nur erreichbar aus der Zinkvitriollösung abdestillirt, das saure Destillat mit Soda neutralisirt, die Natronlösung bis auf ein sehr kleines Volum eingedampft und die ganze Operation nochmals durch die Dauer von 25 Stunden wiederholt.

Die in Untersuchung gezogene Acrylsäure war somit durch 50 Stunden bei $+ 15^{\circ}$ mit Zink und Schwefelsäure behandelt worden.

Die nach der Behandlung vorhandene flüchtige Säure wurde nun nochmals so vollständig wie erreichbar abdestillirt, die sehr voluminösen wässrigen Destillate mit Soda neutralisirt und zur Trockne gebracht.

Schon eine kurze Voruntersuchung ergab, dass das erhaltene Natronsalz kein acrylsaures Natron mehr war, sondern propionsaures Natron.

Um das Reactionsproduct rein zu erhalten, wurde das auf dem Wasserbade getrocknete Natronsalz mit einer kleinen Menge absoluten 99procentigen Alkohols ausgekocht. Beim Abkühlen der kochend filtrirten Lösung krystallisirte reichlich propionsaures Natron in den so charakteristischen mikroskopischen Formen aus. Die vom Salze abgetropfte alkoholische Mutterlauge wurde stets von Neuem zum Auskochen des rohen Salzes verwendet, und diese Operation so lange fortgesetzt, bis beim Erkalten kein Krystallisiren mehr stattfand. Als in Alkohol unlöslich blieb nur eine geringe Menge schwefelsauren und kohlensauren Natrons. Es liess sich in diesem Rückstande selbst mittelst der so empfindlichen Jodwasserstoffsäure keine Acrylsäure nachweisen.

Da das acrylsaure Natron beim Abkühlen seiner kochend bereiteten Lösung in absolutem Alkohol nicht krystallisirt, so hätte das etwa noch vorhandene unver-

änderte acrylsaure Natron nur in der alkoholischen Mutterlauge des propionsauren Natrons vorhanden sein können. Um die etwaige Gegenwart desselben in dieser nachzuweisen, wurde dieselbe aus einem Kölbchen bis auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volums abdestillirt. Dabei schied sich kein Salz aus, was beim Vorhandensein grösserer Mengen von acrylsaurem Natron unbedingt hätte der Fall sein müssen; wohl aber krystallisirte aus der so eingeengten Mutterlauge beim Abkühlen wieder reichlich propionsaures Natron. Beim Wiederholen der Operation traten dieselben Erscheinungen ein, und nur die allerletzten Mutterlaugen, etwa 15 Cc. betragend, enthielten eine Spur von unverändertem acrylsaurem Natron, gerade hinreichend, um mit dem so empfindlichen Reagens, der Jodwasserstoffsäure, eben noch deutlich in Form von Jodpropionsäure nachgewiesen werden zu können.

Die Acrylsäure war also unter den beschriebenen Umständen bis auf eine verschwindend kleine Menge in Propionsäure übergegangen.

Zur Erlangung der nöthigen analytischen Belege wurde das aus Alkohol krystallisirt erhaltene propionsaure Natron zunächst über Schwefelsäure getrocknet und dann vorsichtig geschmolzen. Von diesem, beim Lösen schwach alkalisch reagirenden Salze wurde eine Natronbestimmung ausgeführt, und durch eine Verbrennung mit Bleichromat der Wasserstoffgehalt festgestellt. Ein Theil des Natronsalzes wurde hierauf in Silbersalz übergeführt und das zweimal umkrystallisirte Silbersalz zu einer Silberbestimmung verwendet.

0,2850 Grm. Natronsalz gaben 0,2120 Grm. über dem Gebläse geschmolzenes Na_2SO_4 .

0,3585 Grm. Natronsalz gaben bei Verbrennung 0,1700 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_2$		
Na	23,95	24,09
H	5,20	5,27

0,2518 Grm. Silbersalz hinterliessen ohne zu verpuffen: 0,1493 Grm Ag entsprechend 59,26 p. C. Ag. Propionsaures Silber verlangt 59,66 p. C. Ag.

Die aus den ursprünglichen 5 Grm. acrylsauren Natriums erhaltene Gesamtmenge geschmolzenes propionsaures Natron betrug 1,3 Grm. Diese Ausbeute darf in Anbetracht der Schwierigkeit, flüchtige Fettsäuren aus so verdünnten wässrigen Lösungen ohne Verlust abzuscheiden, ferner mit Rücksicht darauf, dass die flüchtige Säure durch das fortwährend entweichende Wasserstoffgas nicht unbeträchtlich verflüchtigt werden muss, als eine immerhin lohnende bezeichnet werden.

Das Ergebniss dieser Untersuchung ist demnach

„Dass die Acrylsäure selbst bei mittlerer Lufttemperatur auch den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff aufnimmt, und somit durch alle bekannten gewöhnlichen Hydrogenisationsmittel in Propionsäure übergeführt wird.“

Das Endresultat der Untersuchung von Caspary und Tollens: „Mit Zink und Schwefelsäure geht die Acrylsäure nicht in Propionsäure über“, ist demnach ein Ausspruch, der geradezu das Gegentheil des thatsächlich Wahren behauptet.

Dritte Abtheilung.

I. Verhalten des Allylkohols gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Allylkohol war nach den Tollens'schen Angaben aus Glycerin und Oxalsäure bereitet. Möglichst mit Pottasche entwässert, destillirte er vollkommen zwischen 88—98°.

Ich habe zunächst 20 Grm. dieses Alkohols durch 20 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Schwefelsäure und granulirtem Zink behandelt. Nach je fünfständiger Einwirkung wurde abdestillirt, und das Destillat von Neuem der Behandlung unterworfen.

Als zuletzt der vorhandene Alkohol auf das Sorgfältigste durch Destillation, Sättigen des Destillates mit Pottasche, neuerliche Destillation etc. abgeschieden wurde, ergab sich, dass bei weitem die grösste Menge Alkohols durch das entwichene Wasserstoffgas verflüchtigt worden; denn die Menge des wiedergewonnenen Alkohols betrug nur etwa 1 Grm.

Der so erhaltene Alkohol unterschied sich im Geruche durch Nichts vom ursprünglichen Allylalkohol, ja er gab auch beim Behandeln mit Chromsäure den so charakteristischen Acroleingeruch.

Als ich aber den Alkohol vollständig mit Chromsäure oxydirte, erhielt ich ausser etwas Ameisensäure eine flüchtige Fettsäure, deren Subersalz den Silbergehalt des propionsauren Silbers zeigte.

Da bei der Oxydation des Allylalkohols durch Chromsäure nach den Angaben von Tollens weder Acrylsäure, noch, ausser Ameisensäure, eine andere Fettsäure erhalten wird, so musste der von mir oxydirte, zuvor mit Wasserstoff behandelte Allylalkohol „normalen Propylalkohol“ enthalten haben, dessen Gegenwart in erster Linie als die Ursache der stattgefundenen Propionsäurebildung anzusehen war.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass nach der Oxydation das Destillat in seinen ersten Antheilen etwas nach Acrolein roch, und deshalb nochmals bis zum Verschwinden des Acroleingeruches mit Chromsäure behandelt wurde. Das saure Destillat enthielt nun ausser Propionsäure noch Ameisensäure, die durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Silberoxyd möglichst zerstört wurde. Durch möglichst vollständiges Auskrystallisirenlassen wurden 0,45 Grm. Silbersalz erhalten, welches übrigens nach dem Aussehen und nach dem Verhalten bei wiederholtem Kochen mit Wasser, wobei eine schwache Reduction bemerklich war, noch etwas ameisensaures Salz enthalten haben möchte.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hinterliess beim Glühen, wobei es sich ohne zu verpuffen zersetzte, den Silbergehalt des propionsauren Silbers, welches 59,66 p. C. Ag verlangt.

1. 0,1810 Grm. gaben: 0,1085 Grm. Ag = 59,94 p. C.
 2. 0,1315 „ „ 0,0790 „ „ = 60,07 „

Sieht man die erhaltenen 0,45 Grm. propionsaures Silber als Aequivalent des im oxydirten Alkohol vorhandenen gewesenen normalen Propylalkohols an, so hatte der mit Wasserstoff behandelte Allylalkohol 15 p. C. normalen Propylalkohols enthalten. Dieser Procentsatz muss als ein Minimum genommen werden, da das in der Mutterlauge verbliebene Salz bei dieser Rechnung vernachlässigt wurde.

Nach diesen Resultaten hielt ich es für geboten, zunächst einmal den für diese Untersuchung dienenden ursprünglichen Allylalkohol für sich zu oxydiren, um festzustellen, ob dieser nicht an und für sich schon bei Oxydation Propionsäure liefert.

Bei diesem Versuche konnte ich mich nun zunächst überzeugen, dass die von Tollens angewandte Menge Kaliumbichromat nicht ausreicht, den Allylalkohol vollständig zu oxydiren.

Als ich 20 Grm. Allylalkohol, 80 Grm. englische Schwefelsäure, $1\frac{1}{3}$ Liter Wasser und 60 Grm. saures chromsaurer Kali auf einander einwirken liess, enthielt das Destillat Acrolein und Allylalkohol. Es musste das Destillat wiederholt mit Chromsäure destillirt werden, bis diese Erscheinung nicht mehr eintrat. Das saure Destillat enthielt nun keinen neutralen flüchtigen Körper, auch kein Aceton, auf welches ich sorgfältig gesucht habe. Das saure Destillat wurde nun anhaltend mit einem Ueberschuss an Silberoxyd gekocht, wobei in Folge der Anwesenheit von Ameisensäure starke Reduction eintrat. Die Silberlösung wurde nach dem Eindampfen bis zur Trockne und Wiederaufnahme mit Wasser mit Soda gefällt, die Natronsalzlösung zur Trockne gebracht und mit kochendem absolutem Alkohol aufgenommen, wobei beim Erkalten Krystallisation stattfand. Aus dem gesammten in

absolutem Alkohol löslichen Natronsalze wurde ein Silbersalz dargestellt, dessen Menge 0,32 Grm. betrug, und welches nach zweimaligem Umkrystallisiren beim Glühen, ohne zu verpuffen, einen dem Silbergehalt des propionsauren Silbers, d. i. 59,66 p. C. Ag entsprechenden Rückstand liess.

1. 0,1285 Grm. gaben: 0,0770 Grm. Ag = 59,92 p. C.

2. 0,1495 „ „ 0,0895 „ „ = 59,86 „

Aus diesem Oxydationsversuche mit dem ursprünglichen Allylalkohol folgt somit, dass dieser gleichfalls etwas normalen Propylalkohol enthielt, dessen Menge nach der Quantität gefundenen propionsauren Silbers sich auf 0,6 p. C. berechnet.

Die Existenz von normalem Propylalkohol im ursprünglichen Allylalkohol lässt sich dadurch erklären, dass der rohe Allylalkohol zum Zwecke der Entseifung längere Zeit im Wasserbade mit Kali behandelt und dann über dasselbe abdestillirt worden. Damals, als diese Operation vorgenommen wurde, war das Verhalten des Allylalkohols gegen Kali noch nicht durch Tollens bekannt gemacht, und ich hatte keine Ursache, zu fürchten, den Allylalkohol durch diese Operation zu verunreinigen.

Fasst man nun die Resultate der zwei vorstehenden Versuche zusammen, so ergibt sich nach dem Resultate der Oxydation, dass:

1. 20 Grm. des ursprünglichen Allylalkohols 0,106 Grm. normalen Propylalkohol enthielten oder 0,5 p. C.
2. Dass 20 Grm. des 20 Stunden mit nascirendem Wasserstoff behandelten Allylalkohols 1 Grm. eines Alkohols lieferten, der 0,15 Grm. oder 15 p. C. normalen Propylalkohols enthielt.

Daraus folgt aber zur Gewissheit, selbst wenn man die gezwungene Annahme macht, sämtlicher im ursprünglichen Allylalkohol vorhanden gewesene Propylalkohol hätte sich im Fall 2) beim Behandeln mit Wasserstoff in dem restirenden 1 Grm. Alkohol concentrirt: „dass nach dem Behandeln mit Wasserstoff mehr normaler Propylalkohol vorhanden war, als vor der Behandlung.“

Das Resultat dieser Versuche machte es zum Mindesten im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der Allylalkohol beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Wasserstoff aufnehme und in normalen Propylalkohol übergehe; so dass ich mir nun zunächst die Aufgabe stellen musste, einen Allylalkohol zu bereiten, der frei von Propylalkohol war, um mit diesem die Versuche zu wiederholen und zu erweitern.

Zu dem Zwecke suchte ich den mir zu Gebote stehenden Allylalkohol zunächst mit Brom zu verbinden; dieses Bromid durch Waschen mit Wasser vollständig von Propylalkohol zu befreien, und das so gereinigte Bromid durch Entbromung in reinen Allylalkohol überzuführen.

II. Reinigung des Allylalkohols mittelst des Allylalkoholbromids.

Zur Darstellung des Bromides habe ich 20 Gramm Allylalkohol in 150 Cc. Wasser gelöst und langsam Brom bis zur bleibenden Färbung, d. i. circa 50 Grm. hinzutropfen lassen. Das Brom verschwindet ohne Zischen, jedoch muss von aussen gekühlt werden, um eine Erhitzung zu vermeiden.

Es schied sich nur wenig Oel ab, statt der berechneten 70 Grm. nur 15 Grm. Entfernt man jedoch das ausgefallene Oel mittelst Scheidetrichter, fügt der wässrigen Lösung abermals 20 Grm. Allylalkohol und 50 Grm. Brom zu, so fallen bei dieser zweiten Operation bereits 50 Grm. Oel aus. Wird das Oel abermals entfernt und die Operation wiederholt, so steigert sich die Menge ausfallenden Oeles mit jeder Operation noch um etwas. Ich habe es jedoch nicht für zweckmässig gehalten, auf diese Weise mehr als 100 Grm. Allylalkohol und 250 Grm. Brom in 150 Cc. Wasser einzutragen.

Das auf diese Weise aus 100 Grm. Allylalkohol direct durch Ausfallen erhaltene Oel betrug 240 Grm., statt der anzuhoffenden 350 Grm. Ein beträchtlicher Theil der gebildeten Verbindung musste demnach noch in Lösung ge-

blichen sein, und es konnten aus der wässerigen Lösung in der That durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben noch 85 Grm. Oel erhalten werden, so dass gegen die Berechnung nur noch ein Ausfall von 25 Grm. bemerkt werden konnte.

Ich muss jedoch hier ausdrücklich hervorheben, dass ich zu den nachfolgenden Versuchen jenen durch Aether ausgezogenen Theil des Bromids nicht verwendet habe, sondern nur solches Bromid, welches direct aus der wässerigen Lösung ausgefallen war.

Dieses suchte ich nun durch fortgesetztes Schütteln und Waschen mit stets erneuerten kleinen Mengen Wassers zu reinigen; indem ich mir das Ziel setzte, das Waschen so lange fortzusetzen, bis sich ein constanter Löslichkeitsfactor des ungelösten Oeles ergab. Ich war also genöthigt, die Volumabnahme des zu waschenden Oeles, sowie das Volum des Waschwassers bei jeder einzelnen Waschung genau festzustellen.

Dabei ergab sich nun das interessante Resultat, dass das ausgefallene Allylalkoholbromid aus einem sehr leicht löslichen und aus einem ziemlich schwer löslichen Antheile zusammengesetzt war.

Das schwer lösliche Bromid zeigte übereinstimmend bei mehreren getrennt vorgenommenen Bestimmungen nach völliger Entfernung der leichter löslichen Antheile ein Löslichkeitsverhältniss von 1:34, so, dass also dieses Bromid des Allylalkohols bei + 15° circa 34 Volumtheile Wasser zu seiner Lösung erfordert.

Der leichter lösliche Antheil des Bromides erforderte dagegen nur 3—4 Theile Wasser zu seiner Lösung.

Bemerkt muss noch werden, dass der mit Aether ausgezogene Theil des rohen Bromids nach völliger Entfernung aller unter 100° siedenden Antheile sich beim Waschen mit Wasser ganz gleich verhielt. Auch dieses Oel zerfiel beim Waschen in einen schwer löslichen etwa 34 Theile Wasser erfordernden Antheil und in einen sehr löslichen Antheil. Ich habe schon hervorgehoben, dass

ich das mit Aether ausgezogene Bromid geflüssentlich bei den nachfolgenden Versuchen nicht gebraucht habe.

Indem ich auf die Details des Waschprocesses einzugehen auf eine spätere Gelegenheit verschiebe, will ich nur bemerken, dass es noch nicht gelungen ist, den löslicheren Antheil des Bromids rein zu erhalten, es somit noch nicht möglich ist, zu entscheiden, ob die nächstliegende Vermuthung: das rohe Allylkoholbromid sei eine Mischung zweier isomerer Körper, ihre Berechtigung hat oder nicht.

Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Art der Reinigung ein beträchtlicher Theil des Allylkoholbromids unbenutzt bleiben musste, da nur auf jenen Theil reflectirt werden konnte, dessen Löslichkeitsverhältniss in Wasser bei fortgesetztem Waschen im Verhältnisse von 1:34 constant geworden war. So erhielt ich auf 100 Grm. Allylkohol 240 Grm. direct ausgefallenes und nur 154 Grm. gewaschenes Bromid.

Aber von diesem Allylkoholbromid durfte wohl auch angenommen werden, dass es keine Spur mehr von dem im ursprünglichen, rohen Allylkohol vorhandenen Propylalkohol enthalte.

Indem ich die nähere Beschreibung des reinen Allylkoholbromid auf später verschiebe, wende ich mich nun zunächst zur Entbromung desselben.

Die von Tollens vorgeschlagene Methode der Entbromung durch Natriumamalgam oder durch Schwefelsäure und Zink konnte ich selbstverständlich nicht brauchen, da ich jede Wirkung von nascirendem Wasserstoffe ausschliessen musste. Ich versuchte deshalb, ob nicht angeätztes, aber von jeder Spur von Säure befreites Zink die Entbromung bewirken könne. Dieses gelang vortrefflich. Das Bromid wirkt bei Gegenwart von Wasser so heftig auf angeätztes Zink, dass man die stürmische Reaction mässigen muss. Ich nahm nicht mehr als 10 Cc. Bromid und 20 Cc. Wasser auf einmal in Arbeit. Nachdem die Reaction vorüber, wird kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, dann über das Zink abdestillirt, die

wässrige Lösung nach dem Sättigen mit Pottasche nochmals destillirt und der gewonnene Allylalkohol möglichst mit Pottasche entwässert. Der erhaltene Allylalkohol destillirte gänzlich zwischen 90--98°. Die Ausbeute war fast der berechneten Menge gleich, 100 Grm. Bromid lieferten 25 Grm. Allylalkohol.

Bevor ich den so gereinigten Allylalkohol zu weiteren Versuchen verwendete, unterwarf ich zunächst eine Probe davon der Oxydation mit Chromsäure.

10 Grm. Allylalkohol, 60 Grm. saures chromsaures Kali, 700 Grm. Wasser und 86 Grm. englische Schwefelsäure wurden 24 Stunden am Rückflusskühler sich selbst überlassen, und dann abdestillirt. Wenn der Retortenrückstand zu concentrirt wird, setzt man frisches Wasser zu und destillirt von Neuem, bis im Ganzen 850 Cc. Destillat erhalten sind. Da das Destillat schwach nach Acrolein roch, wurde ein Drittel abdestillirt und nochmals mit Chromsäure bis zum Verschwinden des Acroleingeruchs behandelt. Das so erhaltene saure Destillat wurde mit dem ersten vereinigt, zur Zerstörung der Ameisensäure anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd gekocht. Das Filtrat enthielt noch Silber, und somit war also auch bei Oxydation des gereinigten Alkohols ausser Ameisensäure noch eine andere flüchtige Säure erhalten worden.

Das Silbersalz wurde nun in Natronsalz umgewandelt, dieses zur Trockne gebracht, und der bleibende geringe Rückstand einem successiven Auskochen mit absolutem Alkohol unterworfen.

Der erste kochend filtrirte Auszug, 5 Cc. betragend, krystallisirte beim Erkalten, der nächstfolgende Auszug mit 5 Cc. nur schwach, die späteren Auszüge nicht mehr.

Das erhaltene krystallisirte Natronsalz, zu wenig, um seine Natur analytisch festzustellen, erwies sich doch nach allem anderen, vor allem in seiner Krystallform, als propionsaures Natron. Da ausserdem die Natronsalze jener flüchtigen Säuren, welche denkbarerweise bei der Oxydation des Allylalkohols etwa entstehen konnten, wie Acrylsäure und Ameisensäure, aus kochend bereiteten Lö-

sungen in absolutem Alkohol beim Abkühlen nicht krystallisiren, so kann kaum ein Zweifel obwalten; dass das erhaltene Salz propionsaures Natron war, dessen Menge aus dem Löslichkeitsverhältniss desselben sich annähernd auf 0,266 Grm. berechnet, wenn angenommen wird, es sei so viel vorhanden gewesen, um mit 10 Cc. kochendem absolutem Alkohol eine gesättigte Lösung zu bilden.

Nimmt man diese 0,266 Grm. propionsaures Natron als Aequivalent für im oxydirten Allylalkohol vorhanden gewesenen normalen Propylalkohol an, so enthielten die 10 Grm. Allylalkohol 0,166 Grm. Propylalkohol.

Der gereinigte, aus Allylalkoholbromid dargestellte Allylalkohol enthielt somit 1,6 p. C. normalen Propylalkohol.

Dass dieser Propylalkohol noch aus dem ursprünglichen rohen, Allylalkohol herrühre, und somit im gewaschenen reinen Allylalkoholbromid vorhanden gewesen sein könne, ist schlechterdings nicht denkbar; er kann nur bei der Entbromung des Bromids entstanden sein.

Die Fähigkeit des Allylalkohols, Wasserstoff aufzunehmen, ist in dem nachfolgenden bewiesen; das Stattfinden einer Wasserstoffentbindung bei der Entbromung von Allylalkoholbromid durch Zink und Wasser aber wird illustriert durch reichliche Bildung von Zinkoxybromid. So wird denn das gefundene Resultat vollständig erklärlich und verständlich.

Es gelang mir also nicht, auf dem eingeschlagenen Wege einen völlig reinen Allylalkohol zu bereiten. Man wird sich aber in dem Nachfolgenden überzeugen, dass es mir gelang, mit Hilfe dieses Allylalkohols, der einen geringen und zudem bekannten Gehalt an normalem Propylalkohol besass, die Frage, ob sich der Allylalkohol mit Wasserstoff verbinden könne oder nicht, auf das Bestimmteste zu entscheiden.

III. Verhalten des gereinigten Allylkohols gegen Schwefelsäure und Zink bei der Temperatur des kochenden Wasserbades.

10 Grm. aus reinem Allylkoholbromid dargestellter, zwischen 90° und 98° siedender Allylkohol wurden in 40 Cc. Wasser gelöst, 5 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Die Schwefelsäure war mit 6 Theilen Wasser verdünnt und wurde nur in kleinen Antheilen zugegossen, derart, dass eine stete und langsame Gasentwicklung unterhalten wurde. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, aufs Sorgfältigste mit Pottasche abgeschieden und mit Pottasche getrocknet.

Der erhaltene Alkohol, 7,5 Grm., destillirte gänzlich zwischen 89—97° und zeigte noch den charakteristischen Geruch des Allylkohols.

Nach den früher gemachten Erfahrungen wurde bei der Oxydation dieses Alkohols die Menge des Kaliumbichromats gleich vom Anfang vermehrt. Man nahm auf die erwähnten 7,5 Grm. Alkohol 40 Grm. saures chromsaures Kali, 60 Grm. englische Schwefelsäure und im Ganzen 700 Cc. Wasser:

Die Menge des diesmal verwendeten Kaliumbichromats hatte jedoch immer noch nicht zur völligen Oxydation ausgereicht. Der Zufall, welcher diesen glücklichen Umstand veranlasst, gab damit den unumstösslichen Beweis für die Präexistenz des normalen Propylalkohols im hydrogenisirten Allylkohol; denn das auch diesmal wieder stark sauer reagirende Destillat, im Ganzen circa 800 Cc. zeigte, zumal in seinen ersten Antheilen, „den ganz reinen Aldehydgeruch“ in intensiver Weise.

Damit ist aber der Beweis geliefert, dass die bei Oxydation des hydrogenisirten Allylkohols auftretende Propionsäure nicht etwa ein normales Oxydationsproduct des Allylkohols ist, sondern wirklich von normalem Propylalkohol herrührt.

Ferner ergibt sich, dass in einer Mischung von Allylalkohol und normalem Propylalkohol der Allylalkohol und sein erstes Oxydationsproduct, das Acrolein, zuerst von der Chromsäure oxydirt werden, und dann erst der Propylalkohol.

Um nun im vorliegenden Falle die Oxydation zu vollenden, wurden von dem gesammten sauren Destillate 250 Grm. abdestillirt, und neuerdings durch einen Ueberschuss an saurem chromsaurem Kali oxydirt. Das so erhaltene saure Destillat, welches keine Spur leichtflüchtiger neutraler Körper enthielt, weder Aceton noch unveränderten Alkohol, wurde, mit dem früheren vereint, zunächst mit überschüssigem Silberoxyd zur Trockene gebracht, um die vorhandene Ameisensäure zu zerstören, das erhaltene lösliche Silbersalz mit Soda in Natronsalz verwandelt und im trocknen Zustande zuletzt einer successiven Extraction mit kochendem 99 procentigem Alkohol unterworfen.

Die zu einer jedesmaligen Extraction benützte Menge Alkohol betrug circa 10 Cc. Bei den ersten fünf Operationen krystallisirte nach dem Erkalten noch propionsaures Natron aus, bei den folgenden nicht mehr. Als die Gesammtmenge des Alkohols, aus welchem propionsaures Natron auskrystallisirt war, nach dem Erkalten nochmals gemessen wurde, betrug sie gerade 50 Cc.

Die Menge des krystallisirt zu erhaltenden propionsauren Natrons konnte auch hier durch theilweises Abdestilliren der alkoholischen Mutterlaugen, wie dies früher beschrieben, noch etwas vermehrt werden.

Sowohl aus dem krystallisirt erhaltenen propionsauren Natron, als auch aus dem Natronsalze der letzten alkoholischen Mutterlaugen, wurden Silbersalze bereitet, und zwar durch Ausfällen der concentrirten Lösungen mit salpetersaurem Silber, Abpressen und Umkrystallisiren des Ausgefallenen. Salz a_1 aus dem krystallisirten propionsauren Natron erhalten, war zweimal, Salz b_2 aus der Mutterlauge, nur einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze hinterließen beim Glühen, ohne zu verpuffen, einen Silbergehalt, der mit dem für das propionsaure Silber berechneten von 59,66 p. C. hinreichend übereinstimmt.

Salz a.	1.	0,1060	Grm.	gaben	0,0630	Grm.	Ag =	59,48	p. C.
	2.	0,2080	"	"	0,1215	"	"	=	59,85 "
Salz b.		0,1275	"	"	0,0780	"	"	=	61,18 "

und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, wobei schwache Reduction eintrat:

0,0965 Grm. gaben 0,0580 Grm. Ag = 60,10 p. C.

Da sich die zweite Analyse des Salzes b bereits merklich dem Silbergehalte des propionsauren Silbers nähert, so beweist dies, dass auch selbst die letzten alkoholischen Mutterlaugen im Wesentlichen propionsaures Natron enthielten.

Die Gesamtmenge des im vorliegenden Falle bei der Oxydation des hydrogenisirten Allylalkohols erhaltenen propionsauren Natrons berechnet sich nach dem Löslichkeitsverhältnisse desselben, wenn man annimmt, es sei so viel desselben vorhanden gewesen, um mit 50 Cc. kochendem absolutem Alkohole eine gesättigte Lösung zu bilden, zu 1,33 Grm.

Diese 1,33 Grm. propionsaures Natron entsprechen 0,83 Grm. normalem Propylalkohol, welche in 7,5 Grm. des durch fünf Stunden bei erhöhter Temperatur mit Zink und Schwefelsäure behandelten Allylalkohols vorhanden waren.

Da der Propylalkoholgehalt des zu den vorliegenden Versuchen verwendeten Allylalkohols nur 1,6 p. C. betrug, nach der fünfständigen Behandlung mit Schwefelsäure und Zink bei erhöhter Temperatur aber 110 p. C., also siebenmal so viel, so unterliegt es keinem Zweifel, dass:

„Der Allylalkohol in erhöhter Temperatur beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zink Wasserstoff aufnimmt und in normalen Propylalkohol übergeht.“

IV. Umwandlung des Allylkohols in normalen Propylalkohol durch Schwefelsäure und Zink, bei mittlerer Lufttemperatur.

Es wurden 15 Grm. des vorerwähnten gereinigten, aus reinem Allylkoholbromid dargestellten Allylkohols bei gewöhnlicher mittlerer Lufttemperatur: $+ 12^{\circ}$ bis $+ 15^{\circ}$, mit Schwefelsäure und Zink, 25 Stunden hindurch, ganz in der Weise, wie bei der Acrylsäure beschrieben, behandelt. Die hinreichende Grösse der Woulf'schen Flasche gestattete, die 25stündige Einwirkungsperiode zu beenden, ohne den Alkohol dazwischen abzudestilliren.

Hierauf wurde nun das alkoholische Reactionsproduct durch Destillation des Destillates mit Pottasche etc. möglichst erschöpfend abgeschieden, mit Pottasche entwässert und destillirt. Das erhaltene Product, welches merklich anders als reiner Allylkohol roch, mehr füselig und nur hintennach stechend wie Allylkohol, ging gänzlich zwischen $90-97^{\circ}$ über und betrug im Ganzen nur 3,2 Grm. Es findet also selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr starke Verflüchtigung der alkoholischen Substanz durch das entweichende Wasserstoffgas statt.

Die erhaltenen 3,2 Grm. Alkohol wurden mit 40 Grm. saurem chromsaurem Kali, 60 Grm. Schwefelsäure und 500 Cc. Wasser oxydirt. Das saure Destillat, welches schliesslich in einer Gesamtmenge von 500 Cc. erhalten wurde, enthielt weder Acrolein, noch unoxydirten Alkohol, noch Ameisensäure, denn es reducirte Silberoxyd nicht. Das gesammte, nach dem Kochen mit Silberoxyd erhaltene lösliche Silbersalz musste deshalb fast ausschliesslich aus propionsaurem Silber bestehen.

Dieser Umstand gestattete, die in den vorhergehenden Versuchen benützte Methode zur Bestimmung des vorhandenen propionsauren Natrons dadurch zu controliren, dass das bei Umwandlung des Silbersalzes in Na-

tronsalz entstehende kohlensaure Silber in Form von Chlorsilber gewogen wurde. Dasselbe betrug 3 Grm.

Bei der successiven Extraction des erhaltenen trockenen Natronsalzes mit kochendem 99procentigem Weingeist wurden 30 Cc. kochend gesättigter Lösung erhalten, welche beim Erkalten noch krystallisirte.

Bei der nachträglichen Mehrgewinnung von propionsaurem Natron wurde die alkoholische Mutterlauge diesmal auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht, und das ausgefallene Salz mit etwas kaltem absolutem Alkohol ausgezogen, der gewaschene Rückstand alsdann aber direct mit dem auskrystallisirten Natronsalze vereinigt und durch Fällen der concentrirten Lösung mit salpetersaurem Silber in Silbersalz übergeführt. Das Silbersalz wurde dreimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei anfangs gelinde Reduction eintrat. Bei der dritten Krystallisation wurde aus der Mutterlauge noch ein Salz b erhalten. Die Analyse dieser zwei über Schwefelsäure getrockneten Salze ergab nachfolgendes, mit der Zusammensetzung des propionsauren Silbers übereinstimmendes Resultat:

	a) 0,0840 Grm. gaben:	0,0500 Grm. Ag		
	b) 0,3455 „ „	0,2069 „ „		
	a+b) 0,2993 „ „	0,2120 „ CO ₂ und		
		0,0770 „ H ₂ O.		
	Berechnet für propions. Silber	Gefunden	a)	b)
C =	19,88	19,32		
H =	2,76	2,85		
Ag =	59,66		59,52	59,88

Die der Oxydation unterworfenen 3,2 Grm. Alkoholgemisch lieferten, nach dem Löslichkeitsverhältniss des propionsauren Natrons, auf 60 Cc. kochenden absoluten Alkohol berechnet, 1,6 Grm. propionsaures Natron; nach dem gefundenen kohlensauren Silber, resp. 3 Grm. AgCl, 2,0 Grm. propionsaures Natron. Diese beiden Bestimmungsmethoden nähern sich also hinreichend, um das Mittel, d. i. 1,8 Grm. propionsaures Natron, als der Wahrheit sehr nahekommend, annehmen zu dürfen.

Auf dieser Grundlage berechnet, enthielten die oxydirten 3,2 Grm. Alkoholgemisch 1,12 Grm. normalen Propylalkohol.

Da der ursprüngliche Allylalkohol vor der Behandlung mit Schwefelsäure und Zink nur 1,6 p. C. Propylalkohol enthielt, so waren in den zu dem vorliegenden Versuche verwendeten 15 Grm. Allylalkohol 0,240 Grm. Propylalkohol vorhanden. Nach der Einwirkung des Wasserstoffes wurden aber in 3,2 Grm. hydrogenisirtem Allylalkohol 1,12 Grm. Propylalkohol gefunden, also fünfmal so viel. Der höhere Gehalt an normalem Propylalkohol in dem nach der Hydrogenisation zurückbleibenden Alkoholgemisch kann also nicht von einer blossen Ansammlung des ursprünglich vorhanden gewesenen Propylalkohols während der Verflüchtigung des Alkohols durch den Wasserstoffstrom herrühren; sondern kann nur einzig und allein mit einer stattfindenden Aufnahme von Wasserstoff und Umwandlung des Allylalkohols in normalen Propylalkohol erklärt werden.

Nach dem Resultate der vorliegenden Versuche enthielt demnach der aus Allylalkoholbromid bereitete Allylalkohol 1,6 p. C. normalen Propylalkohol, nach 5stündigem Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bei erhöhter Temperatur 11 p. C. normalen Propylalkohol, nach 25stündigem Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bei gewöhnlicher Temperatur aber 34 p. C. normalen Propylalkohol.

Wenn diese Versuche auch insofern, als der gebildete normale Propylalkohol nur in Form eines vom Propylalkohol etwas weiter abstehenden Derivates erhalten wurde, zur Zeit mehr als qualitativer Nachweis gelten mögen, so folgt aus ihnen doch unumstösslich:

„Dass der Allylalkohol sich in saurer Lösung mit nascirendem Wasserstoffe verbindet, und dabei normalen Propylalkohol erzeugt.“

Nur im Besitze grösserer Mengen von Allylalkohol wird es möglich sein, den gebildeten Propylalkohol selbst im reinen Zustande abzuschneiden. Diese Ergänzung der vorstehend mitgetheilten Versuche behalte ich mir vor.

„Das Endresultat der Tollens'schen Untersuchung über das Verhalten des Allylalkohols gegenüber dem aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoffe, der Ausspruch „der Allylalkohol verbindet sich unter diesen Umständen nicht mit Wasserstoff“ behauptet also ebenso bündig das gerade Gegenteil des thatsächlich Wahren, als der Ausspruch desselben Forschers über das Verhalten der Acrylsäure gegen Schwefelsäure und Zink dies thut.“

Vierte Abtheilung.

Verhalten des Allylalkohols gegen Natriumamalgam.

Um das Verhalten des Allylalkohols gegen Natriumamalgam zu prüfen, wurden je 15 Grm. des reinen aus Allylalkoholbromid dargestellten Alkohols in 150 Cc. Wasser gelöst, mit 150 Grm. 5procentigem Amalgam zusammengebracht.

Das Amalgam zerfliesst nur sehr langsam, nachdem dies aber geschehen, wird die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt und wiederholt unter denselben Bedingungen mit 150 Grm. 5procentigem Amalgam behandelt, bis schliesslich die 15 Grm. Allylalkohol im Ganzen mit 600 Grm. Amalgam in Berührung gekommen.

Als der so behandelte Alkohol schliesslich abgeschieden wurde, zeigte sich, dass im Ganzen nur wenig verloren gegangen war; aus 35 Grm. wurden 26,5 Grm. wiedergewonnen. Das Product ging nach dem Entwässern mit

176 Linnemann; Beiträge z. Feststellung d. Lagerungs-Pottasche zwischen 91—98° über und zeigte den intensiven Geruch des Allylkohols.

Bei Oxydation des Alkohols, welche in zwei Operationen vorgenommen wurde, dienten auf 13 Grm. Alkohol, 180 Grm. saures chromsaures Kali, 300 Grm. Schwefelsäure, 1400 Grm. Wasser, und davon wurden zwei Liter saures Destillat erzielt. Dieses enthielt ausser etwas Schwefelsäure nur Propionsäure.

Die Menge der Propionsäure ganz in der früher beschriebenen Weise als Natronsalz bestimmt, ergab, dass 1,13 Grm. propionsaures Natron¹⁾ vorlagen, da 43 Cc. kochend gesättigter, beim Abkühlen noch krystallisirender Lösung in absolutem Alkohol erhalten wurden. Dies entspricht 0,70 Grm. normalem Propylalkohol, und der anhaltend mit Natriumamalgam behandelte Allylkohol enthielt somit 2,7 p.C. Propylalkohol.

Da der zu den Versuchen verwendete ursprüngliche Allylkohol 1,6 p.C. Propylalkohol enthielt, nach anhaltendem Behandeln mit Amalgam aber 2,7 p.C. normaler Propylalkohol gefunden wurden, so folgt, dass dem Allylkohol wohl auch unter den hier hervorgehobenen Umständen die Fähigkeit nicht abgesprochen werden kann, sich mit Wasserstoff zu verbinden, dass aber:

„Der Allylkohol den aus alkalischer Lösung nascirenden Wasserstoff nur sehr schwierig aufnimmt.

Als wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung darf die rasch vollzogene Umwandlung des Allylkohols in Natriumallylat angesehen werden, welches letztere die bei der Hydrogenisation des Allylkohols wahrscheinlich stattfindende Verschiebung von Wasserstoff am Kohlenstoffskellet erschwert.

Ob sich die Wirkung des Natriumamalgams in einer

¹⁾ Ein daraus dargestelltes, zweimal krystallisirtes Silbersalz enthielt etwas mehr Silber, als das propionsaure Silber erfordert.

periodisch oder stetig sauer gehaltenen Lösung von Allylalkohol günstiger gestaltet, soll gelegentlich später ermittelt werden.

Es ist wohl vorauszusehen, dass man angesichts der vorliegenden Thatsachen die Anschauung aussprechen wird, die Verbindbarkeit der Acrylsäure und des Allylalkohols mit Wasserstoff lasse sich zwar nicht leugnen, doch finde die Wasserstoffaufnahme viel langsamer und schwieriger statt, als bei anderen wasserstoffärmeren Körpern.

Ich will das Stattfinden dieses Umstandes nicht bestreiten. Namentlich das Verhalten der Acrylsäure gegen Natriumamalgam weist einen auffallenden Unterschied nach. Meist zerfließt das Amalgam in Berührung mit der wässrigen Lösung additionsfähiger Körper ohne merkliche Wasserstoffentwicklung. Dies ist bei der Acrylsäure nicht der Fall, das Gas entwickelt sich reichlich, und nur ein kleiner Theil wird zur Bildung von Propionsäure verwendet. Auch bei Umwandlung des Allylalkohols in Propylalkohol wird nur ein kleiner Theil des bei Berührung von Zink und Schwefelsäure entwickelten Gases verwendet.

Es ist, als ob die Energie des nascirenden Wasserstoffes erst darauf verwendet werden müsste, die Elemente des Allylalkohols in ein anderes, aber sehr labiles Gleichgewicht zu bringen, aus welchem sie rasch wieder in die ursprüngliche Lage verfallen. Nur die wenigen Wasserstoffatome, welche den Allylalkohol im Momente der geänderten Gleichgewichtslage antreffen, geben zur Bildung von Propylalkohol Anlass. Durch derartige Vorstellungen etwa könnte man die Thatsachen etwas verständlicher machen.

Aber, alles dies zugestanden, muss hervorgehoben werden, dass Acrylsäure und Allylalkohol in dieser Beziehung nicht vereinzelt dastehen, und ich glaube, dass es ohne genaue vergleichende Versuche nicht angeht, ohne

178 Linnemann: Beiträge z. Feststellung d. Lagerungs-

weilers zu sagen: der eine Körper verbinde sich leichter oder schwerer mit Wasserstoff als der andere.

Wenn der Grad der Verbindungsfähigkeit des Allylalkohols und der Acrylsäure vorderhand also auch noch unbestimmt bleibt, ja selbst wenn zugegeben wird, dass beide Körper nicht in erster Reihe in Bezug auf diese Fähigkeit stehen, so ist doch zweifellos, dass sie sich überhaupt mit Wasserstoff verbinden, und dass auch frühere Beobachter in ihrem mit Wasserstoff behandelten Allylalkohol und in ihrer der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes ausgesetzten Acrylsäure unbekannte Mengen von Propylalkohol, resp. Propionsäure, vorliegen hatten.

Ich habe in dem mit Wasserstoff behandelten Allylalkohol weder direct bei der Destillation des Productes, noch in Form von Aceton nach der Oxydation Isopropylalkohol nachweisen können. Dieselbe Beobachtung hat Tollens bei seiner Untersuchung über das Verhalten des Allylalkohols gegen Wasserstoff gemacht.

Die von Tollens eingeschlagene Untersuchungsmethode war allerdings wohl geeignet, die Abwesenheit des Isopropylalkohols, sowie das Vorhandensein noch unveränderten Allylalkohols nachzuweisen, nicht aber zweckentsprechend die Gegenwart von normalem Propylalkohol festzustellen.

Ich entschlage mich einer eingehenderen Kritik der Tollens'schen Versuche, indem ich nur bemerken will, dass es an der Hand einer solchen leicht wird, den Nachweis zu liefern, dass diese Versuche durchaus in keinem Theile ein stichhaltiges Argument gegen die von mir im Vorliegenden angegebenen Thatsachen abgeben können.

Der Hinweis darauf, dass die von Tollens aus β Bibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure dargestellte Acrylsäure Propionsäure enthalten muss, wodurch auch der niedrige Schmelzpunkt erklärlich wird, sowie die Meinung, dass der von Tollens zwischen α und β Bibrompropionsäure aufgestellte Unterschied, nach welchem erstere mit Zink und Schwefelsäure Propionsäure, letztere

formel der Allylverbindungen und der Acrylsäure. 179

aber Acrylsäure liefern soll, nach unserer heutigen Kenntniss erst von Neuem und in umsichtigerer Weise bewiesen werden muss, glaube ich im Interesse der Fortsetzung der Tollens'schen Versuche nicht unterdrücken zu sollen.

Ausser jenen, seither grösstentheils durch vorläufige Mittheilungen bekannt gewordenen Allyl- und Acrylderivaten, welche in den Kreis dieser Untersuchung gezogen wurden, habe ich in neuerer Zeit die Chlor- und Bromadditionsproducte des Acroleins, denen eine Untersuchung der Haloidwasserstoffverbindungen des Acroleins folgt, aufgenommen.

Das Chlor- und das Bromadditionsproduct des Acroleins zeigen Eigenschaften, die im Allgemeinen mit den für die entsprechenden Substitutionsproducte des Propylaldehyds vorauszusetzenden gut übereinstimmen.

Viel Interesse dürfte die Umsetzung des Acroleinchlorids mit Wasser, des Acroleinbromids mit Ammon und das Oxydationsproduct des Acroleinbromids bieten.

Dieses letztere Oxydationsproduct kann der Entstehung nach kaum etwas anderes sein, als eine Bibrompropionsäure. Dies vorausgesetzt, ist die schön krystallisirt zu erhaltende Substanz jedoch weder mit der von Tollens als α , noch mit der als β bezeichneten Bibrompropionsäure identisch.

Dies Resultat würde die Behauptung, dass das Acrolein zum Allylkohol nicht in dem Verhältnisse steht, wie es die Tollens'schen Formeln zum Ausdrucke bringen, bestätigen; denn im letzteren Falle müsste das Acroleinbromid bei Oxydation dieselbe Bibrompropionsäure liefern, wie das Allylkoholbromid, was, so weit die Thatsachen bis jetzt sprechen, nicht der Fall ist.

Brünn, 1874.

Ueber eine neue Bildungsweise von Trimethylphosphin;

von

Dr. E. Drechsel.

Schon seit längerer Zeit mit einer Untersuchung des Cyanamids und einiger Derivate desselben beschäftigt, erschien es mir von besonderer Wichtigkeit, entscheidende Beweise für die rationelle Constitution desselben beizubringen, da die bisher beobachteten Thatsachen nicht ausreichend sind, um für die eine von den beiden Formeln:

$\text{H}_2\text{N.CN}$ und $\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}$ eine endgültige Entscheidung treffen

zu können. Es kam mir der Gedanke, dass die gedachte Frage sich leicht müsse beantworten lassen, wenn es gelange, einen Körper von der Zusammensetzung CNPH_2

darzustellen. Nach der Formel $\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{PH} \end{matrix}$ ist überhaupt nur

ein solcher Körper denkbar, während nach der ersten Formel zwei isomere Körper darzustellen wären: $\text{H}_2\text{N.CP}$, d. i. das Amid eines phosphorhaltigen Cyans, und $\text{H}_2\text{P.CN}$: Cyanphosphic. Ausserdem ist es nicht undenkbar, dass

neben diesen beiden Körpern auch noch der dritte: $\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{PH} \end{matrix}$

existiren könne. Um zu einem solchen Körper, und zwar zu einem, der sicher ein Analogon des Cyanamids wäre, zu gelangen, suchte ich zunächst den geschwefelten Phosphorharnstoff: CSPNH_4 darzustellen, um diesen alsdann durch Behandlung mit Quecksilberoxyd in die gewünschte Verbindung überzuführen. Phosphorhaltige Harnstoffe sind nichts Neues; Hofmann hat gelegentlich seiner Arbeiten über das Triäthylphosphin bereits derartige Körper dargestellt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 36 ff.), und den primären Körper CONPH_4 darzustellen versucht durch Einwirkung von Cyansäuregas auf Phosphorwasserstoff, allein ohne Erfolg. Ich versuchte es mit der Einwirkung

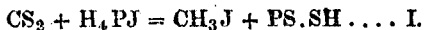
von Jodphosphonium auf Schwefelkohlenstoff, jedoch auch ohne zu dem gewünschten Resultat zu gelangen; der Process verläuft in ganz anderer, und man kann wohl sagen, unerwarteter Weise, wie ich sogleich näher erörtern werde. Hier sei mir nur noch die Bemerkung gestattet, dass es mir inzwischen gelungen ist, die für die Feststellung der Constitution des Cyanamids nöthigen Thatsachen auf anderem Wege beizubringen: ich habe nachgewiesen, dass sich aus dem Cyanamid wiederum andere Cyanverbindungen mit Leichtigkeit darstellen lassen, und dass Harnstoff beim Erhitzen sich wenigstens theilweise in Wasser und Cyanamid spaltet, welches als solches nachgewiesen werden kann; über diese Reactionen, sowie über einige andere Abkömmlinge des Cyanamids: wirkliche Salze, z. B. $CyH_2N \cdot 2HCl$, und Metallderivate, werde ich binnen Kurzem eine ausführlichere Abhandlung veröffentlichen.

Phosphorwasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefelkohlenstoff ein; in höherer Temperatur (Gmelin, Handbuch I. 2, 226) sollen sich Kohlenwasserstoffe vermuthlich mit Phosphorsulphiden bilden; es schien mir, um beide Körper bei einer mässigen Temperatur auf einander reagiren zu lassen, am zweckmässigsten, Jodphosphonium und Schwefelkohlenstoff einzuschmelzen und längere Zeit zu erhitzen. Der Process konnte nach folgender Gleichung verlaufen:

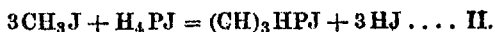


wobei natürlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen blieb, dass sich der gebildete Harnstoff mit HJ vereinigte. Als beide genannten Körper in den obiger Gleichung entsprechenden Gewichtsverhältnissen eingeschmolzen und erhitzt wurden, zeigte sich zunächst, dass unterhalb 140° keine Einwirkung stattfindet; oberhalb dieser Temperatur aber platzten fast alle Röhren, nur eine einzige blieb unversehrt. Der Inhalt derselben bildete eine braune schmierige Masse; beim Oeffnen zeigte sich enormer Druck, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff entwichen in grosser Menge, Schwefelkohlenstoff war nicht mehr vorhanden.

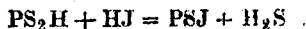
Mit Wasser übergossen löste sich ein Theil der Masse auf; der Rückstand wurde ganz hell, gelblich weiss; er enthielt Schwefel, Phosphor und Jod. Die Lösung dagegen gab, mit Natronlauge versetzt, sofort den charakteristischen Geruch nach Trimethylphosphin. Die Bildung dieses Körpers lässt sich nur auf folgende Weise erklären: Zunächst wirken gleiche Moleküle Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium auf einander ein unter Bildung von Jodmethyl und Phosphorsulfidhydrat:



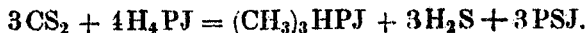
und hierauf entsteht aus dem so gebildeten Jodmethyl und dem noch vorhandenen Jodphosphonium Trimethylphosphoniumjodid neben Jodwasserstoff:



der Jodwasserstoff seinerseits aber wirkt auf den Körper PS_2H ein nach der Gleichung:



sodass wir als Endresultat folgende Zersetzungsgleichung bekommen:



Um die Richtigkeit dieser Voraussetzungen durch den Versuch zu prüfen, wurden Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium in den obiger Gleichung entsprechenden Verhältnissen (1 Th. CS_2 auf 3 Th. H_4PJ) in ziemlich enge starkwandige Glasröhren eingeschmolzen und längere Zeit auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Inhalt grösstentheils unverändert; doch waren einige morgenrothe nadelförmige Krystalle entstanden, welche auf einer braunen Masse sassen. Die Röhren wurden nochmals erhitzt, und die Temperatur auf 150° gesteigert. Jetzt zeigte sich nach dem Erkalten der ganze Röhreninhalt in eine feste braune krystallinische Masse verwandelt, auf welcher die erwähnten rothen Krystallnadeln hie und da aufsassen. Beim Oeffnen zeigte sich sehr starker Druck; das Gas war Schwefelwasserstoff ohne jede Spur Phosphorwasserstoff, denn es brannte mit der gewöhnlichen

nicht leuchtenden Schwefelflamme. Der erwähnten Krystalle waren zu wenige, als dass eine quantitative Analyse derselben möglich gewesen wäre; doch wurde eine genügende Menge davon gewonnen, um mit völliger Bestimmtheit den Nachweis führen zu können, dass sie Phosphor, Schwefel und Jod enthielten, also vermuthlich eine Verbindung dieser Körper darstellten. Der übrige feste Inhalt liess sich leicht mittelst eines Glasstabes von der Röhrenwandung ablösen, wobei er sich in ein braunes Pulver verwandelte; dasselbe rauchte stark an der Luft, und löste sich zum Theil in Wasser unter starker Erhitzung und Abscheidung eines gelben pulverförmigen Körpers. Die erhaltene Lösung wurde nach der Filtration mit Natronlauge und Aether geschüttelt; sofort trat der widrige Geruch des Trimethylphosphins auf, welches sich im Aether löste. Die Menge desselben war zu gering, als dass es mir gelungen wäre, dasselbe in eine zur Analyse geeignete Form zu bringen; ich hatte den Versuch nur mit 2 Grm. Schwefelkohlenstoff anstellen können, und aus dieser Menge konnte ich im günstigsten Falle nur 0,667 Grm. Trimethylphosphin erhalten. Dieses ist aber bekanntlich so ausserordentlich oxydirbar, dass es förmlich unter den Händen verschwindet. Indessen gelang es mir, die charakteristische Schwefelkohlenstoffverbindung der Phosphorbase zu erhalten; die oben erwähnte ätherische Lösung derselben mit ein paar Tropfen CS_2 versetzt, lieferte beim Verdunsten prächtige rothe Kryställchen der Verbindung $(\text{CH}_2)_3\text{P} \cdot \text{CS}_2$; diese Reaction und der charakteristische Geruch sind wohl hinreichende Beweise für die Bildung und das Vorhandensein des Trimethylphosphins in dem Producte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Jodphosphonium; andererseits liegt hierin auch der Beweis für die Abwesenheit primärer oder sekundärer Phosphine, da diese mit Schwefelkohlenstoff keine krystallinischen Verbindungen eingehen.

Die besprochene Reaction ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse; sie ist ein neues Beispiel für die directe Substitution von Schwefel durch Wasserstoff (und Jod),

und ferner ist es unzweifelhaft, dass diese Wirkung nicht vom Jodwasserstoff, sondern vom Phosphorwasserstoff ausgeübt wird. — Schwefelkohlenstoff mit wässriger Jodwasserstoffsäure oder mit Jodphosphonium und ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure (welche nicht mehr zersetzend auf ersteres einwirkt) auf 150° erhitzt, wurde nicht angegriffen, im letzteren Falle hatte sich das Jodphosphonium beim Erkalten in schönen grossen Krystallen abgeschieden. Beim weiteren Erhitzen auf 200° explodirten die Röhren; in einer andern, nur mit Jodwasserstoffsäure (schwerer als CS_2) und Schwefelkohlenstoff beschickten Röhre hatte sich bei 200° nur etwas Kohlensäure neben Schwefelwasserstoff gebildet, offenbar Producte der Einwirkung des Wassers auf das Kohlensulfid.

Erhitzt man Jodphosphonium mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf 150° , so resultirt eine braune schmierige Masse; die Röhre öffnet sich unter starkem Druck, und Schwefelwasserstoff entweicht in grosser Menge. Die restirende Flüssigkeit war nur Schwefelkohlenstoff; weder durch Behandlung mit kaltem verdünnten alkoholischen Kali noch mit wässrigem Schwefelammonium konnte Jodmethyl daraus abgeschieden werden; der schliesslich bleibende Rest gab mit rother rauchender Salpetersäure keine Abscheidung von Jod, brannte aber mit Schwefel- flamme ebenfalls ohne Entwicklung von Joddämpfen. Der feste Antheil des Röhreninhalts wurde durch die Behandlung mit Wasser weiss, er entwickelte beim Kochen Schwefelwasserstoff, der abgeschiedene weisse Körper enthielt Phosphor und Schwefel; die erhaltene wässrige Lösung blieb beim Versetzen mit Natronlauge völlig geruchlos, enthielt also kein Trimethylphosphin.

Die genauere Untersuchung der letzt erwähnten Reaction muss ich auf eine spätere Zeit verschieben, da ich gegenwärtig zu sehr mit einer andern Untersuchung beschäftigt bin, und das ursprünglich von mir angestrebte Ziel sich auf diesem Wege nicht erreichen lässt; vielleicht zersetzen sich Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium bei Ueberschuss von ersterem zum Theil nach der Gleichung:



doch habe ich das Grubengas noch nicht direct nachgewiesen. Bezüglich der in Wasser unlöslichen, schwefel- und phosphorhaltigen Körper will ich noch hinzufügen, dass sich dieselben in Natronlauge und auch in Ammoniak sehr leicht auflösen, und aus den gelben Lösungen durch Zusatz von Salzsäure als gelbe Flocken wieder niederschlagen werden; mit Metallsalzen geben diese alkalischen Lösungen gefärbte Niederschläge. Herr Stud. Seidel hat es auf mein Ansuchen übernommen, auf synthetischem Wege die Darstellung der Verbindung PSJ zu versuchen, deren Bildung ich oben voraussetzen musste; derselbe ist bei diesen Versuchen zu einigen ganz interessanten Resultaten gelangt, welche er in Bälde ausführlich veröffentlichen wird.

Leipzig, den 26. Juli 1874.

Untersuchungen über Glycerinderivate;

von

L. Henry.

(Auszug aus Bull. de l'Acad. de Belge [2] 87, Nr. 4.)

Ueber die Producte, welche durch Addition von unterchloriger Säure zu Allylabkömmlingen entstehen.

Nach einleitenden Bemerkungen über die Verbindungen mit 3 Atomen Kohlenstoff und die zahlreichen bei denselben vorkommenden Isomerien gruppirt Verfasser die von ihm untersuchten Körperklassen wie folgt:

Glycerinderivate (im eigentlichen Sinne)	$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{X}_3$
Allylverbindungen	$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{X}$
Progargylverbindungen	$(\text{C}_3\text{H}_3)\text{X}$
Diallylverbindungen	

186 Henry: Untersuchungen über Glycerinderivate.

Dass die Allylabkömmlinge (C_3H_5)_X nur 1 Molekül unterchlorige Säure aufnehmen können, ergibt sich aus ihrem zweiatomigen Charakter.

Die Vereinigung vollzieht sich leicht mit merklicher Wärmeentwicklung; man schüttelt die Allylverbindung mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure (nach Balard's Methode dargestellt) in einer verstöpselten Flasche und trägt für Abkühlung Sorge. Wenn durch Zufügen einer neuen Menge der Säure die Temperatur sich nicht erhöht, wird die Operation unterbrochen. Nach dem Erkalten fällt man das gelöste Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, welcher so lange eingeleitet wird, bis das anfangs gelbe basische Sulfid gerade schwarz geworden ist. Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether und gewinnt nach Abdunsten desselben das Product.

Die Ausbeuten der ziemlich glatten Reactionen sind gut, wenn auch nicht theoretisch, häufig betragen sie über 50 p. C., hin und wieder selbst 80—90 p. C. (namentlich beim Aethylallyläther).

Allylalkohol und unterchlorige Säure,

Der Alkohol löst sich unter ziemlich starker Wärmeentwicklung in der Säure auf, das Product bleibt in Lösung. Die Ausbeute ist in diesem Falle nur mässig, wahrscheinlich in Folge einer Oxydation des Alkohols. Das entstandene Monochlorhydrin des Glycerins $C_3H_5(OH)_2Cl$ ist eine farblose zähe Flüssigkeit von schwachem Geruch und süßem Geschmack. Sie ist leicht in Wasser löslich (spec. Gew. bei $13^{\circ} = 1,4$; Siedepunkt $230-235^{\circ}$; Dampfdichte = 4,15, berechnet 3,81).

Zwei Chlorbestimmungen ergaben 31,77 und 32,00 p. C.; berechnet 32,12 p. C.

Allyläthyläther $C_3H_5(OC_2H_5)$ und unterchlorige Säure,

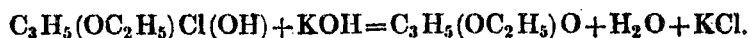
Da der Aether weniger der Oxydation ausgesetzt ist, als andere Allylverbindungen, so erhält man beinahe theo-

Henry: Untersuchungen über Glycerinderivate. 187

retische Ausbeute. Das nach Verdunsten des Aethers bleibende Product siedet nach 2maliger Rectification bei 183° ; es ist ein Aethyläther des Glycerinmonochlorhydrins: $C_3H_5(OC_2H_5)(OH)Cl$, eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch und scharfem Geschmack. (Spec. Gewicht bei $11^{\circ} = 1,117$; Siedepunkt bei 758 Mm. Druck = $183-185^{\circ}$; Dampfdichte 4,3; berechnet 4,7.)

Der Körper löst sich in Wasser, jedoch weniger leicht, als das Monochlorhydrin. Er verhält sich im Allgemeinen wie ein Alkohol, liefert mit PCl_5 $C_3H_5(OC_2H_5)Cl_2$, mit PBr_5 $C_3H_5(OC_2H_5)ClBr$, mit Chloracetyl $C_3H_5(OC_2H_5)Cl(C_2H_3O_2)$, mit concentrirter Salpetersäure $C_3H_5(OC_2H_5)Cl(NO_3)$.

Die Einwirkung der Alkalien auf den Körper ist lebhaft; Aethylglycid entsteht nach der Gleichung:



Das Product entspricht dem Epichlorhydrin, besitzt auch dessen Eigenschaften.

Von der Verbindung $C_3H_5(OC_2H_5)(OH)Cl$ wurden zwei Chlorbestimmungen gemacht, welche 25,40 und 25,49 p.C. Cl ergaben (berechnet 25,62).

Essigsäures Allyl $C_3H_5(C_2H_3O_2)$ und unterchlorige Säure.

Die Reaction verläuft weniger glatt, als die vorige. Das Product, ein Monochloracetin des Glycerins $C_3H_5(C_2H_3O_2)Cl(OH)$ ist eine farblose dicke Flüssigkeit von erfrischendem Geruch, bitterem Geschmack. (Spec. Gew. bei $9^{\circ} = 1,27$; Siedepunkt 230° ; Dampfdichte = 4,87; berechnet 5,27.)

Zwei Chlorbestimmungen ergaben 23,07 und 23,15 p.C., die Formel verlangt 23,27 p.C.

Allylbromür $(C_3H_5)Br$ und unterchlorige Säure.

Beide Körper wirken lebhaft auf einander ein; das Product, ein Chlorbromhydrin des Glycerins $C_3H_5Br(OH)Cl$, ist nach der ersten Rectification rein. Es ist eine farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von 1,764 spec. Gew.

188 Henry: Untersuchungen über Glycerinderivate.

(bei 9°) siedet bei 197°, ohne sich zu zersetzen. Dampfdichte = 5,88; berechnet 5,99.

Zwei summarische Bestimmungen des Chlors und Broms ergaben 65,87 und 66,11 p. C., die Formel verlangt 66,55.

Das Hydrin liefert mit Chloracetyl ein Acetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)ClBr$, mit Salpetersäure einen Aether $(C_3H_5)BrCl(NO_3)$.

Allylchlorür $(C_3H_5)Cl$ und unterchlorige Säure.

Die Vereinigung beider Körper ist lebhaft; dass entstandene Chlorür sinkt als ölige farblose Flüssigkeit zu Boden und wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Ausbeute beträgt über 50 p. C. der theoretischen Menge. Das Product, ein Dichlorhydrin, $(C_3H_5)Cl(OH)Cl$ siedet bei 179—180°; sein spec. Gew. beträgt 1,369 (bei 9°). Die Dampfdichte wurde gefunden = 4,31 (berechnet 4,45). Dasselbe löst sich einigermassen in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es hat im Allgemeinen die Eigenschaften des direct dargestellten Dichlorhydrins.

Mit Alkalien liefert der Körper Epichlorhydrin, mit rauchender Salpetersäure einen Aether: $(C_3H_5)Cl_2(NO_3)$; durch längeres Erwärmen mit letzterer entsteht Bichlorpropionsäure.

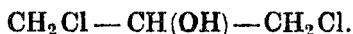
Drei Chlorbestimmungen sprechen für die Formel $(C_3H_5)Cl(OH)Cl$; Berechnet 55,04 p. C. Cl; Gefunden 55,03, 55,10, 55,30.

Anmerk.: Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf den Allyläther $(C_3H_5)O(C_3H_5)$ könnte interessante Resultate geben; jedoch ist die Darstellung des Aethers zu schwierig.

Verfasser spricht sich weitläufig über die mögliche Structur der Allylverbindungen aus; er gelangt schliesslich zu der Formel $CH_2X-CH-CH_2$ als der allein zulässigen.

Sodann weist er auf die den Allylverbindungen isomeren, von dem Propylen sich ableitenden Körper C_3H_5X hin, deren Structur zweifellos durch die Formel $CH_3—CBr—CH_2$ wiederzugeben sei. Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monochlor- resp. Brompropylen liefert unter Ausscheidung von HCl resp. HBr Monochlor- resp. Bromaceton.¹⁾

Nach diesen Abschweifungen wendet sich Verfasser zu dem durch Zusammenlagerung von Allylchlorür und unterchloriger Säure entstehenden Product $(C_3H_5)Cl(OH)Cl$ (s. vorige Seite). Die Ueberführung dieses Dichlorhydrins in Dichlorpropionsäure durch Oxydation spricht dafür, dass dasselbe ein zweifach gechlorter normaler Propylalkohol ist: $CH_2Cl—CHCl—CH_2(OH)$. Das gewöhnliche Dichlorhydrin ist als Dichlorisopropylalkohol aufzufassen, da es Dichloraceton liefert.



Die erstere Umwandlung hat Henry ausgeführt: 10 Grm. des obigen Dichlorhydrins wurden mit 30 Grm. rauchender Salpetersäure gemischt; in der Kälte bildet sich der Aether $(C_3H_5)Cl_2(NO_3)$. Nach längerem Erwärmen im Wasserbad war dieser verschwunden. Von Nebenproducten waren Oxalsäure und Chlorpikrin gebildet; die durch Schütteln mit Aether ausgezogene Säure wurde ätherificirt (mit Alkohol und Salzsäure) und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. Der grösste Theil des Aethers destillirte gegen 180° . Die Analysen ergaben einen Verlust von Chlor (durch Beimengung von Wasser oder Alkohol?): gefunden 40,50, 40,13, 40,83 p. C.; berechnet 41,52. Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichen, aromatischem Geruch und süßem Geschmack. (Spec. Gew. bei 7° : 1,3).

Die Dichlorpropionsäure selbst wurde aus dem ätherischen Auszug durch Destillation erhalten. Sie geht

¹⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 138, 125.

zwischen 200° und 220° über als zähe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu Krystallnadeln erstarrt. (Schmelzpunkt 50° ; Siedepunkt 210° bei 762 Mm. Druck.) Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Dampfdichte wurde zu 4,63 gefunden; berechnet 4,94.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben 49,42 und 49,58 p.C. Cl; berechnet 49,65.

Die Dichlorpropionsäure besitzt nach ihrer Entstehungsweise die Formel: $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CO.OH}$.

Rhagit und Roselith;

von

Dr. Clemens Winkler,

Professor an der Königl. Bergakademie Freiberg.

Im Anschluss an die im vergangenen Jahre gemachten Mittheilungen über die chemische Constitution einiger neuer Mineralien von Schneeberg¹⁾ möge es gestattet sein, über die Zusammensetzung zweier Vorkommnisse von derselben Fundstätte zu berichten, die inmittelst aufgefunden und untersucht worden sind.

1. Rhagit.

Auf der Grube „Weisser Hirsch“ bei Schneeberg kommen, besonders in Gemeinschaft mit Walpurgin, hellgrüne Kügelchen vor, die von Herrn Prof. Dr. A. Weisbach als ein neues Mineral erkannt und, ihrer Weinbeerfarbe und traubigen Gruppierung halber, mit der Bezeichnung Rhagit belegt worden sind. Die chemische Zusammen-

¹⁾ Dies Journ. 1873, 7, 1.

setzung derselben wurde mit Hülfe sorgfältig ausgesuchten Materials ermittelt und ergab sich, wie folgt:

Wismuthoxyd	72,76
Arsensäure	14,20
Eisenoxyd	} 1,62
Thonerde	
Kobaltoxydul	1,47
Kalkerde	0,50
Wasser	4,62
Bergart	3,26
	98,43

Hiernach ist, bei Nichtberücksichtigung der offenbaren Verunreinigungen, die Verbindung ein wasserhaltiges basisches Wismutharseniat von der empirischen Formel:



oder dualistisch ausgedrückt:



Es würde diese Formel erfordern:

	Atomgewicht:	Berechnet:	Gefunden:
$5\text{Bi}_2\text{O}_3 =$	2340	79,49	79,45
$2\text{As}_2\text{O}_5 =$	460	15,62	15,50
$8\text{H}_2\text{O} =$	144	4,89	5,05
	2944	100,00	100,00

2. Roselith.

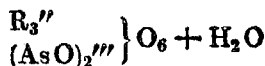
Diese Mineralspecies, welche ihren Namen zu Ehren Gustav Rose's trägt, ist schon seit längerer Zeit bekannt, zählte aber bisher zu den seltensten aller existierenden Mineralspecies und war überhaupt nur in zwei Exemplaren vorhanden. Im September des Jahres 1873 ward dieses Mineral jedoch in grösserer Menge durch Herrn Bergverwalter Tröger auf der Grube „Daniel“ bei Schneeberg aufgefunden und sein mineralogischer Charakter durch Herrn Professor Dr. Weisbach genau bestimmt.

Das Roselith zeigt die Farbe der Kobaltblüthe, unterscheidet sich aber von dieser sofort beim Erhitzen, wobei es schön lasurblau wird und nach dem Erkalten lavendelblau erscheint, während die Kobaltblüthe ein bläulich-schwarzes Ansehen annimmt.

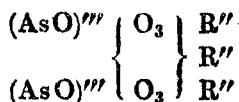
Die chemische Zusammensetzung des Roseliths entspricht der dualistischen Formel:



oder der typischen:



oder nach Kolbe's Schreibweise:



Die unter dem allgemeinen Ausdruck R zusammengefassten Metalle sind Calcium, Magnesium und Kobalt, deren Oxyde in einem Mengenverhältniss zu einander stehen, wie aus der nachfolgenden Analyse ersichtlich wird:

30 RO =	18 CoO =	504,0	22,95	23,72
	5 MgO =	100,0	4,55	4,67
	7 CoO =	262,5	11,96	12,45
10 As ₂ O ₅	=	1150,0	52,35	49,96
20 H ₂ O	=	180,0	8,19	9,69
		2196,5	100,00	100,49

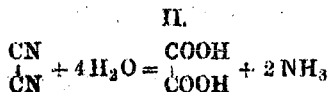
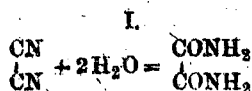
Ueber die Cyankohlensäure, deren Aether und Derivate derselben;

von

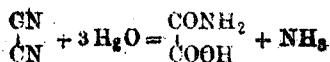
Dr. A. Weddige.

Das Cyan besitzt bekanntlich die Fähigkeit, die Elemente des Wassers aufzunehmen und damit in Oxalsäure oder in Abkömmlinge derselben überzugehen, deren Natur einerseits durch die Anzahl der aufgenommenen Wassermoleküle, andererseits durch die Art und Weise, wie sich die beiden gleichwerthigen Gruppen CN des Cyans an der Reaction betheiligen, bedingt ist. Fasst man die theoretisch möglichen Fälle von Wasseraufnahme des Cyans ins Auge, so können folgende Verbindungen entstehen.

I. Jeder der beiden Gruppen CN werden ganz gleichmässig eins oder zwei Moleküle Wasser zuaddirt. Die gebildeten Producte sind Oxamid und oxalsaures Ammoniak.

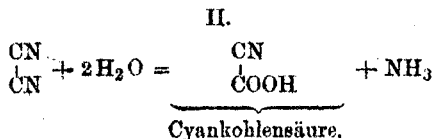
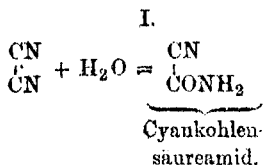


II. Die eine Gruppe CN nimmt eins, die andere zwei Moleküle Wasser auf. Das Product ist oxaminsaures Ammoniak.



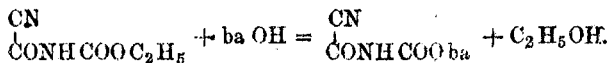
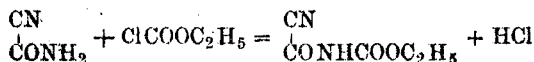
III. Nur die eine Gruppe CN vereinigt sich mit einem oder zwei Molekülen Wasser, während die andere vollständig unverändert bleibt. Die auf diese Weise durch Einwirkung von zwei Molekülen Wasser aus dem Cyan entstehende Verbindung würde als eine Cyankohlensäure, und die andere als deren Amid betrachtet werden können,

eine Ansicht, welche durch die folgenden Formeln erläutert wird.

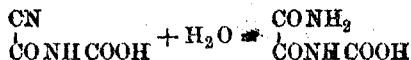


Weder die Cyankohlensäure noch Verbindungen, welche zu ihr in näherer Beziehung stehen, waren bis jetzt bekannt, und hatte ich mir daher die Aufgabe gestellt, diese Lücke unter den Abkömmlingen des Cyaus, resp. der Oxalsäure auszufüllen. Ausser dem Interesse, welches die Entstehung dieser Körper und das Studium ihrer Eigenschaften darbietet, schien mir die Gewinnung derselben noch deshalb von Wichtigkeit zu sein, weil ich das eine der entstandenen Producte als Ausgangspunkt zur Darstellung von Verbindungen zu verwerthen gedachte, welche mit den Hauptrepräsentanten der Harnsäuregruppe gleiche Zusammensetzung haben.

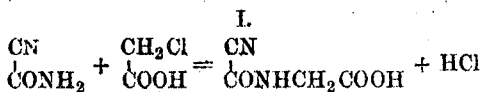
Denkt man sich z. B. im Cyankohlensäureamid ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl CO_2H ersetzt, so wird ein Körper von der Zusammensetzung der Parabansäure $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ entstehen; eine solche Verbindung hoffte ich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das Amid, und Zersetzung des entstandenen Productes durch eine schwache Basis, z. B. Baryt, darstellen zu können.



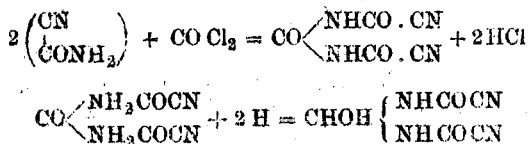
Dieses Product wird vielleicht analog der Parabansäure im Stande sein, Wasser aufzunehmen, und in eine mit der Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4$ isomere Verbindung überzugehen.



Monochloressigsäure wird mit dem Amid eine der Barbitursäure $C_4H_4N_2O_3$, und Aethoxalylchlorid eine der Aethylverbindung des Alloxans gleich zusammengesetzte Substanz liefern.



Einen mit der Harnsäure isomeren Körper endlich hoffte ich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das Amid und Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu dem entstandenen Product zu gewinnen.



Die Ausführung dieser Versuche ist leider bisher daran gescheitert, dass es mir unmöglich war, das Amid darzustellen. Es sind jedoch einige Anhaltspunkte, welche die Existenz desselben sehr wahrscheinlich machen, von mir aufgefunden worden, und bin ich daher noch mit Versuchen zur Gewinnung dieses Körpers beschäftigt, über welche ich später zu berichten hoffe. Es war mir ebenfalls unmöglich, die freie Cyankohlensäure zu erhalten, da dieselbe gleiche Unbeständigkeit, wie die analogen Abkömmlinge der Kohlensäure, die Chlorkohlensäure und Carbaminsäure, zu besitzen scheint. Es ist mir jedoch gelungen, einen Weg zur Darstellung der sehr beständigen

Cyankohlensäureäther aufzufinden. Die Beschreibung derselben, sowie einiger ihrer Derivate bildet den Inhalt der folgenden Abhandlung.

Als Ausgangspunkt zur Gewinnung dieser Körper haben mir die Aether der Oxaminsäure gedient. Ich lasse daher zunächst die Beschreibung der Darstellung des Oxamethans oder Oxaminsäureäthyläthers folgen.

Darstellung von Oxamethan.

Das Oxamethan oder der Oxaminsäureäthyläther CONH_2
 COOC_2H_5 wurde zuerst von Dumas und Boullay durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Oxalsäureäthyläther dargestellt und einige Zeit später von Liebig¹⁾ durch Behandlung desselben Aethers mit alkoholischem Ammoniak erhalten. Letztere Methode ist nach meinen Versuchen die geeignetste zur Darstellung grösserer Mengen, und verfährt man dazu am besten auf folgende Weise:

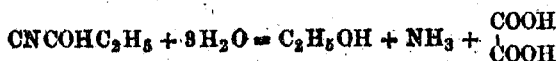
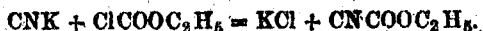
Zu einer Lösung von ein Molekül Oxaläther in dem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohol wird ganz allmählich eine Lösung von ein Molekül Ammoniak in Alkohol gesetzt, während durch Abkühlung des Gemisches mit Eis jede Erwärmung sorgfältig zu vermeiden ist, da bei der geringsten Temperaturerhöhung die Ausbeute durch Bildung reichlicher Mengen von Oxamid vermindert wird. Das Oxamethan scheidet sich schon während der Operation in derben Krystallen ab, welche nach Beendigung der Reaction abfiltrirt, und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von der immer mitentstandenen geringen Quantität Oxamid befreit werden. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen weitere Mengen Oxamethan, welches ebenfalls durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in vollkommen reinem Zustand zu erhalten ist. Die Ausbeute bei dieser Darstellungsmethode kommt der berechneter sehr nahe.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 9, 181.

Cyankohlensäureäthyläther.



Die ersten Versuche zur Darstellung des Cyankohlensäureäthers wurden von Wilm und Wischin¹⁾ angestellt. Mit der Aufsuchung einer Methode zur Synthese der Oxalsäure beschäftigt, liessen sie Cyankalium auf Chlorkohlensäureäther einwirken, und hofften das entstehende Reactionproduct in die gewünschte Säure überführen zu können.



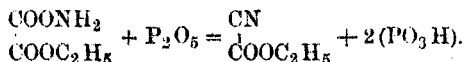
Die beiden Substanzen wirkten zwar auf einander ein; es gelang jedoch nicht, die Verbindung $\text{CNCOOC}_2\text{H}_5$ zu isoliren und eben so wenig konnte nach dem Kochen der Reactionssäure mit Kalilauge Oxalsäure in derselben nachgewiesen werden, so dass die Verfasser die durch meine spätern Versuche vollkommen bestätigte Vermuthung aussprachen, der etwa entstandene Aether könne sich unter dem Einfluss der Kalilauge, in Blausäure, Alkohol und Kohlensäure zersetzt haben.

Durch eine von mir in diesem Journal [2] 9, 182 veröffentlichte kurze Notiz „über die Darstellung des Cyankohlensäureäthers“, veranlasst, theilte L. Henry²⁾ mit, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamethan ein bei 115° siedendes Oel erhalten wird, welches er für eine Verbindung von Phosphoroxychlorid mit Cyankohlensäureäther hält. Es ist ihm jedoch nicht gelungen, den reinen Aether aus der Verbindung abzuscheiden und ebenso erfolglos waren die Versuche, denselben durch Behandlung des Oxamethans mit Schwefelphosphor zu gewinnen. Statt der erwähnten Wasser entziehenden Agentien habe ich Phosphorsäureanhydrid auf Oxamethan einwirken

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 150.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 5, 946.

lassen, und darin ein Mittel gefunden, den Cyankohlensäureäther leicht und in beliebiger Menge darzustellen.



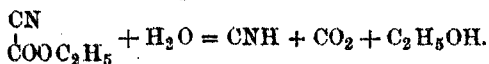
Zur Ausführung des Versuchs wird ein inniges Gemenge von gleichen Theilen beider Substanzen (es wurden bei jeder Operation 200 Grm. des Gemenges genommen) in einer geräumigen Retorte, welche mit Kühler verbunden ist, im Oelbade erhitzt. Die beiden Körper beginnen bei etwa 100° auf einander einzuwirken; die Masse wird flüssig und braun, bläht sich sehr stark auf, und bei einer Temperatur von ungefähr 120° fängt der Cyankohlensäureäther an, sehr rasch überzudestilliren. Die Temperatur des Oelbades wird bis auf 160° bis 170° gesteigert, und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die aufgeblähte Masse ganz schwarz geworden ist, und ihr ursprüngliches Volumen wieder angenommen hat. Aus 200 Grm. der gemischten Substanzen wurden 45 bis 50 Grm. Rohproduct erhalten, welches nur durch etwas unzersetzt übergegangenenes Oxamethan verunreinigt ist. Man wäscht daher das Destillat zur Beseitigung desselben mit Wasser, trocknet das vom Waschwasser befreite Oel über Chlorcalcium und unterwirft es der Destillation. Durch zweimaliges Destilliren wird eine ganz constant siedende Flüssigkeit erhalten, welche nach der Analyse genau die Zusammensetzung des Cyankohlensäureäthyläthers $\text{CNCOOC}_2\text{H}_5$ besitzt.

0,2472 Substanz lieferte 0,4395 Kohlensäure und 0,1228 Wasser.
0,283 Substanz gaben 0,6308 Platinsalmiak und 0,276 Platin.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_4 48	48,48	48,4
H_5 5	5,05	5,08
N 14	14,14	13,92
O_2 32	32,32	—
99	99,99	

Der Cyankohlensäureäthyläther ist eine bis 115°—116° unzersetzt siedende, wasserhelle, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist. Er besitzt einen ätherischen, aber zugleich sehr

stechenden Geruch. Beim Stehen an der Luft zieht er leicht Feuchtigkeit an, und riecht in Folge partieller Zersetzung stark nach Blausäure. Der Dampf wirkt thänenreizend und brennt mit schwach leuchtender blauer Flamme. Mit Alkohol und Aether lässt sich die Verbindung in jedem Verhältniss mischen. In Wasser ist der Aether fast ganz unlöslich; bleibt er jedoch längere Zeit mit demselben in Berührung, so zerfällt er in Blausäure, Kohlensäure und Alkohol, eine Zersetzung, welche beim Kochen mit Wasser sehr rasch von statten geht.

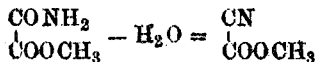


Die Einwirkung des Aethers auf den thierischen Organismus wurde nicht studirt; sie wird jedoch bei seiner leichten Zersetzbarkeit der Einwirkung der Blausäure sehr ähnlich sein.

Cyankohlensäuremethyläther.



Derselbe entsteht auf dem bei der Aethylverbindung beschriebenen Wege aus Phosphorsäureanhydrid und Oxaminsäuremethyläther, welcher analog dem Oxamethan durch Einwirkung von einem Molekül alkoholischen Ammoniak auf ein Molekül in Alkohol gelösten Oxalsäuremethyläthers dargestellt wurde.



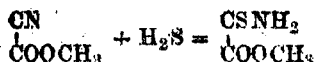
Das Rohproduct wird auf dieselbe Weise, wie beim Aethyläther angegeben, gereinigt. Die Analyse der constant siedenden Verbindung gab Zahlen, welche der Formel $\text{CN} \cdot \text{COOCH}_3$ genau entsprechen.

0,2982 Grm. Substanz gaben 0,4667 Kohlensäure und 0,1004 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden:
	C ₃ 36	42,95	42,5
	H ₃ 3	3,52	3,7
	N 14	16,47	---
	O ₂ 32	37,65	---
	85	99,99	

Der Methyläther ist der Aethylverbindung sehr ähnlich. Er ist ebenfalls eine stark lichtbrechende, ätherisch und stechend riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, und unlöslich in Wasser. Er siedet bei 100—101° ohne Zersetzung, und brennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme. Mit Wasser zersetzt er sich bedeutend rascher, als die vorige Verbindung, und zerfällt in Blausäure, Kohlensäure und Methylalkohol.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht der Sulfoxaminsäuremethyläther, welcher sich an die von mir in diesem Journal [2] 9, 132 beschriebenen schwefelhaltigen Abbömmlinge der Oxalsäure anschliesst.



Kohlenstoff und Wasserstoff-Bestimmung der mehrfach umkrystallisirten Substanz stimmt auf die Formel

$$\begin{array}{c} \text{CSNH}_2 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$$

0,3174 Grm. Substanz gaben 0,3476 Kohlensäure und 0,1233 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden:
	C ₃ 36	30,24	30,12
	H ₅ 5	4,20	4,86
	N 14	11,90	—
	S 32	26,88	—
	O ₃ 32	26,88	—
	119	100,00	

Der Sulfoxaminsäuremethyläther bildet zarte hellgelbe Nadeln oder Blättchen, welche einen lebhaften Glanz besitzen. Er ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser, in letzterem am wenigsten leicht, und wird aus allen drei Lösungsmitteln in krystallinischer Form erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 86°, über dieselben erhitzt, zerfällt er unter Entwicklung übelriechender Dämpfe. Seine sonstigen Umwandlungen sind denen der Aethylverbindung analog.

Cyankohlensäureisobutyläther.



Der zur Darstellung desselben dienende Oxaminsäureisobutyläther wurde nach der von Cahours (in diesem Journ. [2] 8, 395) angegebenen Methode aus reinem Isobutylalkohol vom Siedepunkt 108° , dargestellt, und kann ich die von diesem Chemiker beschriebenen Eigenschaften der Verbindung vollkommen bestätigen. Um die Oxaminsäureverbindung völlig frei von unzersetztem Oxaläther zu erhalten, ist es jedoch nöthig, dieselbe mehrfach aus Alkohol oder besser aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Zur Darstellung der Cyanverbindung werden zwei Theile derselben mit drei Theilen Phosphorsäureanhydrid im Oelbade der Destillation unterworfen. Die Analyse des gewonnenen Products stimmt auf die Formel $CNCOOC_4H_9$.

0,3273 Substanz gaben 0,6757 Kohlensäure und 0,2776 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden:
	C_6 72	56,70	56,35
	H_9 9	7,10	7,46
	N 14	11,00	—
	O_2 32	25,20	—
	<hr/>	<hr/>	
	127	100,00	

Der Isobutyläther ist eine bei 146° siedende, wasserhelle Flüssigkeit, von stechendem und zugleich an Isobutylalkohol erinnernden Geruch. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, und unlöslich in Wasser, welches ihn viel schwieriger, als die beiden vorher beschriebenen Verbindungen zersetzt. Er brennt mit leuchtender Flamme.

Durch Schwefelwasserstoff wird er in den Sulfoxaminsäureisobutyläther übergeführt. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lange citronengelbe Nadeln und Prismen, welche bei 58° schmelzen, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, jedoch schwer löslich in Wasser sind.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende für die Formel $\begin{matrix} CSNH_2 \\ COOC_4H_9 \end{matrix}$ passende Zahlen.

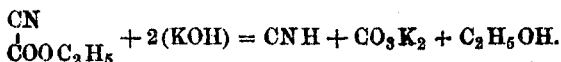
0,421 Substanz gaben 0,6856 Kohlensäure und 0,2682 Wasser.

Formel:		Berechnet:	Gefunden:
C ₆	72	44,7	44,96
H ₁₁	11	6,83	7,12
N	14	8,79	—
S	32	19,84	—
O ₂	32	19,84	—
<hr/>		<hr/>	<hr/>
161		100,00	

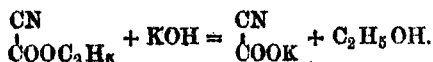
Umwandlungen des Cyankohlensäureäthyläthers.

Einwirkung von Alkalien.

Wird der Aethyläther der Cyankohlensäure mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kali oder Natron vermischt, so erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, wird nach und nach dunkelbraun, nimmt den Geruch nach Blausäure an, und entwickelt auf Zusatz einer stärkeren Säure reichliche Mengen von Kohlensäure. Die Zersetzung ist also jedenfalls derjenigen analog, welche der Aether durch Behandlung mit Wasser erleidet, indem sich Blausäure, kohlenensaures Kali und Alkohol bildet.



Die Verbindung wird jedoch nur theilweise in der angegebenen Weise zersetzt. Wird nämlich die Lösung mit salpetersaurem Silber, darauf, um das entstandene kohlenensaure Silber zu lösen, mit Salpetersäure versetzt, so bleibt ein Silbersalz zurück, welches nach seiner Analyse und seinem ganzen Verhalten nur zum Theil aus Cyansilber besteht. Ich vermute daher, dass ein Theil des Aethers sich in Alkohol und cyankohlensaures Salz umgesetzt hat.



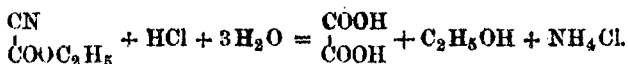
Leider habe ich bis jetzt kein Mittel gefunden, das cyankohlensaure Silber vom Cyansilber zu trennen, mit dem es, wie auch das später zu beschreibende polymere paracyankohlensaure Silber, die Eigenschaft gemein hat, sich

in Ammoniak zu lösen, und in Salpetersäure unlöslich zu sein. Versuche, welche mit der Bleiverbindung und andern Salzen angestellt wurden, führten ebenfalls zu keinem Resultat. Ebenso wenig gelang es, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich der Aether nur nach der zweiten Gleichung umsetzt. Ich habe jedoch die Versuche über diesen Gegenstand noch nicht abgebrochen, und hoffe später günstigere Ergebnisse mittheilen zu können.

Wendet man statt der verdünnten Kalilauge eine concentrirte Lösung an, so wird der Aether nur im Sinne der ersten Gleichung zerlegt. Ebenso wirkt alkoholisches Kali. Beim Kochen mit Barythydrat wird sofort kohlenaurer Baryt abgeschieden; auch Bleioxydhydrat wirkt in ähnlicher Weise auf den Aether ein.

Einwirkung von Salzsäure.

Lässt man den Aether mit concentrirter Salzsäure in Berührung, so zersetzt er sich bei gewöhnlicher Temperatur, im Verlauf von 24 Stunden, in Oxalsäure, Alkohol und Ammoniak; beim Erhitzen vollzieht sich die Reaction sehr rasch.



Um die Bildung von Oxalsäure zu constatiren, wurde das Reactionsproduct in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak, dann mit Essigsäure übersättigt und mit Chlorcalcium gefällt. Eine Kalkbestimmung des gut ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlags gab auf oxalsauren Kalk genau stimmende Zahlen.

0,674 Substanz gaben durch Glühen 0,437 Kalk.

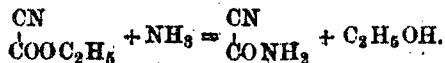
	Berechnet:	Gefunden:
CaO	55,4	55,04

Die Bildung von Oxalsäure bei dieser Reaction muss sehr auffallend erscheinen, da bekanntlich die Cyanüre der Säureradicale, z. B. Benzoylcyanür $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCN}$ und Acetylcyanür CH_3COCN , welche ebenfalls wie der Cyankohlensäureäther die Gruppe COCN enthalten, nicht in die ent-

sprechenden Oxysäuren übergeführt werden können, sondern bei der Einwirkung von Säuren unter Abspaltung der Cyangruppe zerlegt werden. Bei Erklärung dieser Thatsache wird man fast zu der Annahme gezwungen, dass die Gruppen CN im Cyankohlensäureäther und in den Cyanüren der Säureradicale verschieden sind, dass etwa dem ersteren dieselbe Constitution zukommt, wie den gewöhnlichen Nitrilen, mit welchen er die Eigenschaft, in eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt überzugehen, gemein hat, während die sogenannten Säurecyanüre eine ähnliche Constitution besitzen, wie die von Hofmann dargestellten mit den Nitrilen isomeren Cyanüre, welche bekanntlich bei Gegenwart von Säuren leicht unter Abspaltung der Cyangruppe zersetzt werden. Ich beabsichtige, demnächst in dieser Richtung einige Versuche anzustellen.

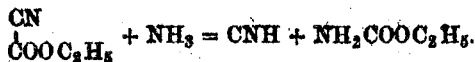
Einwirkung von Ammoniak.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether erwartete ich das Amid der Cyankohlensäure zu erhalten:



Da die Reaction von wässrigem und alkoholischem Ammoniak auf den freien Aether ungemein heftig ist, so wurde derselbe in Alkohol gelöst, und diese Lösung allmählich mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark und nimmt eine tief dunkelbraune Färbung an, während gleichzeitig ein zuerst schwacher, dann stärker werdender Geruch nach Cyanwasserstoffsäure auftritt. Nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade bleibt eine dunkel gefärbte krystallinische Masse zurück, welche den Geruch nach Blausäure verloren hat und von Alkohol unter Zurücklassung eines nicht näher untersuchten braunen stickstoffhaltigen Pulvers mit Leichtigkeit gelöst wird. Die Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten lieferte

sie blendend weisse, ziemlich grosse Krystalle, welche sich jedoch bei näherer Untersuchung nicht als Cyankohlensäureamid erwiesen, sondern als Urethan, dessen Bildung nach folgender Gleichung leicht verständlich ist:



Die Analyse der Krystalle stimmt genau auf die Formel des Ursthans.

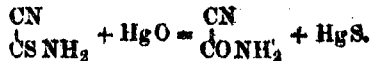
0,4345 Substanz gaben 0,645 Kohlensäure und 0,32 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden.
	C ₃ 36	40,4	40,3
	H ₇ 7	7,8	8,0
	N 14	15,2	
	O ₂ 32	34,6	
	89	100,0	

Versuche, welche zur Darstellung des Amids mit wässrigem, freiem und ätherischem Ammoniak angestellt wurden, gaben kein besseres Resultat. Der Cyankohlensäureäther verhält sich dem Ammoniak, und, wie weitere Versuche gezeigt haben, auch den substituirten Ammoniaken gegenüber, durchaus wie der Chlorkohlensäureäther, indem er mit derselben Leichtigkeit, wie dieser das Chlor, seinerseits die Gruppe CN gegen andere einwerthige Radicale austauscht. Auf einem der eben angedeuteten Wege wird daher eine Darstellung des Amids kaum zu realisiren sein.

Ich will hier noch kurz einen Versuch anführen, dasselbe aus dem von Gay-Lussac¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyan dargestellten Flaveanwasserstoff CN—CSNH₂ zu gewinnen. Derselbe kann nach seiner Entstehung und seinen Reactionen als das Amid einer geschwefelten Cyankohlensäure CN—CSSH oder CN—CSOH angesehen werden, und erwartete ich durch einfache Substitution des Schwefels durch Sauerstoff, z. B. beim Behandeln mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, aus demselben die entsprechende Sauerstoffverbindung zu erhalten.

¹⁾ Ann. ch. ph. 95, 136.



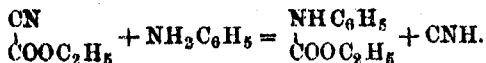
Die beiden Metalloxyde wirken auch auf eine alkoholische Lösung von Flaveanwasserstoff, welcher nach der Methode von Laurent¹⁾, dargestellt war, direct unter Bildung der entsprechenden Schwefelverbindungen ein; aus der von denselben abfiltrirten Lösung war jedoch keine Spur des Amids zu gewinnen, obgleich mehrere Gramme der geschwefelten Substanz zu dem Versuche verwandt wurden.

Wahrscheinlich ist das Amid noch unbeständiger, als seine entsprechende Schwefelverbindung, deren Darstellung in grösseren Mengen durch ihre leichte Zersetzbarkeit zu einer der schwierigsten Operationen gemacht wird.

Einen ebenfalls erfolglosen Versuch, das Amid in erheblicher Menge aus dem Sulfoxamid $\begin{array}{c} \text{CS NH}_2 \\ | \\ \text{CO NH}_2 \end{array}$ durch Entziehung von Schwefelwasserstoff zu erhalten, habe ich bereits in einer in diesem Journal [2] 9, 132 veröffentlichten Abhandlung angeführt.

Einwirkung von Methylamin und Anilin.

Unter ähnlichen Erscheinungen wie das Ammoniak, unter starker Wärmeentwicklung und Auftreten eines intensiven Geruchs nach Cyanwasserstoffsäure wirkt Methylamin auf den Aether ein. Es entsteht ebenfalls ein krystallinischer Körper, welcher jedoch leider nicht in hinreichender Menge erhalten wurde, um seine Zusammensetzung analytisch feststellen zu können. Trotzdem trage ich kein Bedenken, dieselben für Methylurethan $\begin{array}{c} \text{NHCH}_3 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ zu erklären, da unter gleichen Umständen aus dem Anilin und dem Cyankohlensäureäther das entsprechende Phenylurethan oder der Carbanilidsäureäther erhalten wird.



¹⁾ Chem. Jahresh. 3, 360.

Zur Darstellung des letzteren genügt ein einfaches Zusammenbringen der beiden Substanzen nicht, da dieselben weder in der Kälte noch beim Erwärmen in offenen Gefässen auf einander einwirken. Es wurden daher äquivalente Mengen beider, bei Gegenwart von etwas Alkohol, im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen desselben entwich viel Cyanwasserstoffsäure, und der braun, fast schwarz gefärbte Rückstand erstarrte nach dem Abdunsten des Alkohols im Verlauf von einigen Stunden zu einer festen krystallinischen Masse. Dieselbe war durch Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle nicht farblos zu erhalten; sie wurde daher der Destillation unterworfen, und das fast farblose, bald erstarrende Destillat nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten alle Eigenschaften des Phenylurethans. Sie schmelzen bei 51° und entwickeln bei der trocknen Destillation den charakteristischen Geruch des Phenylecyanats. Nach der Analyse besitzen sie die

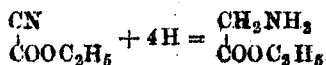
Zusammensetzung: $\begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

0,3762 Substanz lieferten 0,8979 Kohlensäure und 0,2342 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden:
	C ₉	65,40	65,12
	H ₁₁	6,66	6,91
	N	8,48	
	O ₂	19,26	
	<hr/>	<hr/>	
	165	100,00	

Einwirkung von Wasserstoff im status nascens.

Durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff muss der Cyankohlensäureäther in den Aethyläther des Glycolis übergeführt werden können, vorausgesetzt, dass der Wasserstoff in analoger Weise auf denselben einwirkt, wie auf die Cyanüre der Alkoholradicale.



Durch Einwirkung von Natriumamalgam liess sich die Reaction nicht ausführen, da der Aether in alkalischer

Lösung sogleich in der früher angegebenen Weise zersetzt wird. Durch Behandlung mit Zink und Salzsäure gelang es ebenso wenig, denselben zu reduciren. Es entstehen zwar ganz geringe Mengen einer krystallinischen, stickstoffhaltigen Substanz, aber der grösste Theil des angewandten Aethers wird durch die Einwirkung der Salzsäure in Oxalsäure übergeführt. Etwas bessere Resultate lieferte rauchende Jodwasserstoffsäure. Der Aether wird von derselben sofort unter Abscheidung von Jod und unter starker Erwärmung zersetzt. Die so entstandene braune Flüssigkeit, welche stark nach Jodäthyl roch, wurde zuerst durch Kochen von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure und dem grössten Theil des freien Jods befreit, dann mit Bleioxydhydrat bis zur vollständigen Entfärbung gekocht und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die wässerige Lösung der zurückgebliebenen krystallinischen Substanz lieferte beim Erwärmen mit Kupferoxydhydrat eine blaue Flüssigkeit, aus welcher durch Verdampfen kleine blaue Nadeln gewonnen wurden, die ich nach ihrem Aussehen für Glycocollkupfer halte. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus. Der grösste Theil des Cyankohlensäureäthers wird auch bei dieser Reaction in Oxalsäure übergeführt, welche sich in der ursprünglichen Lösung, bevor sie mit Bleioxydhydrat gekocht ist, leicht nachweisen lässt.

Polymere Cyankohlensäure-Verbindungen.

Paracyankohlensäureäther,

Kolbe hat bekanntlich durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl eine mit demselben isomere Verbindung, das Kyanäthin, erhalten, welches in chemischer und physikalischer Beziehung der Muttersubstanz durchaus unähnlich ist. Zur Darstellung einer analogen Verbindung aus dem Cyankohlensäureäther wurde derselbe Weg eingeschlagen, jedoch ohne Erfolg. Blankes Kalium wirkt zwar heftig auf denselben ein, aber die Zersetzung scheint nach dem Auftreten eines starken Geruchs nach Blausäure zu urthei-

len, eine sehr tief eingreifende zu sein, und die entstandenen Producte sind braune halbflüssige Körper, welche auf keine Weise in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten waren.

Es ist mir jedoch unerwartet auf einem ganz andern Wege gelungen, eine polymere Modification des Cyankohlensäureäthers darzustellen. Um die Einwirkung von Brom auf denselben zu untersuchen, wurden äquivalente Mengen der beiden Substanzen, vor Feuchtigkeit geschützt, mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach Verlauf von zwei Tagen waren einzelne lange Nadeln in der Flüssigkeit entstanden, welche sich jedoch auch nach mehrtägiger Einwirkung der beiden Körper auf einander, kaum zu vermehren schienen, weshalb zur Beschleunigung der Reaction das Gemenge im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100--110° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten fanden sich zahlreiche lange Nadeln in der Flüssigkeit, welche ihre ursprüngliche rothbraune Farbe behalten hatte. Die Krystalle wurden zunächst von dem unzersetzt gebliebenen Gemenge durch Filtration getrennt, darauf längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um sie vollständig von dem noch anhängenden Brom zu befreien und endlich die noch etwas gelb gefärbte Masse in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in blendend weissen, kleinen Nadeln ab, welche bei 100° getrocknet und analysirt wurden. Dieselben enthalten nach der qualitativen Analyse kein Brom, und besitzen nach einer Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung genau die Formel des Cyankohlensäureäthyläthers $CN.COOC_2H_5$.

0,4171 Substanz gaben 0,743 Kohlensäure und 0,1942 Wasser.

0,2381 Substanz lieferten 0,6295 Platin.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_4 48	48,48	48,43
H_2 5	5,05	5,18
N 14	14,14	13,84
O_2 32	32,32	
99	99,99	

Das Brom wirkt also auf den Aether nur polymerisirend ein, und scheint selbst bei der Reaction vollständig un-

verändert zu bleiben. Weitere Versuche haben mir gezeigt, dass es durchaus unnöthig ist, äquivalente Mengen der beiden Substanzen anzuwenden, da eine geringe Quantität Brom hinreicht, einen beträchtlichen Theil des Aethers in kurzer Zeit in das krystallinische Product umzuwandeln. Wie ich mich jedoch überzeugt habe, liegt die Reaction innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen. Erhitzt man die beiden Substanzen höher als auf 120° , so bildet sich sehr wenig von der polymeren Verbindung und der grösste Theil des Aethers geht in eine gelbe krystallinische Masse über, welche nach der qualitativen Untersuchung ein bromhaltiges Product ist. Diese Substanz ist sehr unbeständig und habe ich bis jetzt kein Mittel gefunden, dieselbe ohne Zersetzung in Lösung zu bringen, und in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu gewinnen. Ich muss es daher unentschieden lassen, ob hier ein Additionsproduct des Broms zum Cyankohlensäureäther vorliegt, welches den von Engler¹⁾ aus Nitrilen dargestellten, leicht zersetzlichen Producten an die Seite gestellt werden kann, oder ob das Brom auf den Wasserstoff des Aethyls eingewirkt hat, und Substitutionsproducte entstanden sind, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie die von Malaguti zuerst beschriebenen, ebenfalls durch sehr grosse Unbeständigkeit ausgezeichneten, gechlorten Aether.

Durch Einwirkung von Chlor entstehen ähnliche leicht zersetzbare Producte, welche schon beim Stehen an der Luft das Chlor abgeben, und welche nicht weiter untersucht wurden.

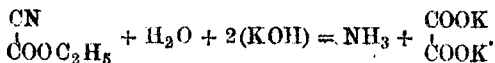
Brom ist übrigens nicht das einzige Mittel, den Aether in die polymere Modification umzuwandeln; noch günstigere Resultate werden durch wasserfreie Salzsäure erhalten. Wird dieselbe bis zur Sättigung in den Aether geleitet, so erfolgt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° bereits nach einigen Stunden, und bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf mehrerer Tage eine reichliche Abscheidung von Krystallen, bis endlich nach einigen Wochen die ganze

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 65.

Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Zur Darstellung grösserer Mengen der polymeren Substanz ist die letztere Methode unbedingt vorzuziehen, da man ganz sicher ist, das entstandene Product nicht durch bromhaltige Körper verunreinigt zu bekommen. Durch eine besondere Analyse habe ich mich noch überzeugt, dass der durch Salzsäure gebildete Körper identisch mit dem durch Einwirkung von Brom entstandenem ist, mit dem er übrigens alle physikalischen und chemischen Eigenschaften gemein hat.

Der polymere Cyankohlensäureäther ist fast unlöslich in kaltem und schwer löslich in heissem Alkohol. Von Aether und Benzol wird er noch schwieriger gelöst, ebenso von kaltem und kochendem Wasser. Er krystallisirt in vollkommen ausgebildeten sechseitigen Prismen, welche besonders bei der langsamen Bildung durch Salzsäure eine ziemlich beträchtliche Grösse erreichen. Dieselben sind durchsichtig und besitzen einen lebhaften Glanz. Sie schmelzen bei 165°, und lassen sich weder unzersetzt destilliren noch sublimiren. Werden sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht unter Entwicklung eines Geruchs, welcher an die von Hofmann dargestellten Cyanüre erinnert, eine dicke braune Flüssigkeit. Diese Eigenschaften machten es leider unmöglich, durch Bestimmung der Dampfdichte die Molekulargrösse des polymeren Productes festzustellen, und konnten bisher auch andere Anhaltspunkte zur Bestimmung derselben nicht aufgefunden werden.

Mit wässriger Kali- oder Natronlauge liefert der Aether in der Kälte Salze der polymeren Cyankohlensäure; beim Kochen mit Alkalien entwickelt er Ammoniak, während sich in der Reactionsflüssigkeit leicht Oxalsäure nachweisen lässt.

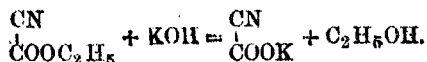


Von concentrirten Säuren, z. B. Salzsäure, wird er ebenfalls unter Bildung von Oxalsäure zersetzt.

Paracyankohlensäure.



Wird der polymere Aether in der Kälte mit einer wässrigen Kalilösung behandelt, so bildet sich das Kalisalz der Paracyankohlensäure.



Zur Darstellung desselben versetzt man am besten reine Kalilauge so lange mit dem fein zerriebenen Aether, bis ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt, und die Flüssigkeit neutral reagirt. Aus dieser Lösung wird die freie Säure durch Salzsäure als eine weisse, voluminöse Masse gefällt. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, dieselbe vollkommen frei von Chlorkalium zu erhalten. Durch längeres Waschen mit kaltem Wasser lässt sie sich zwar von der grössten Menge desselben befreien, da sie jedoch in Wasser nicht ganz unlöslich, sondern nur schwer löslich ist, und da die letzten Spuren Chlorkalium ihr äusserst hartnäckig anhaften, so kann man das Waschen nicht lange genug fortsetzen, ohne Gefahr zu laufen, die Säure vollständig mit aufzulösen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erreicht man ebenso wenig, da der grösste Theil der Säure beim Kochen mit demselben zersetzt wird. Alkohol und Aether sind nicht als Trennungsmittel vom Chlorkalium zu benutzen, da die Säure in beiden so gut wie unlöslich ist. Die möglichst ausgewaschene Säure, welche noch ungefähr 4–5 p C. Chlorkalium enthält, ist ein lockeres weisses krystallinisches Pulver, welches Kohlensäure, unter Bildung von paracyankohlensäuren Salzen, aus den Carbonaten austreibt. Wie bereits angeführt wurde, ist sie in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich; beim Kochen mit demselben entwickelt sich Ammoniak, während Chlorcalcium in der mit Essigsäure versetzten Lösung einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk hervorbringt. Die Säure lässt sich nicht unzersetzt sublimiren und destilliren, und schmilzt erst über 250° unter Bräunung

und partieller Zersetzung. Beim Erhitzen im Röhrechen blüht sie sich stark auf und entwickelt braune nach Blausäure riechende Dämpfe. Da die Säure nicht vollkommen alkalifrei darzustellen war, so habe ich zur Feststellung ihrer Formel das Silbersalz benutzt. Dasselbe wird aus der Lösung des Kalisalzes durch salpetersaures Silber als schön gelber Niederschlag gefällt, welcher unlöslich in Salpetersäure ist und daher leicht von dem etwa beigemengten kohlensaurem Silber (aus dem kohlensauren Salz des Aetzkalis) befreit werden konnte. Der Niederschlag wurde vollständig rein ausgewaschen, und bei 100° getrocknet zur Analyse verwandt. Er besitzt nach derselben die Formel $CN.COOAg$.

Zur Silberbestimmung wurde das Salz durch längeres Digeriren mit einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure in Chlorsilber übergeführt, da die Bestimmungen, welche durch einfaches Glühen der Substanz ausgeführt wurden, keine gut stimmenden Zahlen gaben.

0,4522 Substanz lieferten auf diese Weise 0,8665 Chlorsilber.
0,6173 Substanz gaben 0,291 Kohlensäure.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₂ 24	13,43	13,5
Ag 108	60,67	60,7
N 14	7,96	
O ₂ 32	18,04	
178	100,00	

Von den Salzen der Paracyankohlensäure ist das Kalisalz die einzige gut krystallisirende Verbindung. Dasselbe wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung im luftleeren Raum in langen Nadeln erhalten, da es beim Eindampfen unter Bildung von oxalsaurem Salz zersetzt wird. Am besten wird es aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol abgetrennt. Ein so erhaltenes Product gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $CN.COOK$ entsprechen.

0,724 Substanz lieferten durch Erhitzen mit Schwefelsäure 0,523 schwefelsaures Kali = 0,226 Kalium.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₂	24	
K	39	35,7
N	14	
O ₂	32	35,3
	109	

Die Lösung des Kalisalzes giebt mit den meisten Metallsalzlösungen Niederschläge.

Chlorcalcium erzeugt einen weissen, in viel Wasser und Essigsäure löslichen Niederschlag.

Essigsäures Blei liefert ein weisses krystallinisches Pulver.

Mit salpetersäurem Silber entsteht ein citronengelber Niederschlag, der am Licht bald braun wird. Derselbe ist löslich in Ammoniak, und wird, wie Chlorsilber und Cyansilber aus der Lösung durch Salpetersäure gefällt.

Durch salpetersäures Quecksilberoxydul wird ein gelbliches krystallinisches Pulver abgeschieden.

Quecksilberchlorid fällt die Lösung rein weiss. Der Niederschlag ist in Wasser leichter löslich, als der vorige.

Eisenchlorid bringt einen hellbraunen, schwefelsaures Kupfer einen hellgrünen Niederschlag hervor.

Salpetersäures Kadmiumoxyd und schwefelsaures Zinkoxyd geben weisse unlösliche Niederschläge.

Paracyankohlensäuremethyläther.



Derselbe wird durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Jodmethyl und paracyankohlensäurem Silber, bei Gegenwart von Alkohol, im geschlossenen Rohr auf 100° dargestellt. Das gebildete Jodsilber wird mit Alkohol ausgekocht, die etwas braune Lösung mit Thierkohle entfärbt und bis zur Krystallisation eingedampft. Er bildet sich ebenfalls, und dies ist der geeignetste Weg zu seiner Darstellung, durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf den gewöhnlichen Cyankohlensäuremethyläther. Die Polymerisirung geht jedoch nicht so rasch, wie bei der Aethylverbindung von statten, und erst nach wochenlangem Stehen ist ein beträchtlicher Theil des Aethers umgewandelt. Die aus

heissem Alkohol umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse genau auf die Formel $\text{CN} \cdot \text{COOCH}_3$ stimmende Zahlen.

0,3121 Substanz gaben 0,4799 Kohlensäure und 0,1162 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₃	36	42,35	42,21
H ₃	3	3,52	3,81
N	14	16,47	
O ₂	32	37,65	
	85	99,99	

Der Aether krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 154° schmelzen.

Paracyankohlensäureisobutyläther.



Der Aether wurde auf dieselbe Weise, wie die beiden bereits beschriebenen, durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf den gewöhnlichen Butyläther der Cyankohlensäure dargestellt. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Körpers gab Zahlen, welche auf die Formel $\text{CN} \cdot \text{COOC}_4\text{H}_9$ stimmen.

0,8143 Substanz gaben 0,65 Kohlensäure und 0,2007 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₆	72	56,70	56,42
H ₉	9	7,10	7,49
N	14	11,00	
O ₂	32	25,20	
	127	100,00	

Der Isobutyläther krystallisirt am besten aus heissem Alkohol, und wird beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen weissen Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen bei 158°, und werden bei stärkerem Erhitzen zersetzt. In seinen sonstigen Reactionen ist der Aether der Aethylverbindung vollkommen ähnlich.

Paracyankohlensäureamid.

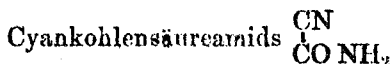


Wird der Aethyläther der polymeren Cyankohlensäure mit wässrigem oder noch besser mit alkoholischem Am-

216 Weddige: Ueber die Cyankohlensäure,

moniak einige Zeit in der Wärme digerirt, so verwandelt er sich in eine weisse amorphe Substanz, welche in Alkohol, Aether und Wasser fast ganz unlöslich ist. Sie wurde daher durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol von dem etwa unzersetzt gebliebenen Aether befreit, und nach dem Trocknen bei 100° zur Analyse verwandt.

Sie besitzt nach derselben die Zusammensetzung des



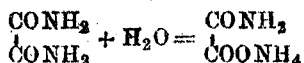
0,3526 Substanz lieferte 0,4474 Kohlensäure und 0,1632 Wasser.

0,3614 Substanz gaben 1,013 Platin.

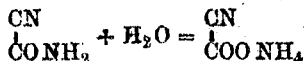
	Formel:	Berechngt:	Gefunden:
C ₂	24	34,28	34,4
H ₃	2	2,82	3,1
N ₂	28	40,00	39,7
O	16	22,00	—
	<u>70</u>	<u>100,00</u>	

Das Amid ist ein weisses amorphes Pulver, welches auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Struktur zeigt. Ein Lösungsmittel für dasselbe konnte nicht aufgefunden werden. Alkohol, Aether, Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig u. s. w. lösen beim Kochen nur ganz geringe Spuren, welche beim Erkalten wieder amorph abgeschieden werden. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Amid, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung brauner Dämpfe und eines der Blausäure ähnlichen Geruchs, so dass auch durch Sublimation die Ueberführung in krystallinische Form nicht zu realisiren war. Bei einem Versuch, das Amid im Kohlensäurestrom zu sublimiren, wurde ebenfalls der grösste Theil zersetzt. Gegen Säuren ist dasselbe in der Kälte vollkommen indifferent; beim Erhitzen mit denselben wird es in Oxalsäure übergeführt. Dieselbe Umwandlung erleidet es durch Alkalien. Durch längeres Kochen mit wässrigem Ammoniak, wird das Amid in cyankohlensaures Ammonik übergeführt, eine Reaction, welche der Umwandlung des Oxamids in Oxaminsäure analog ist.

I.



II.



Wird die Verbindung mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, so entsteht ein krystallinisches in Alkohol lösliches Product, dessen Untersuchung wegen Mangels an Material noch nicht zu Ende geführt ist.

Voraussichtlich werden die Wasserstoffatome des Amids der Substitution fähig sein, und behalte ich mir vor, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Paracyankohlensäuremethylamid.



Aehnlich dem Ammoniak wirken die Amine auf den polymeren Aether unter Bildung von substituirten Cyankohlensäureamiden ein. Es wurde die Einwirkung von Methylamin und Anilin untersucht, und die entstehenden Producte, welche sich durch ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen vortheilhaft vor dem Ammoniakderivat auszeichnen, etwas näher studirt.

Wird der in Alkohol suspendirte Aethyläther mit alkoholischem Methylamin behandelt, so erhält man nach dem Umschütteln des Gemisches eine klare Lösung, welche sich sehr bald ziemlich stark erwärmt, und dann nach kurzer Zeit plötzlich zu einem dicken Brei seidenglänzender Nadeln erstarrt.

Mehrfache Analysen der Substanz gaben immer einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt, als ihn die Formel CN.CO NHCH_3 verlangt, was ich mir nur dadurch zu erklären weiss, dass durch den Ammoniakgehalt des zu den Versuchen benutzten Methylamins, ausser der Methylverbindung etwas von dem gewöhnlichen Cyankohlensäureamid entstanden ist, welches derselben so hartnäckig anhaftet, dass sie durch Umkrystallisiren nicht ganz davon befreit

werden kann. Das zur Darstellung angewandte Methylamin war durch Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure auf Chlorpikrin bereitet, und scheint demnach auch bei dieser Methode die Entstehung von Ammoniak nicht ganz vermieden zu werden. Der Platingehalt des salzsauren Methylamin-Platinchlorid wurde dem entsprechend um $\frac{9}{10}$ p.C. zu hoch gefunden. Für die Verunreinigung der Methylverbindung durch das Amid spricht auch noch der Umstand, dass der Kohlenstoffgehalt durch häufiges Umkrystallisiren der Substanz vergrößert wurde. In der 2—3mal umkrystallisirten Verbindung wurden 3 p.C., in der 10—12mal umkrystallisirten nur 1 p.C. der für die Formel CN.CO NHCH_3 berechneten Menge zu wenig gefunden. Auf die Menge des gefundenen Wasserstoffs kann die Verunreinigung durch das Amid keinen Einfluss haben, da derselbe in den beiden Substanzen nur um $\frac{3}{10}$ p.C. differirt. Ich trage übrigens kein Bedenken, dem Amid die Formel CN.CO NHCH_3 beizulegen, da sich in analoger Weise aus Anilin und Cyankohlensäureäther ein Körper bildet, welchem nach der Analyse die Formel $\text{CN.CO NHC}_6\text{H}_5$ zukommt.

Die Analyse der Methylverbindung gab folgende Resultate.

I.

0,3619 Substanz gaben 0,5408 Kohlensäure und 0,1671 Wasser.

II.

0,3175 Substanz gaben 0,4887 Kohlensäure und 0,1448 Wasser.

	Formel:	Berechnet:	Gefunden:	
			I.	II.
C ₃	36	42,86	40,50	41,93
H ₄	4	4,78	5,31	5,07
N ₂	28	33,33	—	—
O	16	19,03	—	—
	84	100,00		

Das Paracyankohlensäuremethylamid ist leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen weissen seideglänzenden Nadeln, welche nach dem Trocknen matt und glanzlos werden

Es schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen verhält es sich ähnlich, wie das Amid; es zersetzt sich unter Entwicklung von braunen Dämpfen und unter Verbreitung eines den Nitrilen ähnlichen Geruchs.

Paracyankohlensäurephenylamid.



Dasselbe entsteht beim Kochen äquivalenter Mengen Anilin und Cyankohlensäureäthyläther in alkoholischer Lösung. Dieselbe erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei von feinen citronengelben Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt werden.

Die Analyse stimmt auf die Formel $\text{CN} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$.

0,3255 Substanz gaben 0,7803 Kohlensäure und 0,1089 Wasser.

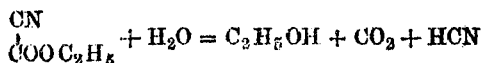
Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_8 96	65,75	65,72
H_6 6	4,11	3,73
N_2 28	19,18	—
O 16	10,96	—
146	100,00	—

Die Phenylverbindung ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich, ebenso in Wasser. Man erhält sie aus Alkohol in zarten feinen glänzenden Nadeln, von rein citronengelber Farbe. Getrocknet gleichen dieselben dem Chloranil. Sie sind nicht ohne Zersetzung sublimirbar, und entwickeln, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, schlecht riechende braune Dämpfe. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich die Verbindung wie das Amid.

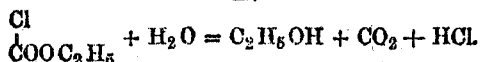
Zum Schluss mögen hier noch einige allgemeine Bemerkungen über die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Verbindungen Platz finden.

Zunächst mache ich auf die grosse Aehnlichkeit aufmerksam, welche zwischen den Aethern der Cyankohlen-

säure und denen der Chlorkohlensäure existirt, und welche an die Analogie zwischen Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff erinnert. Das Cyan in den Cyankohlensäureäthern wird fast mit derselben Leichtigkeit gegen andere einwerthige Radicale ausgetauscht, wie das Chlor in den entsprechenden Chlorverbindungen. Durch Wasser z. B. entsteht aus beiden Alkohol, Kohlensäure und Chlor- oder Cyanwasserstoff.

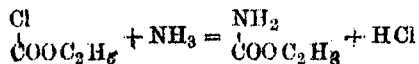
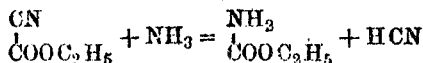


H.

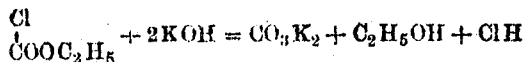
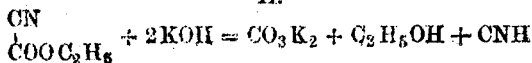


Mit Ammoniak liefern beide die Aether der Carbaminsäure, und bei allen Versuchen, die freien Säuren oder Salze aus denselben darzustellen, zerfallen sie in ganz analoger Weise.

L.



II.



Nur bei den Umwandlungen, welche auf gewissen der Cyangruppe zukommenden Eigenthümlichkeiten beruhen, zeigt der Cyankohlensäureäther ein von der Chlorverbindung verschiedenes Verhalten.

Dahin gehört die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in eine Säure überzugehen und durch Addition von Schwefelwasserstoff ein geschwefeltes Säureamid zu bilden. Die letztere Eigenschaft des Cyankohlensäureäthers scheint mir noch deshalb

von besonderem Interesse zu sein, weil sie bis jetzt nur am Cyan selbst und an den Cyanüren der aromatischen Reihe beobachtet ist, während sie den Cyanverbindungen der Fettsäurereihe, z. B. dem Methylecyanür und Aethylcyanür zu fehlen scheint. Ob den Cyanüren der Säureradicale, welche eine dem Cyankohlensäureäther analoge Constitution besitzen, diese Fähigkeit zukommt, ist noch nicht festgestellt, und bin ich augenblicklich damit beschäftigt, das Acetylcyanür CH_3COCN in dieser Richtung zu untersuchen.

Endlich seien noch die Regelmässigkeiten erwähnt, welche zwischen den Siedepunkten der Aether existiren. Dieselben differiren um 15° , wie die folgende Tabelle zeigt:

	Siedepunkt.
Methyläther	101 ^o
Aethyläther	116 ^o
Propyläther	unbekannt
Butyläther	146 ^o

Zwischen den Schmelzpunkten der polymeren Aether existiren solche Regelmässigkeiten nicht.

Die Resultate vorliegender Untersuchung nochmals kurz zusammengefasst, sind folgende:

Die Aether der Oxaminsäure werden durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, unter Verlust von ein Molekül Wasser, in die entsprechenden Aether der Cyankohlensäure übergeführt.

Dieselben sind unzersetzt siedende, wasserhelle Flüssigkeiten, welche bei Einwirkung von Wasser, Ammoniak oder substituirten Ammoniaken, unter Abspaltung von Blausäure, in Derivate der Kohlensäure übergeführt werden.

Starke Säuren bewirken ihre Umwandlung in Oxalsäure. Sie haben die Fähigkeit, sich mit Schwefelwasserstoff zu verbinden, und Aether einer geschwefelten Oxaminsäure zu liefern,

Unter dem Einfluss von Brom und Salzsäure werden

sie in polymere Verbindungen, Paracyankohlensäureäther, umgewandelt, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, und aus denen durch geeignete Reactionen die freie Paracyankohlensäure, deren Salze, Amid und substituirte Amide gewonnen werden.

Leipzig im August.

Ueber Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren;

von

Dr. Felix Schwarze.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche wurden in der Absicht unternommen, das noch unbekannt Triphenylphosphin darzustellen.

Insbesondere den Untersuchungen Hofmann's verdanken wir die nähere Kenntniss der Amine und Phosphine, sowie die Darstellung einer grossen Anzahl von Verbindungen, welche in diese Gruppe gehören.

Doch waren bis vor Kurzem von den Amininen, welche den Benzolrest Phenyl enthalten, nur das Anilin und das Diphenylamin bekannt. Erst neuerdings haben Merz und Weith die Darstellung von Triphenylamin aus Anilin, sowie aus Diphenylamin nach einer besonderen Methode beschrieben.¹⁾

Viel lückenhafter ist unsere Kenntniss der entsprechenden Phosphine. Von den drei phenylhaltigen Phosphinen konnte bis jetzt nur das primäre erhalten werden, welches von Michaelis dargestellt wurde durch Einwirken von Jodwasserstoff auf das ebenfalls von ihm gewonnene Phosphorylchlorid.²⁾

Es sind also zur Gewinnung aller oben erwähnten Amine, sowie des primären Phosphins besondere Methoden angewendet worden, da nicht eine einzige der vielen Dar-

¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 6, 1514.

²⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 7, 6.

stellungsweisen, welche zur Gewinnung der Phosphine und Amine im Allgemeinen dienen, auf die Darstellung ihrer Phenyl enthaltenden Analogen Anwendung erleiden kann.

Die allgemeinste Methode zur Darstellung organischer Ammoniake — bestehend in der Einwirkung des Jodids eines Alkoholradicals auf Ammoniak, bezw. auf das nächst niedere Amin — kann zur Erzeugung phenylhaltiger Amine nicht verwandt werden, weil die Haloïdderivate des Benzols zu solchen doppelten Zersetzungen unfähig sind.

Dasselbe gilt von der Darstellung der entsprechenden Phosphine; bekanntlich ist es Hofmann nicht gelungen, die von ihm gefundene Reaction mit Jodphosphonium zur Gewinnung phenylhaltiger Phosphine zu verwerthen.

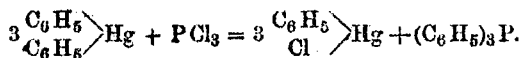
Von den beiden ältesten allgemeinen Methoden zur Darstellung tertiärer Phosphine leidet die eine — nach welcher das tertiäre Phosphin erhalten wird durch Einwirkung von Kaliumphosphid auf das Jodid des betreffenden Alkoholradicals — im Allgemeinen an dem Uebelstande, dass die Darstellung der metallischen Phosphide erhebliche Schwierigkeiten darbietet, während die Anwendung der zweiten — Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf die Zinkverbindung des betreffenden Radicals — zur Darstellung des Triphenylphosphins von vornherein unmöglich erscheint, da dieselbe die Existenz des Zinkphenyls voraussetzt, dessen Gewinnung durch Einwirken von metallischem Zink auf eines der Monohaloids-substitutionsproducte des Benzols nicht gelingt wegen der grossen Stabilität der letztgenannten Körper.

Es lag nahe, die eben erwähnte allgemeine Methode der Darstellung tertiärer Phosphine in der Weise für die Gewinnung des Triphenylphosphins nutzbar zu machen, dass man Dreifach-Chlorphosphor einwirken liess auf Quecksilberdiphenyl.

Die Entdecker des Quecksilberdiphenyls — Dreher und Otto — haben auch diesen Versuch angestellt.¹⁾ Der Process verläuft jedoch nicht in derselben Weise wie

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 130.

bei der Darstellung des Triäthylphosphins, es bildet sich nicht das Additionsproduct von Triphenylphosphin mit Quecksilberchlorid, sondern es entsteht in der Hauptsache Monophenylquecksilberchlorid, welches Resultat die genannten Chemiker veranlasste die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Quecksilberdiphenyl durch folgende Gleichung auszudrücken



Eine Mittheilung über Versuche zur Isolirung des Triphenylphosphins, welches sich obiger Gleichung zufolge neben Monophenylquecksilberchlorid bilden soll, ist von Dreher und Otto nicht gemacht worden.

Ich unternahm eine Wiederholung des Versuchs, welche das nämliche Resultat lieferte. Eine Verbrennung des krystallinischen Productes gab die folgenden Werthe:

0,541 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben

0,474 Grm. CO₂ oder 23,89 p. C. C.

0,091 „ H₂O „ 1,87 „ H.

Gefunden:		Formel	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \text{>}$ verlangt:
C	23,89		23,08
H	1,87		1,60
Cl			11,22
Hg			64,10
			<hr/> 100,00

War bei dieser Reaction wirklich Triphenylphosphin entstanden, so musste sich dasselbe in dem überschüssigen Dreifach-Chlorphosphor aufgelöst befinden. Die Destillation dieser Flüssigkeit ergab ausser Dreifach-Chlorphosphor einen Rückstand, welcher Spuren von Krystallisation zeigte, jedoch in so geringer Menge auftrat, dass sehr grosse Massen von Quecksilberdiphenyl zur Verwendung hätten gelangen müssen, um eine zur Untersuchung genügende Portion des Stoffes zu erhalten.

Alle Methoden, welche zur Darstellung tertiärer Phosphine im Allgemeinen dienen, sind demnach auf die Gewinnung des Triphenylphosphins nicht übertragbar, und

es hat auch die letzterwähnte Methode ein ungünstiges Resultat ergeben.

Da nun die Kenntniss dieses Phosphins und seiner Derivate von nicht unbedeutendem wissenschaftlichen Interesse sein würde, so versuchte ich — auf Anregung des Herrn Professor Carstanjen — die Bildung des tertiären Phenylphosphins auf die Weise herbeizuführen, dass ich den bisher noch nicht bekannten Phenyläther der Tetrasulfophosphorsäure $PS(SC_6H_5)_3$ (dessen Darstellung und Eigenschaften weiter unten angegeben sind) der Einwirkung entschwefelnder Agentien unterwarf.

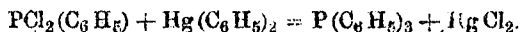
Wenn diese Versuche auch nicht den gewünschten Erfolg hatten, so mögen dieselben doch an dieser Stelle erwähnt werden, da in Hinblick auf dieselben die Darstellung der unten beschriebenen Phenyläther unternommen wurde.

Es wurde versucht, die Entschwefelung des Phenyläthers der Tetrasulfophosphorsäure herbeizuführen durch Einwirkung von Wismuth, späterhin von Thallium, welche Metalle bei einer grossen Verwandtschaft zum Schwefel ein relativ sehr geringes Vereinigungsbestreben zum Phosphor besitzen. Die Vereinigung des Phenyläthers mit dem Metall geschah in verschiedener Weise. Bald wurde das Metall einfach mit der organischen Substanz zusammengeschmolzen und längere Zeit in diesem Zustande erhalten, bald wurde das Gemisch im geschlossenen Rohr bis zum Schmelzpunkt des Metalles und darüber hinaus stundenlang erhitzt, endlich wurden Dämpfe des Aethers über erhitzte Kupferdrehspäne geleitet.

In allen Fällen trat auch eine Reaction in dem Sinne — wie vermuthet — ein, denn es wurde die Bildung des betreffenden Schwefelmetalles stets beobachtet, doch war die Entschwefelung nie eine vollständige zu nennen, da die Producte stets als schwefelhaltig sich herausstellten.

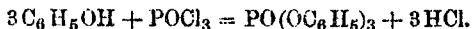
Es möge an dieser Stelle bemerkt werden, dass das Triphenylphosphin sehr wahrscheinlich erhalten werden kann aus der schon oben erwähnten, von Michaelis vor einiger Zeit dargestellten Verbindung von der Formel

$\text{PCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, welche dieser Chemiker erhielt, indem er Dämpfe von Dreifach-Chlorphosphor und Benzol gleichzeitig durch ein glühendes Rohr leitete.¹⁾ Diese Verbindung stellt das Dichlorid des Monophenylphosphins dar. Michaelis schildert dasselbe als eine sehr reactionsfähige Substanz; es möchte sich daher ein Versuch, diesen Körper in Triphenylphosphin überzuführen, der Mühe wohl verlohnen. Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl würde — wenn die beiden Körper überhaupt in Reaction treten — kaum etwas anderes als Triphenylphosphin gebildet werden können, nach der Gleichung:



Die Phenyläther.

Carius hat die Aethyläther der Phosphorsäure, sowie der Sulfoderivate dieser Säure auf verschiedene Weise dargestellt,²⁾ so auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphorsulfochlorid auf Alkohol und auf Mercaptan, während Glutz diese Darstellungsmethode auf den Phenyläther der Phosphorsäure übertrug, indem er die Vermuthung aussprach³⁾, dass — da bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenol eine Bildung von Phosphoroxychlorid nicht beobachtet wurde — das Phosphoroxychlorid selbst sich mit Phenol umsetze im Sinne der folgenden Gleichung:



Diese Vermuthung wird bestätigt durch die Thatsache, dass bei dem Vermischen von Phenol mit Phosphoroxychlorid reichliche Mengen von Chlorwasserstoff frei werden, und dass das Product der Vereinigung beider Körper nach längerem Stehen in derselben Weise krystallisirt, wie das phosphorsaure Phenyl, welches der obigen Gleichung zufolge bei dieser Reaction gebildet wird.

¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 6, 601, 816.

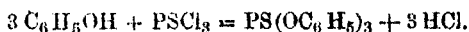
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 190.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 183.

Darstellung und Eigenschaften des Phenyläthers der Monosulfophosphorsäure.

Die eben erwähnte Umsetzungsweise des Phenols mit Phosphoroxychlorid machte es wahrscheinlich, dass man bei Anwendung von Phosphorsulfochlorid an Stelle von Phosphoroxychlorid durch das gleiche Verfahren einen Körper erhalten werde von der Zusammensetzung $\text{PS}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, den Phenyläther der Monosulfophosphorsäure.

Der Bildungsprocess dieses Körpers würde Ausdruck finden in der Gleichung:



Dieser Gleichung entsprechende Mengen von Phenol und Phosphorsulfochlorid wurden in einer Kochflasche vermischt, und da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht zu bemerken war, so wurde das Gemisch am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und hiermit fortgeföhren, bis die Flüssigkeit begann sich dunkel zu färben. Während der ganzen Operation entwichen Dämpfe von Chlorwasserstoff.

Nach dem Erkalten des Productes und der Behandlung desselben mit Natronlauge war die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher in heissem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten weisse nadelförmige Krystalle ab, welche der Analyse unterzogen wurden.

Die Resultate derselben sind die folgenden:

I.

0,272 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben

0,626 Grm. CO_2 oder 62,76 p. C. C.

0,115 „ H_2O „ 4,70 „ H.

0,563 Grm. nach der Methode von Carius behandelt, lieferten

0,393 Grm. BaSO_4 oder 9,41 p. C. S.

0,184 „ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ „ 9,06 „ P.

II.

0,246 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben

0,571 Grm. CO_2 oder 63,17 p. C. C.

0,103 „ H_2O „ 4,64 „ H.

0,468 Grm. nach der Methode von Carius behandelt, lieferten
0,332 Grm. BaSO_4 oder 9,76 p. C. S.

0,416 Grm. in gleicher Weise behandelt, ergaben
0,134 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder 8,99 p. C. P.

	I.	II.	Formel $\text{PS}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ verlangt
C	62,76	63,17	65,16
H	4,70	4,64	4,39
S	9,41	9,76	9,36
P	9,06	8,99	9,06
O	—	—	14,03
			100,00

Die Eigenschaften des Phenyläthers der Monosulfo-
phosphorsäure sind folgende:

Der Körper bildet kleine weisse nadelförmige Kry-
stalle, welche — dem Lichte ausgesetzt — sich roth färben,
aber die rothe Färbung wieder verlieren, wenn sie der
Einwirkung des Lichtes entzogen werden. Die Krystalle
sind unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol,
Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus
der alkoholischen Lösung scheiden sich bei längerem Stehen
besonders schön ausgebildete Krystalle ab. Der Schmelz-
punkt derselben liegt bei 49° . Geschmolzen stellt der
Körper ein gelbes Oel dar, welches nicht ganz unzersetzt
flüchtig ist, und dessen Siedepunkt höher liegt als der
des Quecksilbers. Aus der alkoholischen Lösung des
Körpers fällt Thalliumoxydullösung den Schwefel in Form
von Schwefelthallium aus; die restirende alkoholische Flüs-
sigkeit scheidet beim allmählichen Verdunsten des Lösungs-
mittels schöne Krystalle ab, welche ihrer Form und Bil-
dungweise zufolge jedenfalls phosphorsaures Phenyl dar-
stellen.

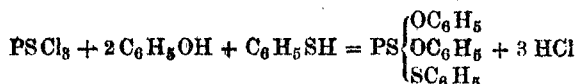
Durch Kochen mit Wasser wird der Aether nicht
verändert; ebenso wenig wird derselbe durch concentrirte
Salpetersäure angegriffen. Rothe rauchende Salpetersäure
bewirkt eine theilweise Oxydation unter Abscheidung eines
rothen Oeles, das jedenfalls ein Nitroproduct des Körpers
ist. Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure unter
gleichzeitigem Erwärmen und Druck erfährt der Aether
vollständige Oxydation.

Der Phenyläther der Disulfophosphorsäure.

Dieser Aether, welchem eine der Formeln $PS \begin{cases} SC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{cases}$

oder $PO \begin{cases} SC_6H_5 \\ SC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{cases}$ zukommen würde, wird durch Einwirkung

von Phosphorsulfochlorid, bezw. von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von Phenol und Phenylmercaptan, z. B. nach der Gleichung:



nicht erhalten werden können, da bei dieser Reaction voraussichtlich ein Gemisch der Phenyläther mehrerer Sulfophosphorsäuren entsteht.

Aus demselben Grunde ist es von vornherein unwahrscheinlich — durch die Wahl verschiedener Mengenverhältnisse des Gemisches von Phenol und Mercaptan — zu gewissen interessanten Isomerien zu gelangen, wie eine

solche z. B. zwischen den Aethern $PO \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ SC_6H_5 \end{cases}$ und $PS \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{cases}$

sich herausstellen würde.

Da jedoch der Aethyläther der Disulfophosphorsäure von Carius gewonnen worden ist durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Aethylalkohol, so hielt ich es für angezeigt, das Product der Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Phenol einer Prüfung auf die Anwesenheit des Phenyläthers der Disulfophosphorsäure zu unterwerfen.

Bekanntlich entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Fünffach-Schwefelphosphor nicht allein Phenylmercaptan, sondern es wird diese Reaction auch zur Darstellung von Phenylsulfid, welches bei 292° siedet, benutzt. Das Product, welches — jedenfalls auf Grund eines Gehaltes von sauren Aethern geschwefelter Phosphorsäuren — saure

Reaction besitzt, enthält jedoch auch Substanzen, deren Siedepunkte noch höher liegen als der eben angegebene des Schwefelphenyls; es konnte die Gegenwart des Phenyläthers der Disulfophosphorsäure in dieser höher siedenden Partie des Productes um so mehr vermuthet werden, als ja der Siedepunkt des Körpers — analog denen der übrigen Aether — höher liegen wird als der des Quecksilbers.

Die Trennung des Schwefelphenyls von dem Aether in dem höher als 200° siedenden Theile des Productes der Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Phenol kann durch Destillation nicht geschehen, da bei der Siedetemperatur des Schwefelphenyls die ganze Masse sich zersetzt.

Da die Lösungsmittel der Phenyläther dieselben sind, wie die des Phenylsulfids, so kann durch dieselben eine Trennung der beiden Stoffe ebenfalls nicht bewirkt werden.

Bekanntlich liefert Schwefeläthyl, in alkoholischer Lösung mit Lösungen von Quecksilberchlorid oder Platinchlorid versetzt, Niederschläge, welche Additionsproducte des Sulfids mit dem betreffenden Metallhaloide darstellen. Dasselbe ist auch für das Schwefelphenyl bekannt bezüglich seines Verhaltens gegen Platinchlorid.

Es wurde nun versucht, die Trennung des Schwefelphenyls vom Phenyläther durch Einwirkung von Quecksilberchlorid herbeizuführen.

Nachdem das über 200° siedende Oel durch Behandeln mit Natronlauge von den sauren Aethern befreit und alsdann mit Wasser gewaschen worden war, wurden alkoholische Lösungen von Quecksilberchlorid und des Oeles vermischt. Es entstand ein gelbrother Niederschlag, welcher Quecksilber, Schwefel und organische Substanz enthielt; aus dem alkoholischen Filtrat wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Quecksilberchlorid entfernt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeeengt, und das hierdurch ausgefallene Oel mit wässriger Natronlauge und dann mit Wasser behandelt.

Es resultirte so ein fast farbloses Oel von neutraler

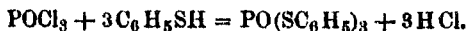
Reaction, welches weder von selbst noch bei Anwendung künstlicher Mittel in den krystallinischen Zustand überging.

Der Geruch des Körpers, sowie der Umstand, dass sein Siedepunkt höher liegt als der des Quecksilbers, sprechen dafür, dass derselbe ein Analogon der Phenyläther der Mono-, Tri- und Tetrasulfophosphorsäure ist, während die entsprechende Bildung des Aethyläthers der Disulfophosphorsäure darauf hinweist, dass der Körper in der Hauptsache nichts anderes ist als der Phenyläther der Disulfophosphorsäure.

Die Resultate der Analysen des Oeles stimmten jedoch mit den von der Formel $\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ verlangten Zahlen nicht überein und es scheinen sich demnach bei der Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Phenol die Aether mehrerer Sulfophosphorsäuren zu bilden, welche von einander nicht getrennt werden können. Der Phenyläther der Trisulfophosphorsäure scheint jedoch in dem Oel nicht enthalten zu sein, da dasselbe — mit Wasser erwärmt — saure Reaction nicht annimmt.

Darstellung und Eigenschaften des Phenyläthers der Trisulfophosphorsäure.

Es war nunmehr vorauszusehen, dass — analog der Gewinnung des Phenyläthers der Monosulfophosphorsäure — durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylmercaptan ein Körper von der Formel $\text{PO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ erhalten werden könnte, entsprechend der Gleichung:



Durch Kochen eines dieser Gleichung entsprechenden Gemenges wurde unter Entweichen von Chlorwasserstoff ein dunkelrothes Oel erhalten, welches — nachdem es mit Natronlauge behandelt und alsdann mit Wasser gewaschen worden war — in Alkohol gelöst wurde.

Aus dieser kalt gesättigten alkoholischen Lösung setzten sich bei längerem Stehen wohl ausgebildete Krystalle — anscheinend monokline Prismen — ab, welche der Analyse unterzogen wurden.

Dieselbe ergab die folgenden Werthe:

0,374 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten

0,793 Grm. CO₂ oder 57,81 p. C. C.

0,143 „ H₂O „ 4,24 „ H.

0,460 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben

0,901 Grm. CO₂ oder 58,74 p. C. C.

0,171 „ H₂O „ 3,92 „ H.

	I.	II.	Formel PO(SC ₆ H ₅) ₃ verlangt
C	57,81	58,74	57,75
H	4,24	3,92	4,01
P	—	—	6,28
S	—	—	25,67
O	—	—	4,29

			100,00

Die den Phenyläther der Trisulfphosphorsäure darstellenden Krystalle schmelzen bei 72° und sind unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Der Körper ist nicht unzersetzt flüchtig; sein Siedepunkt liegt höher als der des Quecksilbers. Gegen Salpetersäure verhält er sich wie seine Analogen.

Dagegen zeigt dieser Aether eine merkwürdige Anomalie in Bezug auf sein Verhalten gegen Wasser.

Während die übrigen Aether durch Kochen mit Wasser nicht angegriffen werden, genügt schon gelindes Erwärmen, um eine Zersetzung des Phenyläthers der Trisulfphosphorsäure herbeizuführen.

Bei dieser Zersetzung nimmt das Oel saure Reaction an und Wasser zieht aus ihm eine Säure aus; die hierdurch erhaltene saure Flüssigkeit zersetzt die Lösungen der kohlensuren Salze und bewirkt Niederschläge in Metallsalzlösungen; beim Verdunsten des Lösungsmittelscheidet sich aus dieser sauren Flüssigkeit ein Oel ab, welches in Kältemischung zu rosettenförmig gruppirten Nadeln erstarrt, die in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind, und deren Schmelzpunkt bei 40° liegt.

Bei der Zersetzung bildet sich noch ein Körper von neutraler Reaction, welcher beim Behandeln der ganzen Masse mit Wasser ungelöst zurückbleibt; derselbe krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 49°.

Um zu erkennen, in welcher Weise das Wasser zersetzend auf den Phenyläther der Trisulfophosphorsäure einwirkt, wurden die beiden bei der Zersetzung erhaltenen Körper der Analyse unterworfen.

Die Resultate der Analyse des sauren Körpers waren nicht in Einklang zu bringen mit den Werthen, welche

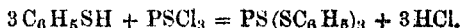
die Formeln $\text{PO} \begin{cases} \text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{SH} \end{cases}$ und $\text{PO} \begin{cases} \text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{SH} \\ \text{SH} \end{cases}$ verlangen, ebenso

wenig stimmten die analytischen Resultate des neutralen Zersetzungsproductes überein mit den für irgend einen neutralen Aether gültigen Zahlen, woraus hervorgeht, dass sich der Phenyläther der Trisulfophosphorsäure bei gelindem Erwärmen mit Wasser zersetzt in ein in Wasser unlösliches Gemenge neutraler Phenyläther und ein in Wasser lösliches Gemisch von sauren Phenyläthern geschwefelter Phosphorsäuren.

Es ist dieses Verhalten des Phenyläthers der Trisulfophosphorsäure — wenigstens in Bezug auf die Bildung von Aethersäuren — analog dem Verhalten des entsprechenden Aethyläthers.

Darstellung und Eigenschaften des Phenyläthers der Tetrasulfophosphorsäure.

Ganz analog der Bildungsweise der Phenyläther der Mono- und Trisulfophosphorsäure kann man den bereits erwähnten Phenyläther der Tetrasulfophosphorsäure gewinnen, indem man Phosphorsulfochlorid auf Phenylmercaptan einwirken lässt, entsprechend der Gleichung:



Auf die angegebene Weise wurde ein krystallinischer Körper erhalten, dessen Analyse Werthe lieferte, die mit

denen übereinstimmen, welche der Formel des Phenyläthers der Tetrasulfophosphorsäure $PS(SC_6H_5)_3$ entsprechen:

0,180 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben

0,367 Grm. CO_2 oder 55,38 p. C. C.

0,075 „ H_2O „ 4,64 „ H.

0,153 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten

0,309 Grm. CO_2 oder 55,18 p. C. C.

0,058 „ H_2O „ 4,21 „ H.

	I.	II.	Formel $PS(SC_6H_5)_3$ verlangt
C	55,38	55,18	55,38
H	4,64	4,21	3,85
S	—	—	32,82
P	—	—	7,95
			100,00

Die Eigenschaften des Phenyläthers der Tetrasulfophosphorsäure sind folgende:

Der Aether bildet schöne weisse seideglänzende Nadeln, welche bei 86° schmelzen und unlöslich sind in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Geschmolzen stellt der Körper ein nicht unzersetzt flüchtiges gelbes Oel dar, dessen Siedepunkt so hoch liegt, dass er durch ein Quecksilberthermometer nicht mehr angezeigt werden kann. Gegenüber der Einwirkung von Wasser und von Salpetersäure verhält sich dieser Körper dem Phenyläther der Monosulfophosphorsäure analog.

Die den Phenyläthern geschwefelter Phosphorsäuren gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind — kurz zusammengefasst — die folgenden.

Diese Körper besitzen dieselben Lösungsmittel, sie haben — so weit als sie rein erhalten wurden — krystalinische Form und ihre Siedepunkte liegen höher als der des Quecksilbers. Die beiden letzten Eigenschaften theilen die Phenyläther der Sulfophosphorsäuren mit dem phosphorsauren Phenyl.

Von den Methyläthern geschwefelter Phosphorsäuren unterscheiden sich diese Körper durch ihren Aggregat-

zustand, durch ihre Siedetemperatur und durch die Unfähigkeit, mit Metallhaloiden, z. B. mit Quecksilberjodid direct Additionsverbindungen einzugehen.

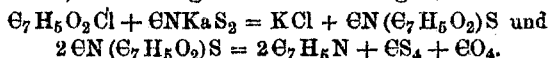
Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung;

von

Linné Lössner.

Bereits im Jahre 1866 berichtet Limpricht¹⁾ über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium und sagt hierüber ungefähr Folgendes:

„Wird Schwefelcyankalium mit Benzoylchlorid übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhaftere Reaction ein, das Gemenge erhitzt sich stark, es zeigt sich starker Geruch nach Schwefelkohlenstoff, und man erhält eine braungelbe, leicht zerreibliche Masse, welche, der Destillation unterworfen, eine ziemliche Menge Benzonitril mit Schwefelkohlenstoff und Benzoëssäure gemischt giebt“. Limpricht ist der Meinung, dass sich wahrscheinlich zuerst Schwefelcyanbenzoyl bildet, welches sich aber sogleich wieder zersetzt und zwar (in älterer Schreibweise) nach folgenden Gleichungen:



Er hat demnach das Schwefelcyanbenzoyl, zu dessen Darstellung er den beschriebenen Versuch angestellt hatte, nicht erhalten.

Nach Quadrat²⁾ würde sich indess dieser Körper durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Bittermandelöl darstellen lassen.

Es bilden sich beim Vermischen dieser Verbindungen zwei Schichten, aus der unteren scheiden sich farblose, meist körnige Krystalle aus, die durch Pressen zwischen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 99, 17 und dies. Journ. 70, 280.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 13.

Papier und Waschen mit Aether vollständig rein erhalten werden.

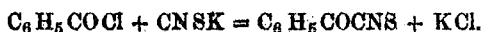
Quadrat betrachtet die hierbei entstehende Verbindung nach der Formel:



zusammengesetzt und bezeichnet sie, mit Rücksicht auf das Verhalten zu Eisenchlorid als Schwefelcyanbenzoyl.

Die weiteren Eigenschaften dieses Körpers will ich hier nicht erwähnen; man braucht nur einen Blick auf die von Quadrat angegebene Formel zu werfen, um zu erkennen, dass derselbe nichts weniger als Schwefelcyanbenzoyl ist.

Vom theoretischen Standpunkte aus hätte man erwarten sollen, dass die Methode von Limpricht zur Darstellung des Schwefelcyanbenzoyls wohl geeignet wäre, nur handelte es sich darum, für das Rhodankalium ein Lösungsmittel anzuwenden, welches die bei der Reaction entstehende Temperaturerhöhung vermindert und auf das Benzoylchlorid nicht zersetzend einwirkt. Ich glaubte dasselbe im absoluten Alkohol gefunden zu haben, der beim Erwärmen eine ziemliche Menge von Rhodankalium aufzulösen im Stande ist. Die Umsetzung musste eine sehr einfache sein:



Ein vorläufiger Versuch bestärkte mich in meiner Erwartung, es schied sich wirklich Chlorkalium ab und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung oder beim Vermischen derselben mit etwas Wasser wurden schöne gelbe Krystalle erhalten, die, mit Kalilauge gekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt, eine intensive Rhodanreaction gaben.

Behufs Darstellung des Körpers verfährt man am besten folgendermaassen:

Man bereitet sich zunächst durch Kochen von Rhodankalium mit absolutem Alkohol eine ziemlich concentrirte Lösung des ersteren, giesst die Flüssigkeit vorsichtig von dem ungelösten Salze ab (am besten in einen grossen Glas-

kolben), und fügt Benzoylchlorid in kleinen Mengen und zwar so lange zu, als noch ein deutlicher weisser Niederschlag von ausgeschiedenem Chlorkalium entsteht. Die Reaction ist von einem heftigen Aufwallen der Flüssigkeit und einer ziemlichen Wärmeentwicklung begleitet. Auf jeden Fall ist es gut, etwas Rhodankalium im Ueberschuss zu lassen, um nicht durch Bildung von benzoësaurem Aethyläther einen zu grossen Verlust an Benzoylchlorid zu erleiden, da ohnehin schon eine ansehnliche Menge des genannten Aethers nebenbei entsteht, wie ich weiter unten nachweisen werde.

Nicht unerwähnt will ich das Auftreten von Schwefelwasserstoffgas lassen, das sich ebenfalls durch den Geruch und die übliche Reaction mit Bleipapier zu erkennen giebt. Filtrirt man die nunmehr gelb gefärbte alkoholische Flüssigkeit von dem Chlorkalium ab, wäscht das Filter noch mit etwas heissem Alkohol nach und verdünnt die Lösung unter fortwährendem Umrühren so lange mit destillirtem Wasser, bis dieselbe eben anfängt, sich milchig zu trüben (man braucht je nach der Concentration $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des Volumens vom angewendeten Alkohol), so scheidet sich beim Erkalten eine Menge schön ausgebildeter gelber, ziemlich harter Nadeln ab, die oft zu einem förmlichen Haufwerk von wild durch einander geschobenen Krystallen anwachsen. Am Boden des Gefässes sind sie in der Regel mit einigen Oeltropfen gemischt. Diese bestehen aus benzoësaurem Aethyläther, in welchem noch Krystalle des betreffenden Körpers gelöst sind.

Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht so lange mit Wasser nach, als die ablaufende Flüssigkeit mit Eisenchlorid noch eine Rhodanreaction giebt, presst sie zwischen öfters zu erneuerndem Fliesspapier gut ab, und krystallisirt aus Alkohol von 80 p. C. um, den man, nachdem die Krystalle gelöst sind, mit etwas Wasser verdünnt, wie bereits vorher angegeben wurde.

Die so erhaltenen Krystalle sind schön ausgebildete, ziemlich lange, harte, prismatische Nadeln, von fast schwefelgelber Farbe, die, wenn sie sich aus einer schwa-

chen alkoholischen Lösung langsam ausscheiden, oft eine Länge von 3—4 Centimetern erreichen. Sie lösen sich sehr schwer in Wasser; kocht man sie aber längere Zeit mit viel Wasser, so lösen sie sich endlich auf und scheiden sich beim Erkalten unverändert wieder aus. Sehr leicht lösen sie sich in starkem Alkohol und in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 73—74°.

Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge enthält nur noch wenig von der neuen Substanz nebst viel benzoësaurem Aethyläther gelöst. Beide scheiden sich bei Zusatz von viel Wasser nach längerem Stehen ab. Die Flüssigkeit braucht oft mehrere Tage, ehe sie vollständig klar wird. Lässt man die erhaltene schwach gelbe, ölige Flüssigkeit mehrere Tage stehen, so scheiden sich die noch gelösten gelben Krystalle fast vollständig aus. Destillirt man jetzt den Aether, so geht der grösste Theil desselben bei 210—215° über. (Der Siedepunkt des benzoësauren Aethyläthers liegt bei 213°.)

Die Analysen des neuen Körpers wurden theils mit den direct erhaltenen, theils mit den aus der Verbindung mit Kali (s. w. u.) durch Salzsäure ausgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Krystallen ausgeführt.

Im ersten Falle ergaben die Analysen nicht genau übereinstimmende Resultate, da es äusserst schwer ist, die Krystalle völlig rein von anhaftendem benzoësaurem Aethyläther zu bekommen.

Im Folgenden sollen deshalb nur die Analysen der aus Kalisalz gewonnenen Substanz mitgetheilt werden.

Sämmtliche Verbrennungen wurden mittelst chromsauren Bleioxyds unter Vorlegen von reichlichen Mengen Kupferdraht ausgeführt. Die Bestimmungen von C und H ergaben folgende Zahlen:

0,3470 Substanz.

0,7304 CO₂ = 0,1992 C = 57,10 p. C.

0,1710 H₂O = 0,0190 H = 5,48 „

0,2000 Substanz.

0,4210 CO₂ = 0,11482 C = 57,41 p. C.

0,1020 H₂O = 0,0113 H = 5,65 „

ferner 0,2640 Substanz.

0,5570 CO₂ = 0,1519 C = 57,54 p. C.

0,1360 H₂O = 0,0151 H = 5,72 „

Die Schwefelbestimmungen wurden nicht nach der Carius'schen Methode, sondern mit Brom bei Vertheilung der Substanz unter Wasser ausgeführt. Die Einwirkung des Broms ist sehr lebhaft. Man muss daher mit dem Zutropfeln desselben sehr vorsichtig sein.

Diese Methode ist sehr leicht ausführbar und liefert verhältnissmässig genaue Resultate.

0,1830 Substanz.

0,2065 BaSO₄ = 0,0283 S = 15,39 p. C.

0,2135 Substanz.

0,2390 BaSO₄ = 0,0328 S = 15,36 p. C.

0,2870 Substanz.

0,3220 BaSO₄ = 0,0442 S = 15,40 p. C.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die volumetrische Methode gewählt.

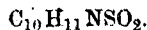
0,2065 Substanz.

11 Cc. Stickgas = 0,0135145 N = 6,54 p. C.

0,2690 Substanz.

11,75 Cc. Stickgas = 0,0139039 N = 6,74 p. C.

Aus den oben angeführten Analysen lässt sich folgende empirische Formel berechnen:

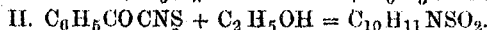
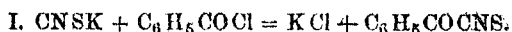


Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C ₁₀	= 120 = 57,42 p. C.	57,40 p. C.	57,41 p. C.	57,54 p. C.
H ₁₁	= 11 = 5,26 „	5,48 „	5,65 „	5,72 „
N	= 14 = 6,70 „	6,54 „	6,74 „	— „
S	= 32 = 15,31 „	15,39 „	15,36 „	15,40 „
O ₂	= 32 = 15,31 „	— „	— „	— „
209 100,00 p. C.				

Das Schwefelcyanbenzoyl: C₈H₅NSO enthält 58,89 p. C. C, 3,01 p. C. H, 8,66 p. C. N, 19,63 p. C. S und 9,81 p. C. O.

Der erhaltene Körper ist demnach kein Schwefelcyanbenzoyl. Vergleicht man aber beide Formeln mit

einander, so ergibt sich für die erstere ein Mehrgehalt von C_2H_6O , also die Bestandtheile des Alkohols. Derselbe scheint demnach bei der Reaction in Mitleidenschaft gezogen worden zu sein, wahrscheinlich, indem sich zunächst Schwefelcyanbenzoyl und Chlorkalium bilden, von denen ersteres die Elemente des Alkohols aufnimmt und gleichzeitig unter anderer Gruppierung des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Schwefels im Rhodan sich zu der neuen Verbindung umsetzt und zwar nach folgender Gleichung:



Um einen Schluss auf die Constitution des Körpers selbst machen zu können, war es unbedingt nöthig, sein Verhalten verschiedenen Reagentien gegenüber näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde eine bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gesättigte Lösung in ca. 30proctg. Alkohol dargestellt. Dieselbe reagirt neutral und verändert ihre Farbe beim Zusatz von Eisenchlorid auch beim Kochen nicht im Mindesten.

Salpetersaures Silber erzeugt in ihr einen weissen, käsigen Niederschlag, der beim Kochen bald schwarz wird,

Essigsaaures Blei einen dicken, weissen Niederschlag, der bei längerem Stehen, sowie beim Erwärmen schwarz wird,

Quecksilberchlorid einen fein vertheilten, weissen Niederschlag, der sich auch beim Kochen kaum verändert. Filtrirt man denselben ab, wäscht mit Wasser nach und übergiesst ihn mit Ammoniak, so wird er schwarz.

Schwefelsaures Kupfer giebt einen schmutzig graugrünen Niederschlag, der beim Kochen bald schwarz wird,

Salpetersaures Wismuth einen weissen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird und in verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas löslich ist.

Molybdänsaures Ammoniak giebt in der Kälte keine Reaction. Die Reduction zu Molybdänoxid beim Er-

wärmen giebt sich durch das Erscheinen der schön blauen Farbe zu erkennen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sofort einen schwarzen Niederschlag,

Schwefelsaures Nickel keine Fällung, nach längerem Kochen einen Niederschlag von Schwefelnickel.

Chlorkalium, Jod und Bromkalium blieben ohne Einwirkung.

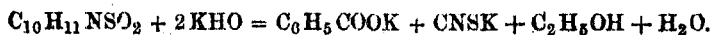
Der Körper selbst löst sich in wässriger Kalilauge bei gelindem Erwärmen unverändert auf. Kocht man die Lösung, so wird sie zersetzt unter Ausgabe von NH_3 ; beim Erkalten scheiden sich blättrige Krystalle aus. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge giebt beim Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Eisenchlorid eine intensive Rhodanreaction.

Die bei der Zersetzung erhaltenen Krystalle wurden mit etwas Wasser abgewaschen, durch Kochen in Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der erhaltene weisse Niederschlag auf dem Filter gesammelt, gut abgewaschen, getrocknet und zur vollständigen Reindarstellung zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt.

Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Krystalle ist 120° . Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

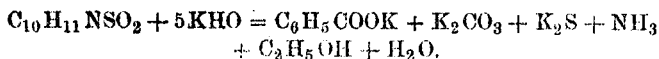
0,0930 Substanz.			
	0,2345	$\text{CO}_2 =$	0,0639 C = 68,71 p. C.
	0,0450	$\text{H}_2\text{O} =$	0,0050 H = 5,37 „
Berechnet:		Gefunden:	
$\text{C}_7 = 84 =$	68,85	p. C.	68,71 p. C.
$\text{H}_6 = 6 =$	4,92	„	5,37 „
$\text{O}_2 = 32 =$	26,23	„	
122 =		100,00 p. C.	

Der Schmelzpunkt und die Analyse der eben erwähnten Krystalle beweisen zur Genüge, dass sie nichts anderes als Benzoësäure sind. Ebenso stellt die Reaction mit Eisenchlorid die Rückbildung des Rhodans fest und dürfte daher der ganze Process folgendermaassen verlaufen:



1 Molekül des neuen Körpers giebt demnach mit 2 Molekülen Kaliumhydroxyd 1 Molekül benzoësaures Kali, 1 Molekül Rhodankalium, 1 Molekül Alkohol und 1 Molekül Wasser.

Neben der eben angeführten Umsetzung vollzieht sich noch eine andere zweite, wie schon das Auftreten des bereits erwähnten Ammoniakgeruches beweist. Köcht man den Körper mit ganz reiner kohlenstofffreier Kalilauge und fügt Salzsäure hinzu, so bemerkt man ein Aufbrausen der Flüssigkeit unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. (Bleipapier wurde schwarz.) Leitet man das sich entwickelnde Gas in Kalkwasser, so erhält man einen weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure löst. Auch hier giebt die Flüssigkeit beim Erwärmen mit Bleipapier die bekannte Reaction. Der Process verläuft jedenfalls nach folgender Gleichung:



Es bilden sich also hier ausser benzoësaurem Kali kohlenstoffsaures Kali; Schwefelkalium, Ammoniak, Alkohol und Wasser.

Welche von beiden Umsetzungen vorwiegt, ist nicht zu bestimmen. Analog dem Kaliumhydroxyd wirken Natrium- und Bariumhydroxyd. Alkoholische Kalilauge giebt in einer Lösung der Krystalle in absolutem Alkohol einen fast weissen, krystallinischen Niederschlag, der, von der Mutterlauge durch das Filter getrennt, in absolutem Alkohol gelöst, durch Salzsäure unter Ausscheidung von KCl zersetzt wird. Man kann dann durch Verdampfen der von dem Chlorkalium abfiltrirten Mutterlauge die ursprünglichen Krystalle wieder erhalten. Sie haben genau denselben Schmelzpunkt (74°) wie die ursprüngliche Substanz.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper, zumal bei gelindem Erwärmen, ziemlich schnell und ohne Zersetzung auf; erwärmt man aber stärker, so bräunt sich die ganze Flüssigkeit unter starker Entwicklung von schwefliger Säure und nimmt schliesslich eine ganz schwarz-

braune Farbe an. Nach dem Erkalten scheidet sich, selbst bei längerem Stehen nichts ab.

Concentrirte Salzsäure löst den Körper nur beim Kochen und zwar in geringen Mengen auf. Beim Erkalten fallen schöne, grosse, farblose Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt (Benzoësäure).

Kohlensaures Natron löst den Körper leicht und in ziemlicher Menge auf; es bilden sich aber, selbst wenn man die Flüssigkeit stark eindampft, beim Erkalten keine Krystalle.

Erwärmt man den Körper mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade und zwar so lange, bis die geschmolzene ölige Masse vollständig verschwunden ist, und lässt erkalten, so scheiden sich ebenfalls schöne, weisse Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 120° zeigen, also Benzoësäure sind.

Erhitzt man schliesslich den Körper für sich in einer Retorte, so schmilzt er bei 74° , und bei circa 80° geht schon die Zersetzung vor sich; es tritt zunächst eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, sodann beginnt die Destillation von Aethylmercaptan, das durch seinen penetranten Geruch leicht zu erkennen ist, die Temperatur geht dabei allmählich bis auf circa 85° ; dann steigt sie sehr schnell auf 193 — 194° ; der Geruch nach Aethylmercaptan verschwindet wieder und nunmehr beginnt Benzonitril überzudestilliren, dessen Siedepunkt 191° ist. Die Temperatur erreicht dabei allmählich eine Höhe von ungefähr 220° . Die Zersetzung ist nun beendet, in der Retorte bleibt ein brauner, harziger Rückstand, der immer noch deutlich nach Benzonitril riecht.

Fractionirt man jetzt das erhaltene Destillat, so geht bis ungefähr 70° alles Mercaptan über, dann steigt die Temperatur wieder äusserst schnell bis auf 191 — 192° und man erhält das Benzonitril fast ganz rein.

Um die Bildung des Benzonitrils zu constatiren, wurde eine kleine Probe des zuletzt übergegangenen Destillates mit einer hinreichenden Menge Wasser gekocht, bis keine Oeltropfen mehr zu erkennen waren; beim Erkalten schie-

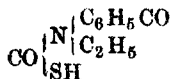
den sich farblose lange Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt. Schneller noch geht die Zersetzung durch Kochen mit Kalilauge von Statten. In beiden Fällen bildet sich unter Entwicklung von Ammoniak Benzoësäure, resp. benzoësaures Kali, wie ja auch der gefundene Schmelzpunkt beweist.

Bei einem anderen, mit einer kleineren Menge angestellten Versuche wurde das entwickelte Gas in Kalkwasser geleitet. Es entstand ein ziemlich starker weisser Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwand.

Es steht demnach fest, dass der durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium erhaltene Körper beim Erhitzen im Wesentlichen in Aethylmercaptan, Benzonitril und Kohlensäure zerfällt und zwar nach folgender Gleichung:



Aus den bisher erwähnten Reactionen und den in Folgendem mitzutheilenden Beobachtungen glaube ich folgern zu dürfen, dass die neu erhaltene Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist.

Das wäre also eine Oxysulfocarbaminsäure, in welcher ein Atom Wasserstoff des NH_2 durch die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ und das andere durch die Gruppe C_2H_5 ersetzt ist, und wäre der Körper als „Benzoyläthylloxysulfocarbaminsäure“ zu bezeichnen.

Vorläufig will ich der leichteren Uebersicht des Folgenden wegen diese Formel als richtig annehmen und am Schlusse der Arbeit dieselbe näher zu begründen versuchen.

Um die Constitution der neuen Verbindung weiter zu erforschen, habe ich ausser den vorher erwähnten Versuchen noch Beobachtungen über die Umsetzungsproducte der neuen Säure angestellt.

Zunächst musste, um die Säure ganz rein zu erhalten, eine grössere Menge des Kalisalzes derselben dargestellt werden.

Benzoyläthyloxysulfocarbaminsaures Kali.



Der Versuch, das Kalisalz mit wässriger Kalilauge zu gewinnen, ist, wie bereits mitgetheilt wurde, nicht gelungen, er führte vielmehr zu einer vollständigen Umsetzung der Säure. Folgende Methode liefert das beste Resultat:

Zunächst bereitet man sich durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol (ohne zu erwärmen) eine mässig concentrirte Lösung, fügt zu derselben einen kleinen Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge und schüttelt gut um. Die ganze Flüssigkeit erwärmt sich etwas und erstarrt sehr bald zu einer krystallinischen weissen Masse, die aus lauter kleinen, äusserst zarten Nadeln besteht. Nach vollständigem Erkalten fügt man etwas Aether zu, um das ziemlich fest gewordene Gemenge besser aus dem Gefäss auf das Filter bringen zu können, wäscht noch mit Aether nach, um die überschüssige Kalilauge zu entfernen und presst zwischen Fliesspapier gut ab. Die abgepresste Masse krystallisirt man aus heissem absolutem Alkohol um und erhält so das Kalisalz vollkommen rein.

Die Krystalle, mit etwas Aether vertheilt unter dem Mikroskop betrachtet, bestehen aus kleinen, sehr zarten, fast weissen Nadeln, die sich immer zu grösseren Mengen zusammenballen und dann den den benzoësauren Salzen eigenen Glanz zeigen; sie lösen sich in Wasser so leicht, dass sie fast darin zerfliessen und zwar mit stark alkalischer Reaction. Etwas schwerer, immerhin noch leicht, lösen sie sich in Alkohol, noch schwerer in Aether. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da sie sich zersetzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2255 Substanz.

0,4010 CO_2 = 0,10932 C = 49,49 p. C.

0,0875 H_2O = 0,00972 H = 4,91 „

Berechnet:			Gefunden:	
C ₁₀	= 120	= 48,56	48,49	p. C.
H ₁₀	= 10	= 4,05	4,81	„
N	= 14	= 5,66		
S	= 32	= 12,95		
O ₂	= 32	= 12,95		
Ka	= 39,1	= 15,93		
247,1			= 100,00	

Kalibestimmung des noch nicht umkrystallisirten Salzes:

0,1955 Substanz gab

0,0710 K₂SO₄ = 0,0313 K = 16,90 p. C.

Nach dem zweimaligen Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol:

I. 0,1990 Substanz.

0,0700 K₂SO₄ = 0,0314 K = 15,77 p. C.

II. 0,1350 Substanz.

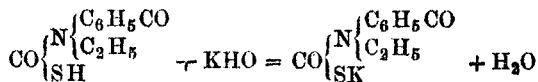
0,0473 K₂SO₄ = 0,02123 K = 15,73 p. C.

III. 0,2006 Substanz.

0,0709 K₂SO₄ = 0,0318 K = 15,85 p. C.

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C ₁₀	= 120	= 48,56			
H ₁₀	= 10	= 4,05			
N	= 14	= 5,66			
S	= 32	= 12,95			
O ₂	= 32	= 12,95			
K	= 39,1	= 15,83	15,77	15,73	15,85
247,1			100,00		

Die durch die Analysen gefundenen Zahlen stimmen mit der angeführten Formel vollkommen überein, der Vorgang ist demnach sehr einfach:



Erhitzt man das Salz mit einem Ueberschuss von wässriger oder alkoholischer Kalilauge, so geht dieselbe Umsetzung vor sich, wie beim Kochen der reinen Säure

mit Kalilauge, nur etwas langsamer; es bildet sich in erster Linie Rhodankalium, benzoösaures Kali und Alkohol (mit dem Unterschiede, dass 1 Molekül Kali weniger erforderlich ist), in zweiter Linie benzoösaures Kali, kohlen-säures Kali, Schwefelkalium, Ammoniak, Alkohol und Wasser. Die Nachweisung der gebildeten Producte erfolgte wie bereits früher angegeben.

Es blieb noch zu untersuchen, ob der bei diesem letzten Process auftretende ammoniakalische Geruch wirklich von Ammoniak oder etwa von sich bildendem Aethylamin herrühre.

Um mich davon zu überzeugen, wurde eine grössere Partie Kalisalz mit Kalilauge gekocht, das sich entwickelnde Gas in verdünnte Salzsäure geleitet, die salzsaure Lösung etwas eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Es bildete sich ein röthlich gelber, krystallinischer Niederschlag, der getrocknet und gewogen wurde.

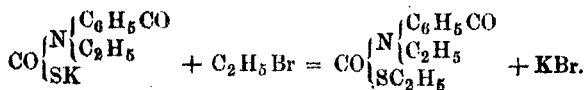
0,0645 Platinsalz gab 0,287 Pt = 44,49 p. C.

Der Platinsalmiak verlangt 44,22 p. C., das salzsaure Aethylaminplatinchlorid 39,29 p. C.

Aus den gefundenen Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass das erhaltene Salz Platinsalmiak war, und da die Menge des erhaltenen Platinsalzes zu der Menge der zersetzten Substanz in gar keinem Verhältnisse stand, so ist die Entwicklung des Ammoniaks nur als eine nebenhergehende Zersetzung des Kalisalzes zu betrachten. Im Wesentlichen bildet sich Rhodankalium, benzoösaures Kali und Alkohol.

Benzoyläthylloxysulfocarbaminsaurer Aethyläther.

Es liess sich vermuthen, dass, nachdem die Existenz eines Kalisalzes nachgewiesen war, dasselbe beim Zusammenbringen mit Bromäthyl den Aether der Säure und Bromkalium geben müsse und zwar nach folgender Gleichung:



Die Voraussetzung bestätigte sich. Schon ein im Kleinen angestellter Versuch gab die gehofften Resultate.

Um grössere Mengen des Aethers darzustellen, verfährt man am besten wie folgt:

Man löst das Kalisalz in einer kaum hinreichenden Menge absoluten Alkohols unter Erhitzen in einem ziemlich grossen Kolben, auf welchen ein Kühlrohr aufgesetzt ist. Man bringt jetzt die äquivalente Menge Bromäthyl (des unvermeidlichen Verlustes wegen ist es nöthig, einen kleinen Ueberschuss zu nehmen) in den Kolben, verschliesst denselben schnell wieder, schüttelt gut um und erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Die Umsetzung erfolgt fast sofort, man filtrirt die alkoholische Flüssigkeit von dem gebildeten Niederschlage ab und mischt sie in einem verschliessbaren Cylinder mit der 5—6fachen Menge Wasser. Es scheidet sich bald eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit ab, die man sammelt und über Chlorcalcium trocknet.

Der so erhaltene Aether ist eine schwach gelbliche, ölartige, schwere Flüssigkeit, die stark nach Aethylmercaptan riecht, sich leicht in absolutem Alkohol und Aether löst. Versucht man, ihn durch Destillation zu reinigen, so beginnt er bei 44—45° sich unter Aufschäumen zu zersetzen, und Aethylmercaptan destillirt über; die Temperatur steigt allmählich bis ungefähr 70°, das Aufschäumen hört auf, die Temperatur steigt hiernach schneller auf circa 105°, wobei sie kurze Zeit verharret, und geht dann schnell auf 196—197°; nunmehr destillirt Benzonnitril über, das auf dieselbe Weise, wie bereits früher angegeben, nachgewiesen wurde.

In der Retorte bleibt ein ziemlicher, schwarzbrauner, syrupdicker Rückstand. Der Aether ist demnach nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Unter solchen Umständen konnten natürlich auch die Analysen zu keinem genügenden Resultate führen. Zur ersten Analyse wurde der Aether in einem an der einen Seite zu einer langen Spitze ausgezogenen Kugelhahn ver-

brannt; trotz der grossen Hitze war nach der Verbrennung in dem Kügelchen noch etwas Kohlenstoff wahrzunehmen.

Die zur zweiten Verbrennung verwandte Substanz befand sich in einem oben offenen Cylinder.

0,1510 Substanz.

$$0,2790 \text{ CO}_2 = 0,0761 \text{ C} = 50,73 \text{ p. C.}$$

$$0,0885 \text{ H}_2\text{O} = 0,00983 \text{ H} = 6,55 \text{ ,,}$$

Bei der dritten Verbrennung wurde der Aether ebenfalls in einem Kügelchen abgewogen, dasselbe aber in der Röhre mit chromsaurem Blei bedeckt und zertrümmert.

0,2745 Substanz.

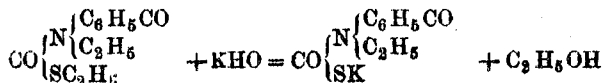
$$0,5285 \text{ CO}_2 = 0,1441 \text{ C} = 52,49 \text{ p. C.}$$

$$0,1555 \text{ H}_2\text{O} = 0,0172 \text{ H} + 6,26 \text{ ,,}$$

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C ₁₂	= 144 = 60,76	50,73	52,49
H ₁₅	= 15 = 6,33	6,55	6,26
N	= 14 = 5,91		
S	= 32 = 13,50		
O ₂	= 32 = 13,50		
	287	100,00	

Man sieht, dass der Aether noch nicht rein war. Auch gelang es in keiner anderen Weise, ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Es blieb mir nur übrig, die Constitution des Aethers auf indirectem Wege nachzuweisen. Hierzu wurde folgender Versuch angestellt:

Löst man den Aether in absolutem Alkohol und fügt alkoholische Kalilauge zu, so muss aller Wahrscheinlichkeit nach sich das benzoyläthyloxysulfocarbaminsaure Kali und Alkohol bilden und zwar nach folgender Gleichung:



Die Reaction war sehr heftig, die ganze Flüssigkeit erwärmte sich stark, der Geruch nach Aethylmercaptan wurde immer unerträglicher, und ein weisser Niederschlag schied sich aus, der durchaus kein krystallinisches Ansehen und mit dem benzoyläthyloxysulfocarbaminsauren

Kali gar keine Aehnlichkeit hatte. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen, abgepresst und durch Kochen mit absolutem Alkohol umkrystallisirt; er löste sich nur theilweise auf, beim Filtriren blieb ein ziemlicher weissgrauer Rückstand, aus dem Alkohol aber schieden sich kleine, weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus. Eine qualitative Prüfung ergab, dass die erhaltenen Krystalle keinen Schwefel, auch keinen Stickstoff enthielten, auf dem Platinblech blieb aber ein Rückstand. Die Vermuthung, dass der Körper benzoësaures Kali sei, bewahrheitete sich vollständig.

0,1600 Substanz gab

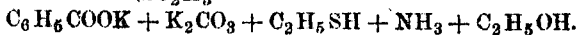
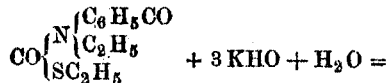
0,0890 K_2SO_4 = 0,0388 K = 24,25 p. C.

Die Formel verlangt 24,42 p. C. Kalium.

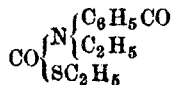
Aus einem anderen Theile des Salzes wurde die Benzoësäure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und ihr Schmelzpunkt bestimmt.

Eine Probe des auf dem Filter beim Umkrystallisiren gebliebenen Rückstandes löste sich im Wasser sehr leicht und brausste beim Uebergiessen mit Salzsäure auf. Die Kohlensäure wurde durch Einleiten in Kalkwasser nachgewiesen. Die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf den Aether war demnach eine andere, als ich vermuthete. Es hatten sich benzoësaures Kali, kohlenensaures Kali, Aethylmercaptan, Ammoniak und Alkohol gebildet.

Nachsteher die Gleichung möge das verdeutlichen:



Nach den bei der Einwirkung von Kalilauge auf den Aether erhaltenen Producten zu urtheilen, kann man wohl kaum anders annehmen, als dass der Aether nach der Formel



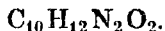
zusammengesetzt ist.

Ich werde am Schlusse darauf noch einmal zurückkommen.

Schliesst man den Aether mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser in eine Röhre ein und erhitzt auf ungefähr 105°, so haben sich nach dem Erkalten schöne weisse, prismatische Krystalle ausgeschieden, die Röhre zeigt beim Oeffnen einen ziemlichen Druck unter Verbreitung eines starken Geruches nach Aethylmercaptan, das in dem Rohr befindliche Wasser wie die Krystalle enthalten farblose Oeltropfen beigemengt. Sammelt man die Krystalle auf dem Filter, wäscht mit Wasser nach und presst gut ab, so kann man sie durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus 40—45 prctg. Alkohol rein erhalten.

Die so erhaltenen Krystalle stellen farblose, breite, prismatische Nadeln dar von 128—129° Schmelzpunkt. Die nähere Untersuchung derselben muss ich mir für später vorbehalten.

Benzoyläthylcarbamid.



Ein kleiner Versuch, bei dem der Aether mit alkoholischem Ammoniak gemischt und die erhaltene Flüssigkeit verdunstet wurde, lieferte sehr schön ausgebildete Krystalle. Um grössere Mengen derselben darzustellen, mischt man den Aether mit mindestens dem gleichen Volumen absolutem Alkohol, am besten in einem Cylinderglase, und leitet so lange trockenes Ammoniakgas unter guter Abkühlung des Gefässes ein, bis die ganze Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht. Während des Einleitens tritt der Geruch nach Aethylmercaptan viel deutlicher hervor. Man bringt nun die Flüssigkeit in eine Krystal-lirschale und lässt vollständig verdunsten. Der Boden der Schale bedeckt sich dann mit schönen Krystallen, die man gut abpresst und aus Alkohol von 40—45° umkrystal-lisirt. Diese Krystalle sind sehr schön ausgebildet und stellen Rhomboëder dar, die oft eine ansehnliche Grösse erreichen.

Aus schwächerem Alkohol in der Wärme umkrystallisirt, erhält man sie zwar kleiner, aber immer noch ziemlich gross.

Sie lösen sich in absolutem Alkohol äusserst leicht, schwerer in schwächerem Alkohol und in Aether, kaum in Wasser.

Eine vorläufige qualitative Prüfung (Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron etc.) überzeugte mich bald, dass die Krystalle keinen Schwefel enthalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1980 Substanz.

$$0,4520 \text{ CO}_2 = 0,1233 \text{ C} = 62,27 \text{ p. C.}$$

$$0,1170 \text{ H}_2\text{O} = 0,0130 \text{ H} = 6,56 \text{ ,,}$$

ferner 0,2295 Substanz.

$$0,5270 \text{ CO}_2 = 0,1437 \text{ C} = 62,61 \text{ p. C.}$$

$$0,1345 \text{ H}_2\text{O} = 0,0149 \text{ H} = 6,49 \text{ ,,}$$

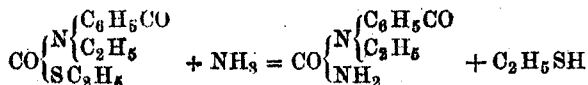
ferner 0,1950 Substanz.

$$23,75 \text{ Cc. Stickgas} = 0,0280088 \text{ N} = 14,29 \text{ p. C.}$$

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C ₁₀	= 120 = 62,50	62,27 p. C.	62,61 p. C.
H ₁₂	= 12 = 6,25	6,56 ,,	6,49 ,,
N ₂	= 28 = 14,58	14,29 ,,	
O ₂	= 32 = 16,67		
	192 100,00		

Die Analysen stimmen demnach mit der oben angeführten Formel gut überein.

Der Verlauf dieses Processes ist sehr einfach; es bilden sich Benzoyläthylcarbamid und Aethylmercaptan und zwar nach folgender Gleichung:



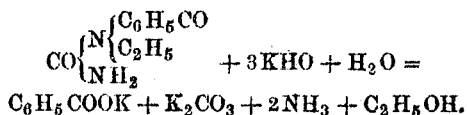
Demnach kann man das Amid als einen Harnstoff bezeichnen, in welchem ein Wasserstoffatom der einen Gruppe NH₂ durch ein Säureradical, das andere durch ein Alkoholradical vertreten ist, und kommt ihm der Name Benzoyläthylcarbamid oder Benzoyläthylharnstoff zu.

Ein Benzoylharnstoff ($C_{16}H_{15}N_2O_4$ nach früherer Schreibweise) ist bereits von Zinin¹⁾ durch Einwirkung von 1 Aequivalent Chlorbenzoyl auf 2 Aequivalente Harnstoff dargestellt.

Die Eigenschaften des Benzoyläthylharnstoffs stimmen nahe mit denen des Benzoylharnstoffs überein. Zunächst sind die Löslichkeitsverhältnisse beider in Aether, Alkohol und Wasser fast dieselben. Zinin sagt: Aus der Auflösung in leisser, ziemlich starker Salzsäure, welche mehr als Wasser davon auflöst, krystallisirt der Körper unverändert, Salpetersäure aber zersetzt ihn beim Erhitzen und es scheiden sich aus der Auflösung Krystalle von Benzoesäure aus.

Genau ebenso verhält sich der Benzoyläthylharnstoff. Auch mit mässig verdünnter Schwefelsäure wollte er sich nicht verbinden.

Von Ammoniak wird der Benzoylharnstoff nicht angegriffen, kalte Aetzkalklauge löst ihn leicht auf und aus dieser Lösung, auch dann, wenn sie gelinde erwärmt worden ist, schlagen Säuren den Körper unverändert nieder. Beim Kochen einer solchen Lösung aber entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein Gemisch von kohlensaurem und benzoësaurem Kali zurück. Ganz analog verhält sich der Benzoyläthylharnstoff, es bilden sich hier benzoësaures Kali, kohlensaures Kali, Ammoniak und Alkohol, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:



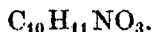
Die Nachweisung der erhaltenen Producte erfolgte auf dieselbe Weise wie früher erwähnt. Jedenfalls sind die übrigen beiden Wasserstoffatome des NH_2 im Benzoyläthylharnstoff auch durch Säure- oder Alkoholradicale vertretbar. Bringt man z. B. den Körper mit Benzoylchlorid in äquivalenten Mengen zusammen und erwärmt gelinde,

¹⁾ Dies. Journ. 62, 355.

um die Lösung zu befördern, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit kommt unter Entwicklung von weissen Dämpfen in heftiges Aufwallen und erstarrt dann zu einer weissen krystallinischen Masse. Krystallisirt man sie aus absolutem Alkohol um, so erhält man kleine farblose Nadeln, die bei 191° schmelzen. Nähere Untersuchung dieses Körpers behalte ich mir vor.

Ebenso wie Benzoylchlorid wirkt auch Acetylchlorid.

Benzoyläthylcarbaminsäure.



Wie aus den verschiedenen Reactionen, die zu Anfang dieser Abhandlung mit der Benzoyläthylsulfocarbaminsäure angeführt wurden, genügend hervorgeht, ist der Säure der Schwefel durch essigsäures Blei, salpetersäures Silber, salpetersäures Quecksilberoxydul etc. leicht zu entziehen, welches sich mehr oder weniger schnell mit dem betreffenden Metall zu Schwefelmetall verbindet. Ferner ist es eine längst bekannte Thatsache, dass viele geschwefelte Harnstoffe beim Kochen mit Blei- oder Silberoxyd den Schwefel an das Metall abtreten und dafür Sauerstoff aufnehmen.

Diese Umstände veranlassten mich, eine grössere Menge der Säure mit Bleioxyd zu behandeln.

In eine ziemlich verdünnte alkoholische Lösung der Benzoyläthylsulfocarbaminsäure trägt man Bleioxyd in kleinen Portionen unter fortwährendem Kochen und öfterm Umschütteln so lange ein, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit ganz wasserhell ist und eine zugesetzte Menge reinen Bleioxyds bei längerem Kochen nicht mehr dunkler gefärbt wird. Man sieht leicht, ob der Process beendet ist. Wenn sich das gebildete Schwefelblei von der Flüssigkeit beim Herunternehmen des Kolbens vom Feuer nicht bald klar absetzt, so dass die Lösung noch eine dunkle trübe Farbe hat, so ist auch noch nicht aller Schwefel der Säure entfernt und man muss das Kochen mit neuen Mengen Bleioxyds noch einige Zeit fortsetzen

Ist die Flüssigkeit vollständig wasserhell geworden, so filtrirt man ab, wäscht das Schwefelblei noch mit etwas heissem Alkohol nach und verdampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Die nach dem Erkalten erstarrte weisse Salzmasse krystallisirt man dann aus 40—45 p_{ct}g. Alkohol ein- bis zweimal um.

Die Krystalle sind kurze, feste, weisse Nadeln, die sich in absolutem Alkohol so leicht lösen, dass man sie schwerlich daraus umkrystallisiren kann; ebenfalls leicht löslich sind sie in Aether, schwerer in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°.

0,2825 Substanz.

0,6460 CO₂ = 0,1761 C = 62,33 p. C.

0,1510 H₂O = 0,0167 H = 5,90 „

ferner 0,2720 Substanz.

0,6210 CO₂ = 0,1693 C = 62,24 p. C.

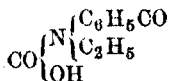
0,1470 H₂O = 0,0163 H = 5,99 „

Stickstoffbestimmung 0,3205.

19,5 Cc. Stickgas = 0,0233367 N = 7,29 p. C.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C ₁₀	= 120 = 62,48	62,33 p. C.	62,24 p. C.
H ₁₁	= 11 = 5,70	5,90 „	5,99 „
N ₁	= 14 = 7,25	7,29 „	
O ₃	= 48 = 24,87		
	193 100,00.		

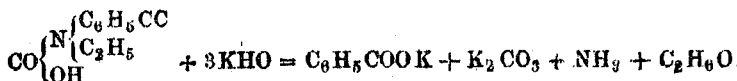
Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel



gut überein. Der Säure würde der Name Benzoyläthylcarbaminsäure zukommen. Ein Beweis dafür, dass der Körper wirklich eine Carbaminsäure ist, in welcher ein Atom Wasserstoff im NH₂ durch das Benzoësäureradical, das andere durch das Alkoholradical vertreten ist, dürfte folgender sein:

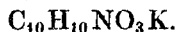
Der Aethyläther der Carbaminsäure $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (hier

ist allerdings der Wasserstoff im Hydroxyl durch das Alkoholradical vertreten) zersetzt sich durch Alkalien¹⁾ in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohol. Analog verhält sich die Benzoyläthylcarbaminsäure. Beim Erwärmen mit Kalilauge giebt sie benzoësaures Kali, kohlenensaures Kali, Ammoniak und Alkohol.



Zu bemerken ist, dass die Carbaminsäure nicht isolirt werden kann, während sich die Benzoyläthylcarbaminsäure nach der angeführten Methode sehr leicht darstellen lässt.

Benzoyläthylcarbaminsaures Kali.



Durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Zusetzen alkoholischer Kalilauge erhält man unter kaum merklicher Erwärmung der Flüssigkeit einen weissen pulverförmigen Niederschlag, den man auf dem Filter sammelt, mit Aether oder Alkohol nachwäscht und trocknet. Umkrystallisiren kann man das Kalisalz aus Alkohol nicht, weil es sich zersetzt. Die zur Darstellung verwandten Substanzen müssen deshalb ganz rein sein.

Das Salz ist ein weisses, körniges Pulver, das sich selbst beim Kochen in absolutem Alkohol nur wenig und dann nur unter Zersetzung löst und zwar mit schwach alkalischer, in schwächerem Alkohol und in Wasser sehr leicht, und zwar mit stark alkalischer Reaction.

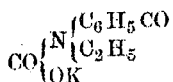
Kalibestimmungen:

	0,2205 Substanz.
0,6345 K ₂ SO ₄	= 0,0579 K = 17,18 p. C.
	0,2535 Substanz.
0,0980	= 0,0440 K = 17,22 p. C.

¹⁾ Fittig, organ. Chemie 1872, S. 205.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C ₁₀	= 120 = 51,92		
H ₁₀	= 10 = 4,33		
N	= 14 = 6,06		
O ₃	= 48 = 20,77		
K	= 39,1 = 16,92	17,18 p. C.	17,22 p. C.
	231,1 100,00		

Die Resultate beider Analysen sind ziemlich befriedigend, das Kalisalz hat demnach die Formel

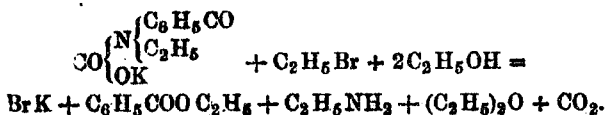


Die reine Säure aus dem Kalisalze auf analoge Weise, wie bei der Benzoyläthyloxysulfocarbaminsäure angegeben wurde, darzustellen, ist natürlich nicht möglich, da sich dieses Salz in heissem Alkohol nur unter Zersetzung löst. Auch schien mir die Gewinnung des Aethers der Benzoyläthylcarbaminsäure sehr fraglich. Der Versuch wurde aber doch ausgeführt.

Bringt man das Kalisalz in einen Kolben mit absolutem Alkohol, erwärmt und fügt Bromäthyl hinzu, so ist gar keine Einwirkung zu bemerken; schliesst man das Gemisch von Kalisalz und Alkohol mit der reichlich äquivalenten Menge Bromäthyl in eine Röhre ein und erhitzt zunächst bis 105°, so verändert sich das Gemisch immer noch wenig, erhitzt man aber bis 125° 2—3 Stunden lang, so sieht man deutlich Krystalle von Bromkalium an den Wänden der Röhre abgeschieden, und die Umsetzung ist erfolgt. Die Röhre zeigt beim Oeffnen einen ziemlichen Druck nebst deutlichem Aethergeruch. Filtrirt man die Flüssigkeit vom Bromkalium ab und verdünnt dieselbe in einem verschliessbaren Cylinder mit der 5--6fachen Menge Wasser¹⁾, so scheidet sich eine schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit ab, die dann gesammelt und mit Chlorcalcium getrocknet, deutlich den Geruch nach benzoësaurem Aethyläther zeigt. Beim Fractioniren fingen bei circa 50° einige

¹⁾ Der Geruch nach Aether tritt dabei deutlicher hervor.

Tropfen an überzugehen, der Siedepunkt stieg aber schnell bis 211—213°, wobei die ganze übrige Flüssigkeit wasserhell überdestillirte; über 213° hinaus stieg der Siedepunkt nicht. Der Siedepunkt von 213° und der unverkennbare Geruch gaben mir die Gewissheit, dass der erhaltene Aether wohl nur benzoësaurer Aethyläther sei; war das der Fall, so musste er beim Kochen mit Kalilauge und beim längeren Behandeln mit alkoholischem Ammoniak benzoësaures Kali, respective Benzamid geben. Beides bestätigte sich. Ersteres wurde, wie bereits früher, nachgewiesen, letzteres ebenfalls durch den Schmelzpunkt, der bei 125° liegt. Wie ich befürchtet hatte, war die Bildung des benzoyläthylcarbaminsäuren Aethyläthers nicht erfolgt, vielmehr resultirten bei dieser Umsetzung Bromkalium, benzoësaurer Aethyläther, Aether, wahrscheinlich Aethylamin, und Kohlensäure und zwar nach folgender Gleichung:

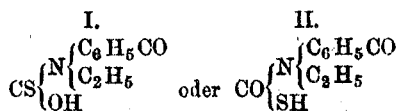


Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung Schwefelcyanbenzoyl nicht gebildet wird, dass der Alkohol bei diesem Prozesse keine indifferente Rolle spielt, vielmehr an der Reaction selbst Theil nimmt.

Dem neuen Körper kommt auf Grund der Analysen die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NSO}_2$ zu. Es sind also die Elemente des Alkohols zu dem gebildeten Rhodanbenzoyl hinzugegetreten.

Das Ergebniss der Umsetzungen beim Behandeln des Körpers mit wässriger und alkoholischer Kalilauge in der Wärme und Kälte, sein Verhalten beim Erhitzen für sich, sowie den verschiedenen Reagentien gegenüber stellt fest,

dass der Körper eine Säure ist. Man könnte ihn, wenn man den neueren Anschauungen folgen will, die Formeln

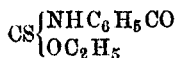


geben.

Die Gründe hierfür sind die folgenden:

1) Die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ist noch als solche darin enthalten. Dies beweist die Bildung der Benzoesäure, resp. des benzoësauren Kalis und Benzamids bei den meisten Umsetzungen.

2) Die Gruppe C_2H_5 ist ebenfalls als solche vorhanden. Sie ist aber in die Amidgruppe und nicht in die Hydroxylgruppe getreten; denn wollte man annehmen, dass sie in letzterer wäre, so hätte der Körper von der Formel

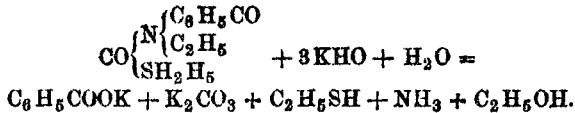


keine saure Eigenschaften, sondern wäre ein Aether.

3) Die Gruppe CNS ist, wenn auch nicht geradezu unverändert, so doch in einigem Zusammenhange vorhanden; denn sonst würde beim Kochen mit Kalilauge wohl kaum die Rückbildung des Rhodans erfolgen.

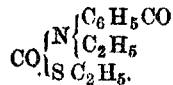
Es ist schwierig zu entscheiden, ob die Constitution des Körpers durch die oben angeführte Formel I oder II auszudrücken ist. Die Bildung von Rhodankalium würde durch beide Formeln zu erklären sein, da nach beiden Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel unmittelbar an einander gelagert sind. Wichtig für diese Frage ist das Verhalten des Aethers gegen Kalilauge.

Wie früher bemerkt, bildet sich beim Mischen von benzoyläthyloxycarbaminsaurem Aether in alkoholischer Lösung mit Kalilauge kohlensaures Kali, Aethylmercaptan, benzoësaures Kali, Ammoniak und Alkohol.

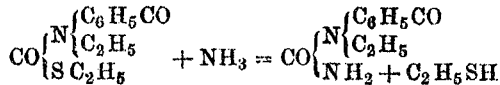


Um die Bildung der beiden ersterwähnten Körper durch eine möglichst geringe Veränderung in der Lagerung der Elemente zu erklären, müssen wir annehmen, dass die beiden Gruppen CO und SC₂H₅ schon vorgebildet sind.

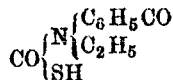
Hiernach wäre die Formel für den Aether



Als ein weiterer Beweis für die Constitution des Aethers nach dieser Formel kann auch die oben angeführte Einwirkung von NH₃ auf denselben dienen, bei welcher sich folgerichtig Benzoyläthylcarbamid und Aethylmercaptan bilden.



Hiernach dürfte die Formel

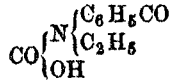


für die in der Abhandlung zuerst erwähnte, aus Rhodankalium in alkoholischer Lösung mit Benzoylchlorid gebildete Verbindung als die richtige anzusehen sein; man müsste denn annehmen wollen, dass bei der Bildung des Kalisalzes oder Aethers aus der Säure, der Schwefel und Sauerstoff ihre Plätze vertauschen.

Für obige Formel spricht auch die sehr leichte Entschwefelung der Substanz durch Metalloxyde unter Bildung von Schwefelmetallen.

Die Constitution der durch die Entschwefelung erhaltenen Säure kann, wenn die obigen Betrachtungen als

richtig angesehen werden, keinem Zweifel unterliegen, sie muss der Formel



entsprechen.

Ueber die Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigsäuren Natrons;

von

G. Schleich, Cand. med.

Mitgetheilt von G. Hüfner.

Bei einer Untersuchung über den Einfluss, welchen künstliche Steigerung der menschlichen Körpertemperatur auf die Ausscheidung des Harnstoffs übt, habe ich mich zum Zwecke genauer Harnstoffbestimmungen der von G. Hüfner empfohlenen gasometrischen Methode bedient. Diese Methode, die sich bekanntlich auf die Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsäures Natron gründet, sowie der zugehörige Apparat finden sich in diesem Journale (3, 1 ff.) ausführlich beschrieben, sind aber meines Wissens bis jetzt zu längeren Versuchsreihen noch niemals benutzt worden.

Die Vorzüge des Verfahrens sind evident: es sind die schnelle und einfache Bereitung des Reagens, die rasche Ausführung einer einzelnen Bestimmung und vor Allem die Genauigkeit der Resultate. Die letztere lässt kaum noch etwas zu wünschen übrig.

Wendet man Harnstofflösungen von nur 0,5—1,0 Procentgehalt an und jederzeit eine frische, nach bekannter¹⁾ Vorschrift bereitete Lauge, so erhält man — bei reinen Harnstofflösungen — Resultate, die, auf 1500—2000 Cc. Flüssigkeit berechnet, erst in der ersten Decimale von der Richtigkeit abweichen.

¹⁾ Berichte d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1870, 11.

Prof. Hüfner giebt die Genauigkeit der mit seinem ersten Apparate erhaltenen Werthe als nicht so befriedigend an. Er fand z. B. anstatt 0,358 Grm. Harnstoff das eine Mal 0,337, das andere Mal 0,334. Der Fehler betrug also noch circa 6 p. C.¹⁾ Inzwischen hat sich aber herausgestellt, dass nur eine geringe Veränderung am ursprünglichen Apparate, sowie nur die Anwendung einer andern Sperrflüssigkeit nöthig war, um diesen Fehler um wenigstens das 6fache zu vermindern. Die Aenderung am Apparate besteht in einer Verminderung des Volumens des Harnstoffbehälters und in einer Erweiterung der Hahnbohrung. So hatte der Harnstoffbehälter des ersten Apparats 8 Cc. Rauminhalt. Auf den Rath des Herrn Prof. Hüfner benutzte ich zu meinen Versuchen nur noch solche, die nicht mehr als 5 Cc. und darunter fassen konnten. Hierdurch wurde es mir möglich, concentrirtere Harnstofflösungen verwenden zu können, als früher thunlich war.

Als Sperrflüssigkeit und zur Füllung des Messrohrs aber wählte ich jetzt keine Kochsalzlösung mehr, sondern die Lauge selbst. Es geschah dies deshalb, damit, wenn etwa durch das heftige Aufsteigen der Gasbläschen noch unzerstörte Harnstofftheilchen mit in die Höhe gerissen würden, diese nun auch im Messrohre selbst noch zersetzt werden könnten.

Eine Reihe von Probebestimmungen mit reiner Harnstofflösung von bekanntem Gehalte (0,5 p. C.) lieferte jetzt folgende Resultate:

Erfordert:	Gefunden:
0,526	0,516
	0,515
	0,519
	0,525
	0,524
	0,524
	0,522
	0,521
	Mittel = 0,520.

¹⁾ A. a. O. S. 9.

Eine zweite Versuchsreihe ergab im Mittel 0,996 anstatt 0,999. Der am stärksten abweichende Werth war 0,889. Das Deficit betrug also in der ersten Versuchsreihe etwa 1 p. C., in der zweiten 0,75 p. C.

Wendet man die Methode auf den Harn selbst an, so wird jener Fehler vollkommen corrigirt, insofern auch Harnsäure und Kreatinin unter dem Einflusse des Reagens Stickgas ausgeben und die so gelieferte Gasmenge, auf Harnstoff berechnet, das Deficit beinahe glatt zudeckt, wie sogleich aus folgenden Daten ersichtlich wird.

Nach Knop und Wolf¹⁾ giebt Harnsäure, mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron zusammengebracht, wenig mehr als ein Drittheil, nach Hüfner²⁾ giebt sie, auch nach längerem Zusammenstehen mit unserem Reagens, kaum die Hälfte ihres Stickstoffgehaltes aus; Kreatinin dagegen liefert damit, wovon ich mich selbst überzeugte, ohne Weiteres ungefähr ein Drittheil seines Gesamtstickstoffs in Gasgestalt.³⁾

Gesetzt nun, die täglich mit dem Harn ausgeschiedene Harnsäuremenge betrage 0,6 Grm.⁴⁾, so würde dieses Gewicht erst nach tagelangem Stehen etwa 77 Cc. Stickgas (berechnet auf 0° Temperatur und auf 760 Mm. Barometerstand), entsprechend etwa 0,20 Grm. Harnstoff, liefern. Gesetzt ferner, die durchschnittlich an einem Tage ausgeschiedene Kreatininmenge sei gleich 0,9 Grm.⁵⁾, so ergäbe dies ein Stickgasvolumen von 100,0 Cc., entsprechend 0,27 Grm. Harnstoff. Angenommen endlich, der täglich ausgeschiedene Harnstoff betrage 40,0 Grm., so fänden wir nach obiger Bestimmungsart — wäre nur Harnstoff vorhanden — durchschnittlich 39,60 anstatt jener 40 Grm. Da nun aber das gleichzeitig vorhandene Kreatinin, wie wir soeben sahen, so viel Stickgas liefert, wie 0,27 Grm.

¹⁾ Chem. Centrbl. 1860, 258.

²⁾ Dies Journal 3, 21.

³⁾ 0,0784 Grm. Kreatinin lieferten bei 0° und bei 760 Mm. Barometerstand, 8,7 Cc. Stickgas.

⁴⁾ Vgl. Neubauer und Vogel. Harnanalyse, 1867, 23.

⁵⁾ Vgl. Neubauer und Vogel, a. a. O. S. 14.

264 Schleich: Ueber die Harnstoffbestimmung

Harnstoff, die vorhandene Harnsäure indess bei kürzerem Stehen höchstens so viel wie 0,14, so würde offenbar die Summe beider, $0,14 + 0,27 = 0,41$, das normale Harnstoffdeficit in beinahe idealer Weise compensiren. Jedenfalls ist klar, dass, wenn die Schwankungen im Gehalte des Harns an jenen Stoffen selbst die äussersten Grenzen ¹⁾ erreichten, doch die gefundenen Harnstoffwerthe durch sie höchstens in der ersten Decimale beeinflusst werden könnten.

Zu besserer Vergleichung der Resultate, welche man nach der Hüfner'schen, mit denen, welche man nach der Methode Liebig's, sowie nach der allgemeinen Stickstoffbestimmungsmethode von Voit-Seegen erhält, habe ich in einer grösseren Reihe von Versuchen die 3 Methoden gleichzeitig angewandt, und darnach Proben eines und desselben Harn's auf ihren Harnstoffgehalt geprüft. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einer solchen vergleichenden Reihe. Der Harn stammt von einem vollständig gesunden, gut genährten Individuum, dessen Lebensweise und Nahrungsaufnahme zur Zeit der Bestimmungen in keiner Weise beschränkt war.

	Harn- production in Cc.	Spec. Gew.	Harnstoffmenge in Grm. nach		
			Hüfner.	Liebig.	Seegen.
1.	2010	1020,0	41,47	44,20	46,1
2.	1835	1019,5	34,02	36,49	38,85
3.	1490	1023,0	38,37	40,07	42,26
4.	1705	1018,0	27,39	30,08	32,42
5.	2170	1014,0	35,26	37,72	39,84
6.	2055	1016,5	33,32	34,55	37,82
7.	1651	1022,0	41,55	44,08	45,36

Wie die Tabelle zeigt, sind auch die nach Seegen's Verfahren erhaltenen Stickstoffzahlen auf Harnstoff be-

¹⁾ Siehe Neubauer und Vogel a. a. O.

rechnet. Es geschah um des bequemeren Vergleiches willen. Auch sind zu fernerer Erleichterung der Uebersicht diese Zahlenergebnisse auf der Curventafel I graphisch dargestellt. Die einzelnen Abtheilungen der Abscisse bedeuten hier die einzelnen Versuchstage; die an den einzelnen Tagen ausgeschiedenen Harnstoffmengen sind als zugehörige Ordinaten aufgetragen.

Die unterste Curve stellt die nach Hüfner's, die mittlere die nach Liebig's, die oberste die nach Seegen's Methode erhaltenen Werthe dar.

Man sieht, wie der Abstand zwischen der untersten und obersten Curve ein fast constanter, derjenige der mittleren von beiden dagegen ein wenig schwankend ist. Nimmt man, und gewiss mit Recht, an, dass die Voit-Seegen'sche Methode, was den Gesamtstickstoff betrifft, Resultate liefert, die der Richtigkeit sehr nahe stehen, so ergibt sich, dass nach dem Hüfner'schen Verfahren eine fast constante Stickstoffmenge, eine solche, die im Durchschnitte etwas mehr als 10 p. C. Harnstoff entsprechen würde, unbestimmbar bleibt. Dieses Deficit muss also auf Rechnung derjenigen stickstoffhaltigen Substanzen kommen, die täglich neben dem Harnstoffe mit dem Harn aus dem Organismus austreten. Der Wechsel in der Differenz der nach Liebig's Verfahren gefundenen Werthe von den nach den beiden andern Methoden erhaltenen wäre dagegen theils auf die bekannten Mängel der Methode, theils aber und vielleicht mehr noch auf die Inconstanz des Verhältnisses zurückzuführen, in welchem die Menge der andern Stoffe, die gleichfalls beim Liebig'schen Verfahren gefällt werden, zur Menge des Harnstoffs und der übrigen stickstoffhaltigen Substanzen des Harns steht.

Dafür, dass eher der letztere Grund gelten möchte, spricht der Umstand, dass die Differenzen zwischen den nach den drei Methoden erhaltenen Zahlen constanter werden, sobald man es mit dem Harn von gesunden Individuen zu thun hat, die sich im Stickstoffgleichgewichte befinden. Es scheint dann auch das Mengenverhältniss der verschie-

266 Schleich: Ueber die Harnstoffbestimmung etc.

denen im Harnе enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen ein constanteres zu sein.

Ein solches Beispiel bietet die folgende Zahlentabelle mit zugehöriger Curventafel II.

Versuchs- tag.	Harn- menge in Co.	Spec. Gew.	Harnstoffmenge in Grm. nach		
			Hüfner.	Liebig.	Seegen.
1.	2200	—	30,5	31,4	32,70
2.	2300	—	31,0	32,6	33,80
3.	2000	—	31,2	32,6	33,88
4.	2350	1010,0	30,78	32,2	33,60
5.	2200	1012,0	37,00	37,62	39,05
6.	1800	1015,0	37,20	38,34	39,96
7.	1550	1015,5	31,93	33,79	35,86
8.	1840	1014	25,76	27,41	27,96
9.	2500	—	26,25	27,50	28,50
10.	2300	—	29,6	30,10	32,00

Die Zahlen der ersten 4 Tage stellen in der That die nach denselben drei Methoden gefundenen und wie in der ersten Tabelle sämmtlich auf Harnstoff berechneten Mengen stickstoffhaltiger Körper vor, die im Harnе eines Individuums enthalten waren, das sich im Stickstoffgleichgewichte befand.

Die Steigerung der Harnstoffproduction am 5. und 6. Tage trat in Folge einer bedeutenden Temperatursteigerung und zwar nach je einem an diesen Tagen genommenen heissen Bade ein.

Die darauf folgende Herabsetzung der Harnstoffproduction glaube ich als eine Compensation der vorausgegangenen Mehrproduction ansehen zu dürfen. — Die letzteren Verhältnisse wurden durch eine grössere Zahl einzelner Versuchsreihen constatirt, die an einem andern Orte ausführlich bekannt gemacht werden sollen.

Schnelle Darstellung von Glykocholsäure;

von

G. Hüfner.

Versetzt man frisch aus der Gallenblase gelassene Rindsgalle mit einer stärkeren Mineralsäure, so scheidet sich bekanntlich eine harzige Masse aus, bestehend hauptsächlich aus der in Wasser unlöslichen Glykocholsäure, die leicht etwas von der äusserst löslichen Taurocholsäure mechanisch mit niederreisst. Schichtet man aber in einem engen Cylinder vor dem Zusatze der Säure etwas Aether auf die Galle, so wird die durch den Säurezusatz bewirkte, anfangs milchige Fällung bald krystallinisch, und zwar unter Umständen so rasch, dass schon nach wenig Minuten die ganze Flüssigkeitsmenge, die sich unter dem Aether befindet, zu einer festen Masse gesteht. Der Aether färbt sich dabei gelb bis braun, nach längerem Stehen purpurfarben bis violett, und wenn er verdunstet ist, zeigt sich die Krystallmasse so fest und dicht, dass man das Glas umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst. Gewöhnlich sind nach tagelangem Stehen die obersten Schichten der Krystallmasse stark grün gefärbt von dem Farbstoff, den der Aether zurückgelassen.

Wenn man nun, sobald die Krystallisation zu Ende ist, den Aether abgiesst, den Rest mit viel Wasser anrührt, in einem vorstopften Cylinder tüchtig durchschüttelt, dann auf ein grosses glattes Filter bringt, und so lange mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat nicht mehr grün, sondern farblos abläuft, so bleibt auf dem Filter eine reichliche, dicht verfilzte, grau grünliche Krystallmasse zurück, die in kaltem Wasser nur wenig, in siedendem dagegen leicht löslich ist.

Um diese Masse farblos zu erhalten, genügt es, sie nur 1 Mal aus Wasser umzukrystallisiren. Die siedende Lösung wird dazu durch ein Faltenfilter filtrirt; dabei bleiben auf dem Filter nur wenig grünliche Flocken zu-

zurück; das Filtrat aber lässt beim Erkalten eine reiche Masse weisser Krystallnadeln fallen, die aus reiner Glykocholsäure bestehen.

Das grünlich gefärbte, von der ersten rohen Krystallmasse abgeflossene und mit allem Waschwasser vereinigte Filtrat enthält nun noch die Taurocholsäure und den Rest der Gallenbestandtheile.

In einem Tage lassen sich so leicht bedeutende Mengen von reiner Glykocholsäure gewinnen. Die Ausbeute ist ausserordentlich reichlich, besonders auch deshalb, weil die Anwendung von Thierkohle für ihre Reindarstellung vollständig vermieden ist.

Uebrigens ist es gut, sofern die Krystallisation aus der rohen Galle möglichst rasch erfolgen soll, auf je 40 Cc. derselben nicht mehr als 2 Cc. der starken reinen Salzsäure zu verwenden.

Tübingen, den 5. Juli 1874.

Zur Darstellung des Glykols;

von

A. Zeller.

In No. 8 der diesjährigen Berl. chem. Berichte (S. 641) macht Herr Demole in Kiel die interessante Mittheilung von einer neuen Methode zur schnelleren Darstellung des Glykols. Obgleich ich in dieser Zeit gerade mit der mühsamen Darstellung einer grössern Menge des letztern nach Wurtz's Vorschrift schon ziemlich zu Ende war, versuchte ich doch daneben noch jenes neu empfohlene Verfahren. Ich brachte 195 Grm. reinen Aethylenbromids, von constantem Siedepunkt 129°, zusammen mit 200 Grm. genau 80grädigen Alkohols und 102 Grm. trocknen essigsauren Kalis in einen Kolben, setzte den letztern in ein Wasserbad, verband ihn mit einem Rückflusskühler und erhitzte seinen Inhalt gegen 18 Stunden lang zum Sieden.

Nach dieser Zeit filtrirte ich die Flüssigkeit ab und destillirte sie nach H. Demole's Vorschrift. Das Sieden begann bei 78° , und zwischen 78° — 80° ging der grösste Theil der Flüssigkeit über. Das Uebergegangene hatte in der That den Geruch von Essigäther. — Dann wieder erhielt ich eine bemerkenswerthe Menge von Destillat zwischen 100° — 105° . Von 110° — 180° stieg aber das Quecksilber so gleichmässig und rasch, dass das Vorhandensein einer erheblichen Menge Flüssigkeit von dazwischen liegendem Siedepunkte höchst unwahrscheinlich ward.

Aethylenbromid machte sich zwar durch den Geruch bemerklich, allein eine bedeutende Menge desselben hätte doch das Quecksilber im Thermometer für einige Zeit zum Stehen gebracht. — Zwischen 180° — 190° ging dann der Rest der Flüssigkeit über; bei 191° befand sich kein Tropfen mehr in der kleinen Retorte.

Nach der Destillation im Oelbade erfolgte noch eine genauere Fractionirung der einzelnen Portionen im kleineren Kölbchen und über freier Flamme. Da zeigte sich nun, dass die vorher zwischen 180° — 190° überdestillirte Flüssigkeit leider keine Spur von Glykol enthielt, sondern lediglich aus Monacetylglykol bestand. Die Flüssigkeit destillirte genau bei 182° über.

Die gleichen Resultate lieferten mir zwei weitere Versuche, wo ich wieder genau mit denselben Mengen und ganz nach der Demole'schen Vorschrift arbeitete. Im Ganzen erhielt ich von den 3 Versuchen 112 Grm. Monacetylglykol.

Was nun die Verschiedenheit meiner Resultate von denen des Herrn Demole bedingt hat, ist mir bis heute nicht klar. Der einzige Punkt, worin ich vielleicht von dem Verfahren des Herrn Demole abgewichen bin, mag der sein, dass ich die durch Destillation auf dem Oelbade gewonnene Flüssigkeit noch einer weiteren Fractionirung über der freien Flamme unterwarf. In Herrn Demole's

270 Zeller u. Hüfner: Eine neue Darstellungsweise etc.

Mittheilung findet sich wenigstens keine specielle Angabe hierüber.

Tübingen, Laboratorium des Prof. Hüfner, im Juni 1874.

Zu gleicher Zeit, wo Herr Zeller versuchte, nach Demole's Methode Glykol zu gewinnen, hat in meinem Laboratorium Herr Abbot diese Methode studirt, aber bei genauester Befolgung des von Demole angegebenen Verfahrens (16—18stündiges Erhitzen von 102 Grm. trocknen essigsauren Kalis und 195 Grm. Aethylenbromid mit 200 Grm. 80grädigem Alkohol) ebenfalls kein Glykol erhalten.

Wenn Herr Demole auf jene Weise Glykol wirklich gewonnen hat, woran ich nicht zweifle, so hat er bei Beschreibung seines Verfahrens wahrscheinlich einen wesentlichen Punkt hervorzuheben vergessen, von dessen Berücksichtigung das Gelingen der Operation abhängt.

Die zweite Angabe Demole's über die Bildung von Glykol durch anhaltendes Sieden einer Mischung von 47 Grm. Aethylenbromid, 26 Grm. einfach essigsauren Glykoläther und 60 Grm. 80grädigen Alkohols hat Herr Abbot richtig befunden. Wenigstens hat auch er dabei nahezu 13 Grm. einer Flüssigkeit erhalten, welche den Siedepunkt und die äusseren Eigenschaften des Glykols besass.

H. Kolbe.

Eine neue Darstellungsweise des Glykols;

von

A. Zeller und G. Hüfner.

Die Beobachtung des Herrn Demole, dass beim Kochen von Aethylenbromid mit einer alkoholischen Lö-

sung von essigsurem Kali unter anderen Producten der Reaction Essigsäure und Essigsäureäther auftreten, — eine Beobachtung, die der eine von uns bestätigt fand, führte uns zu der Vermuthung, dass die Anwendung sowohl des essigsuren Kalis, wie des Alkohols der Gewinnung des reinen Glykols hinderlich sei, und dass es rätlich sein möchte, 1) eine wässrige Salzlösung anzuwenden, 2) ein solches Salz, dessen frei werdende Säure nicht so stark zur Aetherbildung geneigt sei, wie die Essigsäure. Wir wählten reines kohlensaures Kali. In der That erhielten wir reinstes Glykol, nachdem 1 Molekül von diesem Salze, in der erforderlichen Wassermenge gelöst, mit 1 Molekül Aethylenbromid nur 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht worden. Der Siedepunkt des gereinigten Products lag bei 194° (corrig.). — Wir werden den Gegenstand noch ferner verfolgen.

Tübingen, den 16. Aug. 1874.

Notiz über die Zusammensetzung des wasserhaltigen glykolsauren Calciums;

von

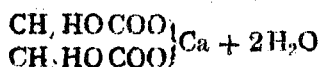
Rudolph Fittig.

Nach den übereinstimmenden Resultaten der Analysen von Eghis (Ber. Berl. chem. Ges. 4, 580), von Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. 161, 229) und Fahlberg (dieses Journ. 7, 336) enthält das krystallisirte, wasserhaltige glykolsaure Calcium zwischen 27 und 28 p. C. Wasser. Demgemäss kommt dem Salz die Formel

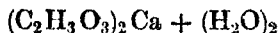


272 Fittig: Notiz über die Zusammensetzung etc.

zu. Wenn Eghis und Gorup-Besanez angeben, das Salz enthalte nur 2 Moleküle Krystallwasser, so ist das für die Formel, wie sie sie schreiben, $C_2H_3O_2Ca + 2H_2O$, in der das Calcium mit dem ältern Atomgewicht = 20 fungirt, richtig, wenn Fahlberg aber in seiner Abhandlung die Formel des Salzes durchweg



schreibt und behauptet, der von ihm gefundene Wassergehalt entspreche dieser Formel, so ist das unrichtig. Ich möchte auf diesen Irrthum aufmerksam machen, weil diese unrichtige Formel sich in der neuern Literatur einbürgern zu wollen scheint. Carius z. B. betrachtet es in seiner Notiz (dieses Journ. 9, 303) als eine bekannte und feststehende Thatsache, dass das glykolsaure Calcium die Zusammensetzung



habe. Die in der erwähnten Notiz von Carius enthaltenen Formeln sind sämmtlich unrichtig, denn auch die für das Schulze'sche Salz aufgestellte Formel entspricht nicht den analytischen Resultaten. Immer ist $Ca = 20$ und $Ca = 40$ verwechselt.

Tübingen im August 1874.

Ueber die unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen und die bei derselben sich äussernden Wirkungen der Affinität;

von

E. v. Meyer.

Schon in den Zeiten der ersten Entwicklung einer chemischen Wissenschaft hat die Frage nach den Ursachen der Vereinigung von unähnlichen Körpern, ferner nach dem Grund der verschiedenen Stabilität der Verbindungen, mit einem Wort, die Frage nach der chemischen Verwandtschaftskraft die Forscher mächtig angeregt und zahlreiche Versuche veranlasst, durch numerische Bestimmungen ein Maass für diese Kraft aufzufinden.

Die ersten Anfänge dieser Bestrebungen zeigen sich in der Aufstellung von sogenannten Verwandtschaftstafeln, welche nur in höchst empirischer Weise die Reihenfolge angeben, in welcher eine Anzahl von Körpern (z. B. Säuren) hinsichtlich der Intensität ihrer Verwandtschaft zu einem andern Körper (einer Base) steht.

Da die Stärke der Affinität je nach den gegebenen Bedingungen veränderlich ist, diese Bedingungen, deren Kenntniss noch immer unvollkommen ist, in früheren Zeiten so gut, wie unbekannt waren, so kann man sich nicht wundern, wenn man sieht, dass der chemischen Verwandtschaft eine der Lebenskraft ähnliche Rolle zugetheilt wurde: alle unerklärten Thatsachen wurden auf eine geheimnissvolle Kraft bezogen.

Berthollet's Verdienst war es, zuerst diesen unklaren Vorstellungen entgegengetreten zu sein und auf den Einfluss der in Wechselwirkung tretenden Massen, des Aggregatzustandes, der Cohäsion hingewiesen zu haben. Das nach ihm genannte Gesetz hat sich allerdings in seiner Einfachheit nicht bestätigt.

In neuerer Zeit, namentlich mit der fortschreitenden Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie, hat man der genauen Messung der bei der Vereinigung von Körpern, sowie bei der Trennung von Verbindungen stattfindenden Wärmevergänge erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt. Mit der Berücksichtigung dieser wichtigen Verhältnisse ist ein Fortschritt in der Erkenntniss der Affinitätserscheinungen angebahnt. Man erkennt in dem anwachsenden Material, welches durch die Arbeiten mehrerer Forscher, namentlich J. Thomsen's zu Tage gefördert und gesichtet wird, reiche Schätze, welche ohne Zweifel zum Abschluss dieses Gebiets wesentlich beitragen werden.

Man darf allerdings den absoluten Werth der thermochemischen Bestimmungen nicht überschätzen, wie von Einigen geschieht, welche die Verbindungswärme zweier Körper, z. B. von Wasserstoff und Sauerstoff, als Maass für die Affinität derselben betrachten. Diese Auffassung kann nur in gewissem Sinne zulässig sein; denn die Verbindungswärme ist nur ein Maass der bei der Vereinigung verlorenen Energie, also einer Quantität Bewegung, welche vor der Verbrennung zum Theil dem Wasserstoff, zum Theil dem Sauerstoff angehörte. In der ausgetretenen Wärmemenge besitzen wir also nur ein höchst relatives Maass für die Intensität der Verwandtschaft.

Für die weitere Entwicklung dieser die Affinität betreffenden Fragen wurden vollkommen neue Gesichtspunkte gewonnen durch die von Bunsen (i. J. 1853) bei der Verbrennung, sowie Reduction von Gasen gemachten, höchst interessanten Beobachtungen.¹⁾ Bunsen hat mit glücklichem Griff die Gase zum Studium der Affinitätserscheinungen gewählt, da die Gase, frei von den störenden Factoren, welche den festen und tropfbar flüssigen Aggre-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 85, 137—155. Diese so wichtige Aufschlüsse in sich bergende Abhandlung scheint bisher wenig berücksichtigt zu sein. Weder in Kopp's theoretischer Chemie, noch in Naumann's Thermochemie findet sich eine Besprechung der Resultate.

gatzustand begleiten, sich ganz besonders zu Untersuchungen dieser Art eignen.

Bunsen fand, dass in einem homogenen Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff, welcher zur Verbrennung der beiden ersteren nicht genügt, nach der Verpuffung der verbrannte Wasserstoff zu dem verbrannten Kohlenoxyd in einem einfachen, atomistischen Verhältnisse steht, welches durch Vermehrung oder Verminderung von einem der Gemengtheile bei gewissen, noch nicht festgestellten Grenzen sprungweise Aenderungen erfährt. Ferner ergaben Versuche, dass bei Reduction einer Verbindung ($A + B$) durch einen Körper C der reducirte Theil zu dem nicht angegriffenen ebenfalls in einfachen Beziehungen steht. Auch die bei der unvollständigen Verbrennung des Cyans gebildeten Mengen Kohlenoxyd und Kohlensäure zeigen entsprechende Regelmässigkeiten.

Um auf dem von Bunsen so glücklich angebahnten Wege die Affinitätserscheinungen eingehender zu untersuchen, studirte ich das Verhalten verschiedener gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei der unvollkommenen explosiven Verbrennung. Im Verlaufe dieser Arbeit, welche einige Beiträge zur Verwandtschaftslehre bieten dürfte, wurde ich dahin geführt, Bunsen's Versuche über die unvollständige Verbrennung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen weiter auszudehnen. Es gelang mir, mit Sicherheit das relative Maass der Verwandtschaft von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Sauerstoff, resp. Stickoxydul festzustellen und Umstände aufzufinden, welche diese Affinitäten in ganz bestimmter, eigenthümlicher Weise modificiren.

Die in dieser Richtung gemachten Beobachtungen bilden den ersten Theil der Abhandlung. Denselben schliessen sich die Versuche an, welche mit Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindungen ausgeführt wurden. Den Schluss sollen Studien über die Entzündlichkeitsgrenzen der Kohlenwasserstoffe bilden. Die letzteren Bestimmungen, welche die Quantitäten des gerade zum Eintritt der Verpuffung nöthigen Sauerstoffs festzustellen suchen, gewinnen dadurch ein erhöhtes Interesse, dass sie

auf nahe Beziehungen zwischen Entzündlichkeit und den bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe eintretenden Wärmetönungen hinweisen.

Erster Theil.

Unvollständigé Verbrennung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen mit Sauerstoff oder Stickoxydul.

Bunsen hat bei seinen Versuchen fast ausschliesslich constante Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas, $H : O$ also = $2 : 1$) angewendet und die Mengen des Kohlenoxyds variiren lassen. Für die zunächst folgenden Versuchsreihen 1 bis 13, stellte ich mir verschiedene Gemenge aus Kohlenoxyd und Wasserstoff her, um zu ermitteln, in welcher Art eine Aenderung der zugeführten Menge des zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Sauerstoffs oder Stickoxyduls auf das Verhältniss der verbrennenden Gase Einfluss übe. Man konnte erwarten, auf diese Weise annähernd die Grenzen zu bestimmen, innerhalb welcher jenes Verhältniss eine sprungweise Aenderung erfährt.

Das von Bunsen aufgestellte Gesetz (s. S. 275) wurde durch meine Versuche ausnahmslos bestätigt. Dieselben führten jedoch weiterhin zu bemerkenswerthen Aufschlüssen über die quantitativ verschiedene Wirkung, welche Kohlenoxyd und Wasserstoff auf den ihnen dargebotenen Sauerstoff (resp. das Stickoxydul) äussern, oder, um mich des gewöhnlichen Ausdrucks zu bedienen, über das Maass der Affinität jener beiden Gase zu Sauerstoff (resp. N_2O).

Die Verbrennung mit Stickoxydul bot an sich ein besonderes Interesse deshalb, weil die bei seiner Zerlegung in Stickstoff und Sauerstoff frei werdende Wärmemenge die Verbrennungswärme erhöht. Während 1 Molekül Wasserstoff (2 Grm.), mit dem halben Molekül Sauerstoff

(16 Grm.) verbrannt, 68000 Calorien entwickelt, beträgt die durch Verbrennung eines Moleküls Wasserstoff mit einem Molekül Stickoxydul erhaltene Wärmemenge 86320 Calorien (J. Thomsen). Die Verbrennungstemperatur wird jedoch in letzterem Fall durch die abkühlende Wirkung des während der Verbrennung frei gewordenen Stickstoffs herabgedrückt.¹⁾

Im Anschluss an diese Versuche, denen die von Bunsen ausgeführten zum Ausgangspunkte dienten, habe ich den charakteristischen Einfluss, welchen die Gegenwart des nicht an der Verbrennung Theil nehmenden Stickstoffs auf das Verhältniss der verbrannten Gase ausübt, einer besondern Prüfung unterzogen.

Bei Anwendung constanter Gemische von Wasserstoff und Kohlenoxyd müssen aus leicht ersichtlichen Gründen die Fälle besondere Berücksichtigung erfahren, in welchen die Menge des dargebotenen Sauerstoffs möglichst gering ist; im Verlauf der Verbrennung wird sich unter diesen Bedingungen das Verhältniss von Kohlenoxyd zu Wasserstoff am wenigsten von dem ursprünglich angewandten entfernen. Dieser Umstand ist gewiss von hoher Bedeutung, da eine während der, wenn auch sehr kurzen, immer doch endlichen Dauer der Verpuffung eintretende erhebliche Aenderung jenes Verhältnisses nothwendig auf das Endresultat einwirkt.

Die Entzündung der Gemische erfolgte durch einen Inductionsfunken im oberen Theil der 20 bis 22 Mm. weiten Eudiometer. Die Umstände also, welche den Vorgang der Verbrennung beeinflussen können, wie Abküh-

¹⁾ Der niedrigeren Temperatur ist ohne Zweifel die geringere Entzündlichkeit zuzuschreiben: Während ein Gemisch aus gleichen Vol. CO und H etwa $\frac{1}{12}$ seines Vol. O bedurfte, um explosiv zu werden, war die Entzündlichkeitsgrenze noch nicht erreicht, wenn bei Anwendung von Stickoxydul der in diesem enthaltene Sauerstoff etwa $\frac{1}{7}$ (0,150) betrug.

lung, Reibung der Gase, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, wirken stets in ziemlich gleicher Art. Auch sind unter diesen Bedingungen die Befürchtungen, welche Herwig's¹⁾ Versuche hervorrufen könnten, dass nur ein Theil des Sauerstoffs verbraucht werde, ausgeschlossen. Mit eingetretener Verpuffung wurde selbst bei Anwesenheit möglichst geringer Sauerstoffmengen, wie meine Versuche beweisen, immer aller Sauerstoff verzehrt.

Bei den ersten Versuchen (1 und 2) wurden Gemische angewendet, in welchen Kohlenoxyd und Wasserstoff zu gleichen Volumen vorhanden sind; bei den folgenden (3 bis 9) steigt der Wasserstoff, bis er beinahe das sechsfache des Kohlenoxyds erreicht, bei den Versuchen 10 bis 13 wächst das letztere in entsprechender Weise. — Die Berechnung der Versuche ist schon nach der Verpuffung möglich; jedoch wurde in der Regel die entstandene Kohlensäure bestimmt. Somit hat man alle nur möglichen Elemente, da das verbrannte Kohlenoxyd CO direct aus dem Volumen der Kohlensäure, indirect aus der Gleichung: $\text{CO} = 3\text{O} - \text{C}$ (O die Menge Sauerstoff, C die Contraction nach der Verpuffung), und der Wasserstoff, H, ebenfalls auf zwei sich controlirenden Wegen bestimmt werden kann. Ist das Volumen der Kohlensäure bekannt, so ist $\text{H} = 2\text{O} - \text{CO}_2$; hat man nur die Contraction gemessen, so findet man: $\text{H} = \text{C} - \text{O}$. — Wird statt Sauerstoff Stickoxydul angewendet, so ist die Berechnung ebenfalls sehr einfach: die nach der Verpuffung eingetretene Contraction giebt, da an die Stelle des verbrannten Kohlenoxyds ein gleiches Volumen Kohlensäure und statt des verbrauchten Stickoxyduls ein gleiches Volumen Stickstoff getreten sind, direct die Menge des verbrannten Wasserstoffs an. Wurde die entstandene Kohlensäure nicht direct bestimmt, so erhält man die Menge derselben nach der Gleichung $\text{CO}_2 = \text{N}_2\text{O} - \text{C}$.

¹⁾ Pogg. Ann. 148, 44. „Ueber einige Wirkungen des Inductionsfunken.“

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 279

Ich bemerke noch, dass der Wasserstoff auf elektrolytischem Wege, das Kohlenoxyd durch Zersetzung von reinem ameisensauren Natron mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt wurden.

Versuch 1.

Das Gemisch enthielt in 100 Theilen 50,0 Vol. H und 50,0 Vol. CO, also $\text{CO:H} = 1:1$.

a)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	82,7	10,1	0,3144	25,09
Nach Zul. v. O.	102,7	10,1	0,3342	33,11
Nach Verpuffung	53,4	10,2	0,2883	14,58
Nach Absorption d. CO ₂	36,6	9,7	0,2580	9,12

Auf 100 Volumen des Gemisches wurden angewandt 31,95 Vol. O, also 0,639 der zur vollständigen Verbrennung nöthigen Menge; der verbrannte Wasserstoff verhält sich zum verbrannten Kohlenoxyd wie 2:1.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	10,58	10,70	2
Verbr. CO	5,46	5,35	1

Angew. O = 8,02. Berechnet O = 8,02.

b)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	56,4	10,0	0,4788	26,05
Nach Zul. v. O	65,2	10,0	0,4878	30,68
Nach Verpuffung	42,7	10,1	0,4639	19,10
Nach Absorption d. CO ₂	38,6	9,6	0,4508	16,81

Auf 100 Vol. Gemisch sind angewandt 17,75 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	6,95	6,93	3
Verbr. CO	2,29	2,31	1

Angew. O = 4,63. Berechnet O = 4,62.

c) Eine Verbrennung von 100 Volumen desselben Gemisches mit 19,25 Volumen O ergab dasselbe Verhältniss von H:CO.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	11,78	11,55	3
Verbr. CO	3,74	3,85	1

Versuch 2.

Zu den folgenden Versuchen diente ein ähnliches Gemisch: 100 Vol. bestanden aus 50,6 H und 49,4 CO, also H:CO = 1,024:1.

Verbrennung mit O.

a)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	112,1	11,0	0,5418	58,39
Nach Zul. v. O	122,7	11,1	0,5542	65,35
Nach Verpuffung	95,0	11,4	0,5273	48,09
Nach Absorption d. CO ₂	87,0	9,7	0,5309	44,50

Auf 100 Vol. Gemisch angewandt 11,8 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	10,33	10,44	3
Verbr. CO	3,59	3,48	1

Angew. O = 6,96. Berechnet O = 6,96.

b) Bei Anwendung von 15,15 Vol. O auf 100 Vol. Gemisch standen die verbrannten Gase in demselben Verhältniss.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	9,89	9,8	3
Verbr. CO	3,03	3,1	1

Angew. O = 6,21. Berechnet O = 6,20.

Verbrennung mit Stickoxydul, N₂O.

Dasselbe wurde durch Erhitzen von salpetersaurem Ammon dargestellt; das durch verdünnte Schwefelsäure geleitete Gas enthielt stets eine geringe Menge Stickstoff, nach mehreren Analysen durchschnittlich 0,75 p. C. Diese Beimengung ist bei der Berechnung berücksichtigt worden.

c)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	103,3	11,4	0,3318	34,47
Nach Zul. v. N ₂ O	155,8	11,5	0,3799	56,80
Nach Verpuffung	125,9	11,6	0,3493	42,15
Nach Abs. d. CO ₂	107,8	11,2	0,3370	34,90

Die angew. 22,33 Vol. N₂O enthalten 22,17 reines N₂O, entsprechend 11,09 Vol. O, auf 100 Vol. Gemisch also 32,3 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	14,61	14,70	2
Verbr. CO	7,29	7,35	1

Angew. O = 11,09. Berechnet O = 11,08.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 281

d)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	99,8	10,1	0,5264	50,66
Nach Zul. v. N ₂ O	132,6	10,4	0,5579	71,26
Nach Verpuffung	109,0	10,6	0,5327	56,03
Nach Abs. d. CO ₂	101,4	11,1	0,5226	50,92

Angew. 20,45 N₂O (corrig.) mit 10,22 O, also auf 100 Vol. Gemisch 20,18 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	15,24	15,80	3
Verbr. CO	5,10	5,10	1

Angew. O = 10,22. Berechnet O = 10,20.

Bei Betrachtung der mit den Gemischen 1 und 2 angestellten Versuche ergibt sich leicht, dass mit der Verminderung des Sauerstoffs, resp. Stickoxyduls eine sprungweise Aenderung in dem Verhältniss der verbrennenden Gase eintritt und zwar so, dass die Menge des verbrannten Wasserstoffs ein Maximum erreicht, wenn sich das Gemenge der Entzündlichkeitsgrenze nähert. Nimmt man auf Grund oben angestellter Betrachtungen diese Fälle (Verbrennung mit geringen Mengen O) als besonders geeignet zur Feststellung der Affinitätsverhältnisse an, so gelangt man zu dem Schluss, dass nach 1 b und c die Affinität des Wasserstoffs in Vergleich zu der des Kohlenoxyds durch den Coëfficienten 3,0, nach 2 a, b, d durch 2,93 ausgedrückt werden kann. Diese Werthe, welche ich Affinitätscoëfficienten¹⁾ nennen will, geben also das Maass an, um wie viel Male die Affinität eines Volumen (oder Moleküls) Wasserstoff grösser ist, als die eines Volumen Kohlenoxyd. Findet man z. B. bei Anwendung eines Gemisches von 1 Vol. CO und 2 Vol. H und von geringen Sauerstoffmengen das Verhältniss des verbrannten H zum verbrannten CO = 7 : 1, so ist der Affinitätscoëfficient 3,50 u. s. f.

Versuch 3.

100 Vol. Gemisch enthalte 57,75 Vol. H und 42,25 CO, also H : CO = 1,367 : 1.

¹⁾ In eben diesem Sinne ist das Wort „Affinitätscoëfficient“ durchweg in dieser Abhandlung gebraucht.

Verbrennung mit N_2O .

a)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	86,8	9,7	0,3209	26,92
Nach Zul. v. N_2O	125,5	9,8	0,3603	43,65
Nach Verpuffung	97,8	10,0	0,3316	31,30
Nach Abs. d. CO_2	85,6	9,8	0,3301	27,27

Angew. 16,60 N_2O (corrig.) mit 8,30 Vol. O, also 30,9 auf 100 Vol. Gemisch.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	12,35	12,30	3
Verbr. CO	4,03	4,10	1
Angew. O = 8,30. Berechnet O = 8,20.			

b)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	49,1	9,8	0,4749	22,51
Nach Zul. v. N_2O	68,8	9,9	0,4944	32,83
Nach Verpuffung	53,8	9,9	0,4791	24,87
Nach Abs. d. CO_2	48,7	9,5	0,4848	22,82

Die angew. 10,24 N_2O enthalten 5,12 Vol. O, also auf 100 Vol. Gemisch 22,76 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	7,96	8,12	4
Verbr. CO	2,05	2,03	1
Angew. O = 5,12. Berechn. O = 5,08.			

Der Affinitätscoefficient beträgt für b 2,93; ob derselbe durch Verminderung des Sauerstoffs erhöht worden wäre, steht dahin, ist jedoch wahrscheinlich, da für ein ähnliches Gemisch (H:CO = 1,419:1) mit geringeren Sauerstoffmengen das Grenzverhältniss: Verbr. H: Verbr. CO = 9:2, also der Affinitätscoefficient 3,17 erreicht wurde. (Vergl. weiter unten S 290.)

Versuch 4.

100 Vol. Gemisch enthalten 67,35 H und 32,65 CO, also H:CO = 2,063:1.

Verbrennung mit N_2O .

a) Bei Anwendung von 71,8 Vol. N_2O , also 35,9 O auf 100 Vol. des Gemisches verhielt sich der verbrannte Wasserstoff zum verbrannten Kohlenoxyd wie 4:1.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 283

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	21,44	21,60	4
Verbr. CO	5,46	5,40	1

Angew. O = 13,57. Berechnet 13,50.

Bemerkenswerth ist das Verhältniss der unverbrannten Gase, welches sich in Folge der grösseren Verwandtschaft des Wasserstoffs gerade umgekehrt hat. Von 100 Vol. Gemisch sind nämlich unverbrannt 28,2 Vol., welche 9,91 H und 18,29 CO enthalten. Man kann annehmen, dass, trotzdem anfänglich der H das Doppelte des CO betrug, jener früher verbrannt sein wird, als alles CO.

b)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. N ₂ O	60,9	11,2	0,4919	28,76
Nach Zul. des Gem.	169,1	11,1	0,6010	97,66
Nach Verpuffung	134,4	11,3	0,5663	73,10
Nach Abs. d. CO ₂	125,6	9,5	0,5693	69,10

Angew. 28,54 Vol. N₂O mit 14,27 O, also auf 100 Vol. Gemisch 20,73 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	24,56	24,42	6
Verbr. CO	4,00	4,07	1

Angew. O = 14,27. Berechn. 14,25.

Der nach b sich berechnende Affinitätscoefficient 2,91 würde bei Verpuffung mit geringeren Mengen O, wie aus dem sehr ähnlichen Fall 5 b hervorgeht, wahrscheinlich erhöht worden sein.

Versuch 5.

Das Gemisch bestand in 100 Vol. aus 67,7 H und 32,3 CO, also H:CO = 2,096:1.

a) Ein Versuch, bei welchem auf 100 Vol. Gemisch 34,05 Vol. O zugelassen waren, ergab das Verhältniss 9:2 für die verbrannten Gase. Der Rückstand enthielt H und CO im Verhältniss 3:5.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	22,86	22,86	9
Verbr. CO	5,14	5,08	2

Angew. O = 14,00. Berechn. 13,97

b)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	92,0	11,5	0,5043	44,52
Nach Zul. v. O	103,2	11,5	0,5140	50,90
Nach Verpuffung	70,7	11,6	0,4816	32,66
Nach Abs. d. CO ₂	66,0	11,3	0,4912	31,13

Auf 100 Vol. Gemisch angew. 14,35 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	11,23	11,20	7
Verbr. CO	1,53	1,60	1

Angew. O = 6,38. Berechn. 6,40.

Affinitätscoefficient nach b: 3,34.

Versuch 6.

100 Vol. des Gemisches bestanden aus 75,8 H und 24,2 CO, also H:CO = 3,132:1.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	154,1	7,5	0,5944	89,15
Nach Zul. v. O	167,2	7,6	0,6070	93,74
Nach Verpuffung	129,5	7,8	0,5684	71,56
Nach Abs. d. CO ₂	125,5	6,2	0,5693	69,86

Angew. 10,75 Vol. O auf 100 Vol. Gemisch.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	17,48	17,40	10
Verbr. CO	1,70	1,74	1

Angew. O = 9,59. Berechn. 9,57.

Affinitätscoefficient 3,195.

Versuch 7.

100 Vol. Gemisch enthielten 81,89 H und 18,11 CO, also H:CO = 4,522:1; auf 100 Vol. Gemisch wurden angewandt: 10,85 Vol. O.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	346,6	18,8	0,5747	186,36
Nach Zul. v. O	369,8	19,1	0,5977	206,58
Nach Verpuffung	301,5	19,7	0,5283	148,58

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	37,78	37,80	14
Verbr. CO	2,66	2,70	1

Angew. O = 20,22. Berechn. 20,25.

Affinitätscoefficient = 3,096.

Versuch 8.

Auf 100 Vol. eines dem vorigen sehr ähnlichen Gemisches, in dem H:CO sich wie 4,64:1 verhielten, wurden 10,84 Vol. O angewandt. Die verbrannten Gase standen ebenfalls im Verhältniss 14:1.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	54,08	54,14	14
Verbr. CO	3,90	3,88	1
Angew. O	= 29,10.	Berechn. 29,01.	

Affinitätscoefficient = 3,018.

Versuch 9.

Auf 100 Vol. eines Gemisches, welches aus 85,11 H und 14,89 CO (also H:CO = 5,718:1) bestand, wurden angewandt: 8,94 Vol. O. Das Gemenge war somit der Entzündlichkeitsgrenze sehr nahe.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemissh	392,7	17,1	0,6255	231,16
Nach Zul. v. O	414,6	17,5	0,6463	251,84
Nach Verpuffung	350,9	17,9	0,5825	191,84

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	39,32	39,30	19
Verbr. CO	2,04	2,07	1

Angew. O = 20,68. Berechn. 20,68.

Affinitätscoefficient = 3,325.

Die Affinitätscoefficienten, welche sich bei Verbrennung der Gemische 1 bis 9 mit geringen Mengen O ergeben haben, zeigen eine bemerkenswerthe Constanz. Die Werthe schwanken zwischen 2,91 und 3,34, sie betragen im Mittel aus 9 Versuchen 3,083. Dass die Coefficienten variiren müssen, ist die Folge der sprungweisen Aenderungen, welchen das Verhältniss der verbrennenden Gase unterworfen ist. Eine starke Zunahme des Wasserstoffs übt keinen Einfluss auf die Coefficienten aus, das Verhältniss der Affinitäten von Wasserstoff und Kohlenoxyd bleibt also in diesen Fällen dasselbe. Dagegen hat ein Ueberwiegen des Kohlenoxyds zur Folge, dass die Coefficienten herabgedrückt werden; mit andern Worten: Die Affinität des CO wächst,

während die des H abnimmt. Die folgenden Versuche sind geeignet, diesen Satz zu beweisen.

Versuch 10.

Das Gemisch enthielt in 100 Vol. 37,0 Vol. H und 63,0 Vol. CO, also $H:CO = 1:1,702$; auf 100 Vol. desselben wurden angewandt 40,20 Vol. N_2O mit 20,10 Vol. O.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	113,8	10,3	0,3300	30,93
Nach Zul. v. N_2O	168,1	10,2	0,3594	43,47
Nach Verpuffung	109,9	10,1	0,3416	36,20
Nach Abs. d. CO_2	96,2	9,7	0,3379	31,39

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	7,27	7,35	3
Verbr. CO	4,81	4,90	2

Angew. O = 6,22. Berechn. 6,13.

Der Affinitätscoefficient berechnet sich zu 2,55, jedoch ist fraglich, ob derselbe nicht durch Verminderung des Sauerstoffs erhöht werden würde.

Versuch 11.

100 Vol. Gemisch bestehen aus 26,8 Vol. H und 73,2 Vol. CO, also $H:CO = 1:2,75$.

a) Auf 100 Vol. des Gemisches wurden angewandt 24,6 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	9,53	9,60	3
Verbr. CO	12,69	12,80	4

Angew. O = 11,21. Berechn. 11,20.

b) Angew. auf 100 Vol. Gemisch 13,85 Vol. O.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	130,5	10,0	0,5653	71,17
Nach Zul. v. O	144,8	10,0	0,5801	81,03
Nach Verpuffung	115,4	10,1	0,5498	61,20
Nach Abs. d. CO_2	98,9	10,5	0,5390	51,33

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	9,91	9,86	1
Verbr. CO	9,87	9,86	1

Angew. O = 9,86. Berechn. 9,86.

Affinitätscoefficient 2,75.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 287

c) Bei einem Versuche, bei welchem auf 100 Vol. Gemisch 12,2 Vol. O angewandt wurden, standen die verbrannten Gase in demselben Verhältniss.

Versuch 12.

100 Vol. Gemisch bestanden aus 25,45 Vol. H und 74,55 Vol. CO, also $H:CO = 1:2,93$.

a) Auf 100 Vol Gemisch angewandt 35,85 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	6,85	7,0	1
Verbr. CO	14,14	14,0	2

Angew. O = 10,48. Berechn. 10,50.

In dem rückständigen Gase ist nur eine sehr geringe Menge H vorhanden, neben 26,75 Vol. CO 1,55 Vol. H; mit Vermehrung des Sauerstoffs wird also sehr bald der Punkt eintreten, wo aller H verbrannt ist. In der That war diese Grenze überschritten, als auf 100 Vol. des obigen Gemisches (12) 42,40 Vol. O angewendet wurden.

b) Auf 100 Vol. Gemisch angew. 8,55 Vol. O.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	160,8	10,0	0,5824	90,84
Nach Zul. v. O	171,2	10,0	0,5938	98,07
Nach Verpuffung	150,1	9,9	0,5743	83,19
Nach Abs. d. CO ₂	132,3	8,6	0,5796	74,34

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	6,88	6,90	4
Verbr. CO	8,85	8,60	5

Angew. O = 7,78. Berechn. O = 7,75.

Affinitätscoëfficient: 2,85.

Versuch 13.

100 Vol. Gemisch enthielten 24,15 Vol. H und 75,85 Vol. CO, also $H:CO = 1:3,141$.

a) Auf 100 Vol. des Gemenges angewandt 39,5 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	9,62	9,60	2
Verbr. CO	23,92	24,00	5

Angew. O = 16,78. Berechn. 16,80.

Der H war nahezu vollständig verbrannt; denn das rückständige Gas bestand aus 1,55 Vol. H und 19,45 Vol. CO.

b) Auf 100 Vol. Gemisch angew. 28,3 Vol. O.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	11,38	11,41	1
Verbr. CO	22,86	22,82	2
Angew. O = dem berechneten = 17,12.			

c) Auf 100 Vol. Gemisch 9,60 Vol. O.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	154,9	6,5	0,5901	89,28
Nach Zul. v. O	166,4	6,6	0,6022	97,84
Nach Verpuffung	144,4	6,9	0,5789	81,53
Nach Abs. d. CO ₂	128,7	7,8	0,5798	71,86

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	7,75	7,70	4
Verbr. CO	9,67	9,62	5
Angew. O = 8,56. Berechn. 8,66.			

Affinitätscoefficient: 2,51.

Wir erfahren aus den letzten Versuchen, dass durch Vermehrung des Kohlenoxyds (in dem ursprünglichen Gemisch) die Affinitätscoefficienten geringere Werthe annehmen. Das Mittel derselben beträgt nach den Versuchen 10, 11 b, 12 b, 13 c 2,54. — Ich habe nun gefunden, dass Beimengung von Stickstoff, welcher sich nicht, wie CO, an der Verbrennung betheiligen kann, ebenfalls eine abschwächende Wirkung auf die Affinität des Wasserstoffs ausübt. Die Erscheinung verdient besondere Beachtung, da sie durch ein indifferentes Gas hervorgerufen wird.

Bevor ich zu einer Zusammenstellung der obigen Versuchsreihen und einer Besprechung ihrer Resultate schreite, will ich die Beobachtungen mittheilen, welche den eben angedeuteten Einfluss des Stickstoffs in prägnanter Weise darthun.

Versuche über den Einfluss des Stickstoffs auf die Verbrennung von CO- und H-Gemischen.

Zu den Versuchen dienten bestimmte Gemenge von CO, H und O, welche zuerst ohne, sodann mit Zusatz von Stickstoff verpufft wurden. Das Verhältniss der verbrannten Gase gab dann Aufschluss über die Wirkungen der Affinität. Die relativen Mengen CO, H und O blieben also in beiden Versuchen unverändert. Bei der niedrigen Verbrennungstemperatur und dem Mangel an Sauerstoff war eine Oxydation des Stickstoffs nicht zu befürchten, wurde auch niemals beobachtet.

Die Versuche führten zu dem allgemeinen Resultat, dass überschüssiger Stickstoff die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff vermindert, die des Kohlenoxyds vermehrt, und zwar stehen auch in diesem Falle die verbrannten Antheile des Gases in einfachen molekularen Verhältnissen; die Affinität ändert sich also nach dem allgemeinen Gesetz sprungweise.

Der Stickstoff wurde vollkommen rein durch Entfernung des Sauerstoffs aus atmosphärischer Luft mittelst pyrogallussaurer Kalis dargestellt. (Derselbe enthielt, wie ich mich überzeugte, keine Spur Kohlenoxyd.)

Versuch 14.

Das Gemisch von H und CO enthielt in 100 Vol. 52,05 H und 47,95 CO, also $H:CO = 1,086 : 1$, dazu kommen 28,0 Vol. O.

a) Gemisch ohne Zusatz von N.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	110,7	8,9	0,3548	38,04
Nach Verpuffung	59,9	8,9	0,3050	17,69
Nach Abs. d. CO ₂	45,1	8,7	0,2954	12,91

	Gefunden	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	11,98	11,95	5
Verbr. CO	4,78	4,78	2

Angew. O = 8,38. Berechn. 8,37.

b) Dasselbe Gemisch mit beigemengtem N. Auf 100 Vol. (CO + H) und 28 Vol. O 134,0 Vol. N.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. N	89,1	8,9	0,5256	45,35
Angew. Gemisch	154,5	8,8	0,5921	88,83
Nach Verpuffung	122,9	8,8	0,5581	66,45
Nach Abs. d. CO ₂	112,7	8,6	0,5523	60,34

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	12,75	12,50	2
Verbr. CO	6,11	6,25	1

Angew. O = 9,43. Berechn. 9,38.

Das Verhältniss der verbrannten Gase, welches in a 5:2 war, ist durch N-Zusatz in 2:1 umgewandelt worden. Berechnet man die Affinitätscoefficienten, so findet man dieselben für a 2,302, für b 1,8417.

Versuch 15.

Angew. 100 Vol., bestehend aus 58,65 Vol. H und 41,35 Vol. CO (H:CO = 1,419:1) und 18,35 Vol. O.

a) Gemisch ohne N.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	151,9	10,1	0,7321	107,24
Nach Verpuffung	95,6	10,1	0,6848	63,13
Nach Abs. d. CO ₂	86,6	10,2	0,6832	57,04

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	27,38	27,40	9
Verbr. CO	6,09	6,09	2

Angew. O = 16,73. Berechn. 16,74.

b) Dasselbe Gemisch mit N. Auf 100 Vol. (CO + H) und 18,35 Vol. O 114,95 Vol. N.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. N	204,9	10,2	0,4332	85,57
Nach Zul. d. Gem.	325,6	10,2	0,5594	173,70
Nach Verpuffung	283,5	10,3	0,5118	139,82
Nach Abs. d. CO ₂	270,4	10,4	0,5100	132,85

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	20,27	20,40	3
Verbr. CO	6,97	6,80	1

Angew. O = 13,62. Berechn. 13,60.

Affinitätscoefficient $\left\{ \begin{array}{l} \text{für a } 3,170 \\ \text{für b } 2,114 \end{array} \right.$

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 291

Versuch 16.

Angew. 100 Vol., - bestehend aus 67,10 Vol. H und 32,90 Vol. CO (H:CO = 2,04:1) und 18,75 Vol. O.

a) Gemisch ohne Zusatz von N.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	148,5	9,2	0,5641	81,04
Nach Verpuffung	93,3	9,4	0,5082	45,84
Nach Abs. d. CO ₂	85,3	9,4	0,5170	42,63
	Gefunden.	Berechnet.	Vol.	
Verbr. H	22,40	22,40	7	
Verbr. CO	3,21	3,20	1	

Angew. O = dem berechneten 12,80.

Dasselbe Gemisch wurde noch zweimal unter verschiedenem Druck verpufft (a unter 0,65 M., die beiden andern Portionen unter 0,45 und 0,81 M. Druck). Jedesmal wurde dasselbe Verhältniss 7:1 für die Verbrennungsproducte erhalten. Innerhalb gewisser Druckgrenzen bleibt also, wie schon Bunsen (l. c. S. 145) gefunden hatte, die Affinität constant.

b) Dasselbe Gemisch mit N. Auf 100 Vol. (H + CO) und 18,75 Vol. O 106,7 Vol. N.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. N	96,9	8,2	0,5160	48,54
Nach Zul. d. Gem.	177,0	8,2	0,5964	102,49
Nach Verpuffung	146,6	8,1	0,5626	80,10
Nach Abs. d. CO ₂	141,1	9,0	0,5642	77,07
	Gefunden.	Berechnet.	Vol.	
Verbr. H	13,92	13,90	9	
Verbr. CO	3,03	3,09	2	

Angew. O = 8,47. Berechn. 8,49.

Affinitätscoefficient $\left\{ \begin{array}{l} \text{für a } 3,431 \\ \text{für b } 2,206 \end{array} \right.$

Versuch 17.

Schliesslich seien noch zwei Versuche mitgetheilt, zu welchen ein Gemisch aus 67,7 Vol. H und 32,3 Vol. CO (H:CO = 2,096:1) diente. Dasselbe wurde einmal (a) mit O,

dann (b) mit atmosphärischer Luft verbrannt, deren Sauerstoff fast genau in demselben Verhältniss zu dem Gemenge von CO und H stand, wie der in a angewandte.

a) Auf 100 Vol. Gemisch wurden angewandt: 21,35 Vol. O.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	83,1	11,5	0,4972	39,65
Nach Zul. v. O	97,9	11,6	0,5125	48,13
Nach Verpuffung	55,9	11,6	0,4702	25,21
Nach Abs. d. CO ₂	51,4	11,9	0,4697	23,13

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	14,66	14,70	7
Verbr. CO	2,08	2,10	1

Angew. O = 8,48. Berechn. 8,40.

b) Auf 100 Vol. (CO + H) wurden angewandt 21,20 Vol. O und 79,80 Vol. N.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	117,7	11,6	0,3437	38,82
Nach Zul. v. Luft	193,8	11,7	0,4198	78,02
Nach Verpuffung	154,0	11,7	0,3797	56,07
Nach Abs. d. CO ₂	149,7	12,0	0,3753	53,82

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	13,94	13,86	6
Verbr. CO	2,25	2,31	1

Angew. O = 8,19. Berechn. 8,09.

Affinitätscoefficient $\left\{ \begin{array}{l} \text{für a } 3,340 \\ \text{für b } 2,863. \end{array} \right.$

Aus den Versuchen 14 bis 17 geht mit Evidenz hervor, dass der beigemengte, an der Verbrennung nicht Theil nehmende Stickstoff auf diese einen eigenthümlichen und constant in gleichem Sinne wirkenden Einfluss ausübt, welcher sich scharf in der Veränderung der Affinitätscoefficienten ausspricht. Zur Erklärung dieser Wirkung auf die Affinität des Wasserstoffs, sowie des Kohlenoxyds, lag die Annahme am nächsten, die durch Verdünnung mit Stickstoff erheblich verminderte Temperatur sei die Ursache der Veränderung.¹⁾

¹⁾ Durch die Versuche mit N war die Frage näher gerückt, ob die Affinitäten von H und CO sich ändern würden, wenn ein Gemenge

Um diese Frage der Entscheidung näher zu bringen, mussten die Versuche derart modificirt werden, dass die Verbrennungstemperatur auch ohne Anwesenheit von Stickstoff herabgedrückt wurde. In dieser Absicht stellte ich eine Reihe von Versuchen an, bei welchen gleichzusetzte Gemische von H, CO und ungenügenden Mengen O in Eudiometern von verschiedenem Durchmesser verpufft wurden. Da bei Anwendung enger Röhren die Verbrennungstemperatur in Folge der stärkeren Abkühlung, welche durch den langsameren Verlauf der Verpuffung noch vermehrt wird, eine erheblich geringere sein musste, so konnten diese Versuche zur Entscheidung der Frage über die Einwirkung der Temperatur beitragen. Das Ergebniss war für mich zunächst in hohem Grade überraschend: Bei der Verbrennung in engen Eudiometern bleibt das Verhältniss der verbrannten Gase entweder gleich dem bei Anwendung weiter Röhren beobachteten, oder — und dies war in der Regel der Fall — dasselbe verändert sich sprunghaft zu Gunsten des Wasserstoffs, ergiebt also nicht eine Abschwächung, sondern eine Verstärkung der Affinität desselben und eine entsprechende Abnahme von der des Kohlenoxyds. Demnach erscheinen unter diesen Umständen die Affinitätscoefficienten in der Regel erhöht, nicht, wie durch Beimengung von Stickstoff, vermindert.

Zu den Versuchen dienten ausser den gewöhnlich gebrauchten Eudiometern (20—22 Mm. Durchmesser) solche von 12,5, 9,0 und 5,5 Mm. innerem Durchmesser, welche ich mir zu diesem Zwecke angefertigt hatte.

beider Gase einmal mit O, und dann mit dem zweifachen (also äquivalenten) Vol. N_2O verbrannt wurde. Die Bedingungen für eine Aenderung schienen günstige zu sein, da die Verbrennungstemperatur für das Gemisch mit N_2O theoretisch eine geringere ist, und Stickstoff während der Verpuffung frei wird. Jedoch konnten in einer Versuchsreihe keine Unterschiede in dem Verhältniss der verbrannten Gase constatirt werden.

Versuch 18.

Angewandt: 64,0 Vol. H und 36,0 Vol. CO (also H:CO = 1,777:1) und 16,06 Vol. O (Mittel von a und b) = 13,84 p. C. des ganzen Gemisches.

a) Im Eudiometer von 21 Mm. Durchmesser.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	244,8	19,0	0,4682	107,16
Nach Verpuffung	178,0	19,1	0,4008	68,68
Nach Abs. d. CO ₂	166,7	19,9	0,4019	62,45
	Gefunden.	Berechnet.	Vol.	
Verbr. H	25,58	25,50	6	
Verbr. CO	4,28	4,25	1	

Angew. O = 14,90. Berechn. 14,87.

13,90 p. C. des verpufften Gemisches.

b) Im Eudiometer von 12,5 Mm. Durchmesser.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	264,8	19,1	0,4986	123,40
Nach Verpuffung	192,7	19,1	0,4266	76,85
Nach Abs. d. CO ₂	179,8	18,9	0,4306	72,41
	Gefunden.	Berechnet.	Vol.	
Verbr. H	29,55	29,45	13	
Verbr. CO	4,44	4,58	2	

Angew. O = 17,00. Berechn. 16,99.

13,77 p. C. des verpufften Gemisches.

Affinitätscoefficient $\left\{ \begin{array}{l} \text{für a } 3,428 \\ \text{für b } 3,714. \end{array} \right.$

Versuch 19.

Angew.: 56,57 Vol. H und 43,43 Vol. CO (H:CO = 1,303:1), dazu 19,73 Vol. O (Mittel von a und c) = 16,48 p. C. des verpufften Gemisches.

a) Im Eudiometer von 20 Mm. Durchmesser.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	140,9	23,6	0,7186	93,20
Nach Verpuffung	88,5	23,5	0,6647	54,14
Nach Abs. d. CO ₂	75,4	21,9	0,6792	47,00

Vorbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 295

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	23,63	23,70	10
Verbr. CO	7,17	7,11	3
Angew. O = 15,40 = 16,52 p. C. Berechn. 15,40 Vol.			

b) Wegen des eigenthümlichen Verhältnisses 10:3 wurde dasselbe Gemisch noch einmal im weiten Rohre (21 Mm. Durchmesser) und unter geringerem Drucke verpufft.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	131,9	24,4	0,3535	42,81
Nach Verpuffung	88,1	24,6	0,3091	24,98

Berechnet man den O-Gehalt des Gemisches nach dem Mittel aus a und dem folgenden Vers. c, so findet man:

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	10,78	10,86	10
Verbr. CO	3,32	3,26	3

c) Im Eudiometer von 5,5 Mm. Durchmesser.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	194,7	24,3	0,7038	125,84
Nach Verpuffung	123,8	24,3	0,6325	71,91
Nach Abs. d. CO ₂	108,0	24,5	0,6440	63,81

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	33,26	33,00	4
Verbr. CO	8,10	8,25	1

Angew. O = 20,68 = 16,44 p. C. Berechn. 20,68 Vol.

d) In demselben Eudiometer (5,5 Mm.).

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	142,6	23,6	0,6540	85,84
Nach Verpuffung	88,6	23,6	0,5996	48,90

Berechnet man den Versuch mit Annahme des nach a erhaltenen Sauerstoffs, so findet man:

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	22,75	22,72	4
Verbr. CO	5,63	5,63	1

Angew. O = 14,19. Berechn. 14,20.

Affinitätscoefficient $\left\{ \begin{array}{l} \text{für a und b} = 2,558 \\ \text{für c und d} = 3,070 \end{array} \right.$

Versuch 20.

Angewandt: 44,65 Vol. H und 55,95 Vol. CO (also H : CO = 1 : 1,24); dazu 16,27 Vol. O (Mittel aus den Vers. a, b, c) = 13,99 p. C. des verpufften Gemisches.

a) Im weiten Eudiometer (20 Mm. Durchmesser).

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	104,6	25,9	0,6768	64,66
Nach Verpuffung	73,7	26,3	0,6435	43,26
Nach Abs. d. CO ₂	62,5	26,4	0,6639	37,84

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	12,46	12,40	9
Verbr. CO	5,42	5,51	4

Angew. O = 8,94. Berechn. 8,95.
13,83 p. C.

b) Im engen Eudiometer von 5,5 Mm. Durchmesser.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	184,6	23,8	0,6999	118,83
Nach Verpuffung	132,4	23,9	0,6475	78,92
Nach Abs. d. CO ₂	116,3	24,1	0,6438	68,77

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	23,22	23,11	9
Verbr. CO	10,15	10,27	4

Angew. O = 16,69 = 14,04 p. C. Berechn. 16,69 Vol.

c) In demselben Eudiometer (5,5 Mm. Durchmesser).

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	199,6	24,7	0,7119	180,29
Nach Verpuffung	148,7	24,7	0,6565	86,50
Nach Abs. d. CO ₂	123,8	23,5	0,6603	75,18

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	25,42	25,44	9
Verbr. CO	11,32	11,31	4

Angew. O = 18,37 = 14,09 p. C. Berechn. 18,37 Vol.

Affinitätscoefficient nach a, b und c = 2,79.

Versuch 21.

Angew. 39,48 Vol. H und 60,52 Vol. CO (H:CO = 1:1,533); dazu 18,95 Vol. O (Mittel aus den Vers. a, b, c) = 15,93 p. C. des verpufften Gemisches.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 297

a) Im weiten Eudiometer von 20 Mm. Durchmesser.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	122,5	24,5	0,6927	77,87
Nach Verpuffung	84,0	24,4	0,6537	50,41
Nach Abs. d. CO ₂	67,2	22,6	0,6577	40,82
	Gefunden.	Berechnet.	Vol.	
Verbr. H	15,11	15,20	8	
Verbr. CO	9,59	9,50	5	

Angew. O = 12,35 = 15,87 p. C. Berechn. = 12,35 Vol.

b) Das Gemisch wurde in demselben Eudiometer verpufft, das Resultat war gleich dem in a erhaltenen.

Angew. 40,64 Vol. des Gemenges, welche 6,51 Vol. O = 16,01 p. C. enthielten.

	Gefunden.	Berechnet.	Vol.
Verbr. H	7,92	8,01	8
Verbr. CO	5,10	5,01	5

c) Im engen Eudiometer von 9,0 Mm. Durchmesser.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	170,8	23,6	0,6672	104,90
Nach Verpuffung	118,7	23,7	0,6048	66,06
Nach Abs. d. CO ₂	97,1	23,2	0,6122	54,80
	Gefunden.	Berechnet.	Vol.	
Verbr. H	22,14	22,26	2	
Verbr. CO	11,26	11,13	1	

Angew. O = 16,70 Vol. = 15,92 p. C. Berechn. = 16,70 Vol.

Affinitätscoefficient $\left\{ \begin{array}{l} \text{nach a und b} = 2,452 \\ \text{nach c} = 3,066. \end{array} \right.$

Ehe ich die durch die letzten Versuche gewonnenen Thatsachen einer näheren Besprechung unterziehe, wird es zweckmässig sein, die Resultate der früheren Versuche zusammenzufassen und im Zusammenhang mit denselben die durch die Versuchsreihen 14 bis 21 angeregten Fragen zu beleuchten.

In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen Zahlenwerthe übersichtlich zusammengestellt. Die Bedeutung des Inhalts der einzelnen Rubriken ist nach den Bezeichnungen verständlich. Es sei noch bemerkt, dass in der 5. Columne der Tabelle I die Bruchtheile des zur vollständigen Verbrennung nöthigen Sauerstoffs (dieser = 1) aufgeführt sind.

I.

No. der Versuche.	100 Vol. Gemisch enthalten		Auf 100 Ge- misch an- gewandter O.	O bezogen auf den zur vollkomm. Verbrenn. nöthig.=1.	Verbr. H: Ver- brannt. CO.	Affini- täts- coëf- ficient.	
	H	CO					
1	a		31,95	0,6390	2 : 1	2,0	
	b	50,0	50,0	17,75	0,3550	3 : 1	3,0
	c	1	1	19,25	0,3850	3 : 1	3,0
2	a		11,80	0,2360	3 : 1	2,93	
	b	50,8	49,4	15,15	0,3030	3 : 1	2,93
	c			mit N ₂ O.			
d	1,024	1	32,30	0,6460	2 : 1	1,953	
			20,18	0,4036	3 : 1	2,93	
3	a			mit N ₂ O.			
	b	57,75	42,25	30,90	0,6180	3 : 1	2,19
		1,367	1	22,76	0,4552	4 : 1	2,93
4	a			mit N ₂ O.			
	b	67,85	32,65	35,90	0,7180	4 : 1	1,94
5	a			mit N ₂ O.			
	b	2,068	1	20,73	0,4146	6 : 1	2,91
6	a			mit N ₂ O.			
	b	67,70	32,30	34,05	0,6810	9 : 2	2,05
7	a			mit N ₂ O.			
	b	2,096	1	14,35	0,2870	7 : 1	3,34
8	a			mit N ₂ O.			
	b	75,8	24,2	10,75	0,2150	10 : 1	3,195
9	a			mit N ₂ O.			
	b	3,132	1				
10	a			mit N ₂ O.			
	b	81,89	18,11	10,85	0,2170	14 : 1	3,096
11	a			mit N ₂ O.			
	b	4,522	1				
12	a			mit N ₂ O.			
	b	82,26	17,74	10,34	0,2068	14 : 1	3,018
13	a			mit N ₂ O.			
	b	4,64	1				
14	a			mit N ₂ O.			
	b	85,11	14,89	8,94	0,1788	19 : 1	3,325
15	a			mit N ₂ O.			
	b	5,718	1				
16	a			mit N ₂ O.			
	b	87,0	63,0	20,1	0,402	3 : 2	2,55
17	a			mit N ₂ O.			
	b	1	1,702				
18	a			mit N ₂ O.			
	b	26,8	73,2	24,6	0,492	3 : 4	2,05
	c	1	2,702	13,85	0,277	1 : 1	2,75
19	a			mit N ₂ O.			
	b	1	2,702	12,25	0,245	1 : 1	2,75
20	a			mit N ₂ O.			
	b	25,45	74,55	35,85	0,717	1 : 2	1,47
21	a			mit N ₂ O.			
	b	1	2,93	3,55	0,171	4 : 5	2,93
22	a			mit N ₂ O.			
	b	24,15	75,85	39,50	0,790	2 : 5	1,26
23	a			mit N ₂ O.			
	b	1	3,141	28,30	0,566	1 : 2	1,572
24	a			mit N ₂ O.			
	b	1	3,141	9,60	0,192	4 : 5	2,51

II. Versuche über den Einfluss des Stickstoffs.

No. der Versuche.	100 Vol. Gemisch enthalten		Auf 100 Gemisch angewandter O.	Auf 100 (H + CO) angew. N.	Verbr. H : Verbrannt. CO.	Affinitäts-coëfficient.
	H	CO				
14 { a	52,05	47,95	28,0	—	5 : 2	2,302
	1,086	1	28,0	134,0	2 : 1	1,8417
15 { a	58,65	41,35	18,35	—	9 : 2	3,17
	1,419	1	18,35	114,95	3 : 1	2,114
16 { a	67,10	32,90	18,75	—	7 : 1	3,481
	2,04	1	18,75	106,7	9 : 2	2,206
17 { a	67,70	32,30	21,35	—	7 : 1	3,340
	2,096	1	21,20	79,8	6 : 1	2,863

III. Versuche über den Einfluss enger Röhren.

No. der Versuche	100 Vol. Gemisch enthalten		Auf 100 Gemisch angewandter O.	Durchmesser des Endiomet. Mm.	Verbr. H : Verbrannt. CO.	Affinitäts-coëfficient.
	H	CO				
18 { a	64,0	36,0	16,06	21,0	6 : 1	3,428
	1,777	1		12,5	13 : 2	3,714
19 { a u. b	56,57	43,43	19,73	20 u. 21	10 : 3	2,558
	1,303	1		5,5	4 : 1	3,070
20 { a	44,65	55,35	16,27	20,0	9 : 4	2,79
	1	1,24		5,5	9 : 4	2,79
21 { a u. b	39,48	60,52	18,95	20,0	8 : 5	2,452
	1	1,558		9,0	2 : 1	3,066

In allen Fällen hat sich der von Bunsen (vgl. S 275) aufgestellte Satz, dass die verbrannten Antheile des Gasgemisches in atomistischen oder besser molekularen Ver-

hältnissen stehen, bestätigt. Derselbe ist auch gültig, wenn statt des Sauerstoffs Stickoxydul angewendet wird, sowie unter Umständen, welche auf die Affinitäten des Wasserstoffs und Kohlenoxyds verändernd einwirken, nämlich bei Verdünnung des Gasgemenges mit Stickstoff und bei Verpuffung desselben in engen Röhren. Neben den einfachen Proportionen 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 u. s. w. finden sich auch minder einfache, wie 5:2, 9:2, 5:4, 5:8, 10:3 etc.

Bei der Verbrennung constanter Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit variirenden Sauerstoffmengen (in weiten Eudiometern) erreichen die Affinitätscoefficienten ihr Maximum, wenn möglichst wenig Sauerstoff angewendet wird, das Gemenge sich als der Entzündlichkeitsgrenze nähert. Diese Coefficienten drücken das Verhältniss aus, in welchem die Affinitäten gleicher Volumina, also auch Moleküle H und CO zu O stehen, oder sie geben an, in welchem Maasse die Affinität eines Vol. CO zu O von der eines gleichen Vol. H übertroffen wird. Erstere ist = 1 gesetzt. Die Maximalwerthe der Coefficienten schwanken für Gemische, in welchen H dem Volumen nach gleich dem CO ist oder mehr beträgt, als dasselbe (H:CO von 1:1 bis 5,718:1) zwischen 2,93 und 3,43; das Mittel aller in Betracht kommenden Bestimmungen ist 3,14. — In den Gemengen, welche mehr CO, als H enthalten, sinken die Maximalwerthe unter 3; die äussersten Grenzen sind 2,75 und 2,35, das Mittel aus den Versuchen 10 bis 13 : 2,54.

Wegen der sprungweisen Aenderung der verbrennenden Gase ist ein absolut constanter Werth der Affinitätscoefficienten geradezu unmöglich. Die relative Constanz derselben ist somit bemerkenswerth. Aus den Versuchen 1 bis 13 geht hervor, dass mit wachsendem Wasserstoff das Verhältniss der Affinitäten von H und CO gleich bleibt, während mit der Zunahme von Kohlenoxyd eine entschiedene Verstärkung in der Affinität dieses Gases zu

Sauerstoff sich geltend macht.¹⁾ — Auch bei vermehrten Sauerstoffmengen zeigt sich deutlich die Neigung zu einer Verminderung der Affinitätscoefficienten, wenn Kohlenoxyd überwiegt, wie sich aus einer Betrachtung der mit annähernd gleichen Quantitäten Sauerstoff angestellten Versuche ergibt. [Vgl. in den Tabellen (2 d und 10), (1 c, 15 a und 16 a), (4 a und 12 a), (2 b und 11 c), (13 b und 14 a)].

Mit der Zunahme des Sauerstoffs sinken sprungweise die Affinitätscoefficienten und nähern sich einem Minimum. Das ursprüngliche Verhältniss $H : CO$ scheint niemals erreicht zu werden, da der Wasserstoff wegen seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff vollständig verbrannt ist, wenn noch Kohlenoxyd übrig ist.

Die Beimengung des indifferenten, nicht an der Verbrennung Theil nehmenden Stickstoffs. beeinflusst diese in der Weise, dass die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff abgeschwächt,²⁾ die des Kohlenoxyds in entsprechendem Maasse vergrößert wird. Diese Einwirkung ist besonders stark, wenn bei der Verbrennung des Gemenges ohne Zusatz von Stickstoff der Affinitätscoefficient seinem Maximum am nächsten war: So wird der Coefficient 3,431 (Vers. 16 a) auf 2,206 (Vers. 16 b) herabgedrückt, während im Vers. 15 a und b eine relativ grössere Menge N ein Sinken des Coefficienten von 2,302 auf 1,8477 veranlasst.

Der Einfluss des Stickstoffs ist in seinem Effecte dem des Kohlenoxyds analog, jedoch nicht vergleichbar, da

¹⁾ Diese Abschwächung in der Wirkung des Wasserstoffs durch überschüssiges Kohlenoxyd erinnert in gewisser Weise an die von Faraday gemachte Beobachtung, nach welcher H seine Verbindungsfähigkeit mit O bei Gegenwart von Platin vollständig einbüßen kann, wenn CO beigemischt ist.

²⁾ Der hemmende Einfluss des Stickstoffs ist auch durch Versuche Müller's (Pogg. Ann. 129, 459, 183, 236 und 144, 609) erwiesen worden, welche sich auf die langsame Oxydation begrenzter Mengen H, resp. CO durch Erhitzen mit Kupferoxyd beziehen. Jedoch geht aus denselben nicht hervor, ob sich die Wirkung des Stickstoffs in höherem Grade auf H äussert.

letzteres durch seine partielle Vereinigung mit O an der Reaction theilnimmt.

Werden gleich zusammengesetzte Gemenge von CO, H und O einmal in weiten und sodann in engen Röhren verpufft, so ist das Resultat der Verbrennung bei den meisten der von mir ausgeführten Versuche, ein verschiedenes, und zwar erscheint in letzterem Falle gewöhnlich die Affinität des Wasserstoffs vermehrt, die des Kohlenoxyds entsprechend vermindert. Wohl wurde eine Constanz, niemals jedoch eine der obigen entgegengesetzte Aenderung der Affinitäten beobachtet. Dass erstere bei Anwendung weiter und enger Röhren stattfinden kann, dürfte nicht schwer zu erklären sein: Die Gemische von H und CO befinden sich unter gewissen Umständen, welche durch die Sauerstoffmengen bedingt sind, in einem Zustande des labilen Gleichgewichts, welches sich in der Neigung äussert, das Verhältniss der verbrennenden Gase sprungweise zu ändern, und von welchem jene Gemenge sich durch Vermehrung oder Verminderung des Sauerstoffs mehr oder weniger weit entfernen können. Je stabiler nun der Zustand des Gemisches geworden ist, um so weniger können modificirende Umstände, wie Verpuffung in engen Eudiometern, ihre Wirkung äussern. Unter diesen Bedingungen ist also eine Constanz im Verhältniss der verbrannten Gase wohl begreiflich.

Eine wichtige Folgerung ergiebt sich aus diesen Versuchen: Die Affinitätsänderungen, welche einerseits durch Zusatz von Stickstoff, andererseits durch Verbrennung in engen Röhren hervorgebracht werden, können nicht — oder doch nur zum geringsten Theile — durch Temperaturunterschiede bedingt sein, da in beiden Fällen die Temperaturen in gleichem, die Affinitäten aber in entgegengesetztem Sinne geändert werden.

Um den in engen Röhren sich auf die Affinität äussernden Einfluss zu erklären, muss, wie ich annehme, als Hauptfactor die Reibung der Gase berücksichtigt werden. Wird diese vergrössert, wie es ge-

schieht, wenn ein Gasgemisch statt in weiten in engen Röhren verbrennt, so zeigt sich in der Regel eine Zunahme der Affinität des Wasserstoffs, niemals eine Abnahme derselben. — Soll man nun zur Erklärung der vom Stickstoff geäußerten Wirkung diesem Gase eine spezifische, nicht näher definirbare Kraft beilegen? Befriedigen kann eine solche Auffassung, welche nichts erklärt, gewiss nicht. — Erwägt man, dass die Reibung der drei Gase H, CO und O unter einander durch starke Verdünnung mit N jedenfalls vermindert wird, so liegt die Vermuthung nahe, der durch Beimengung dieses Gases hervorgebrachte Effect, die Abschwächung der Affinität des Wasserstoffs könne der geringeren Reibung zugeschrieben werden. — Ich zweifle nicht, dass diese Betrachtungen bei der wachsenden Kenntniss der Gasreibungsverhältnisse bald einer mathematischen Prüfung unterzogen werden können. Dann würde eine Entscheidung möglich sein, ob die obige Auffassung richtig oder falsch ist. Bewährt sich dieselbe, so wäre damit eine Erscheinung, welche früher zu den geheimnissvollen Contactphänomenen gezählt sein würde, auf einfache mechanische¹⁾ Principien zurückgeführt.

¹⁾ Die Reibung setzt bewegte Gasmoleküle voraus; in der That hat das Studium der Reibung zu Gunsten der sogenannten mechanischen Theorie der Gase entschieden. Es dürfte verfrüht sein, die Hoffnung auszusprechen, selbst die einfachsten Affinitätswirkungen als Bewegungserscheinungen erklären zu können, jedoch möchte ich darauf hinweisen; dass das Verhältniss der Affinitäten von CO:H, welches bei Vermeidung eines Ueberschusses von CO im Mittel = 3,14 gefunden wird, unwillkürlich an die beiden Gasen nach der Hypothese der molkularen Stösse zukommenden Geschwindigkeiten erinnert, welche sich wie 1:3,75 verhalten. Die bevorzugte Affinität des Wasserstoffs könnte durch seine grössere Molekulargeschwindigkeit bedingt sein.

Zweiter Theil.

Unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.

Das Verhalten der gasförmigen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden, Verbindungen bei der unvollkommenen Verbrennung mit Sauerstoff (resp. Stiekoydul) versprach mancherlei Aufschlüsse über die verschiedene Natur dieser Körper zu geben. Um die Verbrennung der einzelnen Moleküle einzuleiten, muss zunächst der zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Zusammenhang aufgehoben werden. Da nun die Kraft, welche sich dieser Zerlegung entgegensetzt, quantitativ höchst verschieden ist, so müssen auch die Bedingungen, unter welchen die Lösung der Verbindung möglich ist, erheblich variiren. — Sodann erhebt sich die Frage, in welcher Weise der Kohlenstoff und in welcher der frei werdende Wasserstoff auf den dargebotenen Sauerstoff wirken werden.

Die Versuchsbedingungen sind demnach verwickelter, als bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen. Während bei dieser der Process in einer Oxydation bestimmter Mengen CO und H zu Kohlensäure und Wasser besteht, ist derselbe in dem Falle, dass nur ein Kohlenwasserstoff mit ungenügenden Mengen Sauerstoff verbrennt, innerhalb gewisser Grenzen ein dreifacher, wie die in diesem Theile der Abhandlung zusammengestellten Versuche ergeben. Nehmen wir z. B. an, Grubengas, CH_4 , sei mit dem gleichen Volumen Sauerstoff (also der Hälfte des zur totalen Verbrennung erforderlichen Quantum) gemengt und werde durch einen elektrischen Funken entzündet, so wird nur ein geringer Theil vollständig, zu CO_2 und H_2O , ein grösserer zu CO und H_2O verbrannt; in dem Reste endlich bleibt die Oxydation bei der Bildung von CO stehen, während der zuvor mit dem Kohlenstoff verbunden gewesene Wasserstoff abgespalten wird. Trotz der geringen Menge des zugelassenen Sauerstoffs tritt alles Grubengas in Reaction. Man hat also nach der Verpuffung drei Partien des Kohlenwasser-

stoffs zu unterscheiden, welche ich mit α , β , γ bezeichnen will.

Der Theil α giebt die Menge des vollständig zu CO_2 oxydirten, ($\beta + \gamma$) die des zu CO verbrannten Kohlenstoffs an, während ($\alpha + \beta$) ausdrückt wie viel H verbrannt, γ wie viel H abgespalten ist. Der Kohlenstoff der angewandten Verbindung wird demnach total, der Wasserstoff nur partiell angegriffen. Aus meinen Versuchen ergibt sich das bemerkenswerthe Resultat, dass sowohl das Kohlenoxyd zu der Kohlensäure, als auch der nicht verbrannte Wasserstoff zu dem verbrannten in einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren molekularen Verhältnissen stehen.

Wird die Menge des Sauerstoffs über eine gewisse Grenze hinaus vermehrt, so wird aller Wasserstoff verbrannt, während ein Theil des Kohlenstoffs vollständig, der Rest zu Kohlenoxyd verbrennt.

Vermindert man dagegen den Sauerstoff unter ein bestimmtes Maass, so treten besondere Complicationen ein, welche sich, je nach der Natur der angewandten Kohlenwasserstoffe, höchst verschieden gestalten. Die Untersuchung der unter diesen Bedingungen stattfindenden Vorgänge ist dem letzten Theil der Abhandlung vorbehalten. Im Folgenden sind wesentlich nur Fälle mitgetheilt, bei welchen der Verbrennungsprocess ein dreifacher ist.

Wäre die Annahme gestattet, die Verpuffung, deren Dauer ja immer eine endliche, messbare ist, verlief unter jenen Bedingungen in einzelnen Phasen, so könnte man sich denken, dass im ersten Stadium der betreffende Kohlenwasserstoff, z. B. 1 Vol. Grubengas durch $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff in ein Gemenge von 1 Vol. CO und 2 Vol. H übergeführt wird, welche beiden Gase sodann der partiellen Oxydation durch den noch übrigen Sauerstoff unterliegen.

Dafür, dass die erste Phase in der oben geschilderten Art aufgefasst werden kann, scheinen weiter unten mitgetheilte Versuche mit Aethylen und Acetylen zu sprechen,

welche den Beweis liefern, dass bei Anwendung geringer Sauerstoffmengen zuerst aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrannt wird, ehe die Oxydation des Wasserstoffs beginnt. Ob jedoch mit der Vermehrung des Sauerstoffs die Annahme eines successiven Verlaufs der Verpuffung noch zulässig ist, kann nicht entschieden werden. Erst nach Mittheilung der zahlreichen Versuche können die einleitenden Bemerkungen ergänzt, und die Resultate zusammengefasst werden.

Die Berechnung der Analysen ergab sich leicht, nachdem durch eine Reihe von mit Grubengas und Sauerstoff angestellten Versuchen die Erkenntniss von dem Verbrennungsvorgang gewonnen war. Sind a Vol. einer n Atome C und m Atome H enthaltenden Verbindung $C_n H_m$ angewandt, so besteht, wenn die Mengen Sauerstoff nicht zu gering waren, das nach der Verpuffung erhaltene Gasvolumen b aus $n \cdot a$ Vol. ($CO_2 + CO$) und $(b - na)$ Vol. H. Durch Absorption der Kohlensäure mit Kali erfährt man

die Menge α des vollständig verbrannten Gases: $\alpha = \frac{c}{n}$

(c sei das Vol. CO_2). Aus dem Vol. $(b - na)$ findet man den zu CO unter Abspaltung von H verbrannten Theil

$\gamma = \frac{b - na}{\frac{m}{2}}$, endlich durch Subtraction der Summe

$\alpha + \gamma = \frac{c}{n} + \frac{b - n \cdot a}{\frac{m}{2}}$ von dem ursprünglich vorhandenen

Vol. a den Theil β des Kohlenwasserstoffs, welcher zu CO und H_2O oxydirt worden ist. Da man die, den einzelnen Theilen α , β , γ entsprechenden, verbrauchten Sauerstoffmengen kennt, kann man durch Vergleich der Summe mit dem angewandten Vol. O die obige Berechnung controliren.

Ein weiterer Beleg für die Richtigkeit der Annahme, dass nach Absorption der Kohlensäure ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff übrig ist, wird durch folgende einfache Rechnung dargeboten. Angewandt seien a Vol. $C_n H_m$ und d Vol. O; die ersteren bedürfen zur voll-

ständigen Verbrennung a. $\left[n + \frac{m}{4} \right]$ Vol. O. Der nach Entfernung der Kohlensäure übrige Rest, e Vol., wird, falls er nur aus CO und H besteht, $\frac{e}{2}$ Vol. O brauchen, um verbrannt zu werden; nun ist leicht ersichtlich, dass nach Obigem $\frac{e}{2} = a \cdot \left(n + \frac{m}{4} \right) - d$ sein muss. Ein Beispiel wird den Gang der elementaren Berechnungen erläutern:

Angewandt wurden 15,97 Vol. C_2H_6 und 26,66 Vol. O. $b = 62,05$; $c (CO_2) = 3,82$, also $e = 58,23$. 3,82 Vol. CO_2 entsprechen 1,91 Vol. $C_2H_6 = \alpha$.

62,05 Vol. bestehen aus 31,94 Vol. ($CO_2 + CO$) und 30,11 Vol. H, welche letzteren 10,04 Vol. C_2H_6 angehörten, also ist $\gamma = 10,04$. Aus $a - (\alpha + \gamma)$ findet man endlich $\beta = 4,03$. Man hat demnach:

	Verbrauchter O.	
a) 1,91	6,68	1 Vol. braucht: 3,5 Vol. O.
β) 4,03	10,07	1 " " 2,5 " "
γ) 10,04	10,04	1 " " 1,0 " "
	26,79	Angewandt: 26,66.

Das Endvolumen $e = 58,23$ bestätigt ferner die Richtigkeit der angestellten Rechnung. Zur vollständigen Verbrennung von 15,97 Vol. C_2H_6 sind erforderlich 55,89 Vol. O. Da nur 26,66 Vol. dargeboten waren, muss die Differenz 29,23 Vol. gerade hinreichen, e vollständig zu verbrennen; $\frac{e}{2}$ ist aber = 29,12, welches mit dem berechneten nahe übereinstimmt.

Ist ursprünglich mit dem Kohlenwasserstoff freier Wasserstoff gemengt, so kann man allerdings nach der Verpuffung nicht entscheiden, in welcher Weise der letztere an der Verbrennung Theil genommen hat. Dennoch habe ich mehrere derartige Versuche aufgeführt, da sie zeigen, dass auch in diesem Falle die Verbrennungsproducte in molekularen Verhältnissen zu einander stehen.

Die Versuche wurden mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen, CH_4 und C_2H_6 , begonnen und auf ungesättigte, C_2H_4 und C_2H_2 , ausgedehnt. Schliesslich wurde noch ein Gas, welches ausser Kohlen- und Wasserstoff Sauerstoff enthielt, der Methyläther $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{O}$ in den Kreis derselben gezogen. Im letzteren Falle war die Rolle des zur Verbrennung gelangenden Sauerstoffs eine doppelte, da ausser dem freien eine dem halben Volumen des Aethers entsprechende Menge O einen integrierenden Bestandtheil des letzteren bildet.

I. Versuche mit Grubengas, CH_4 .

Das zu den Versuchen dienende Grubengas wurde durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem essigsauerm Natron und Natronkalk dargestellt; nachdem das Gas längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure in Berührung gewesen, erwies es sich genügend rein, wie eine Analyse zeigte.

Versuch 1.

Zu diesem Versuch wurde ein Gemisch von nahezu gleichen Vol. CH_4 und O der Verpuffung unterworfen.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. CH_4	46,4	9,9	0,6493	29,07
Nach Zul. v. O	87,4	10,0	0,6905	58,22
Nach Verpuffung	91,5	10,0	0,6941	61,27
Nach Abs. d. CO_2	86,1	9,9	0,6953	57,77

Aus diesen Zahlen berechnet man, dass die Theile α , β , γ des angewandten Grubengases in dem einfachen Verhältniss 1:3:5 stehen.

	I. Gef.	II. Berechn.	III. Nach II. berechn. O.
α) Zu CO_2 u. H_2O verbranntes CH_4	3,50	3,24	6,48
β) „ CO „ „ „ „	9,47	9,72	14,58
γ) „ CO unt. Abspalt. v. H verbr. CH_4	16,10	16,20	8,10
	29,07	29,16	29,16

Berechneter O = 29,16 Vol., angew. 29,15.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 309

Dass das nach Absorption der CO_2 übrige Gas nur aus CO und H bestand, wurde durch eine Analyse constatirt: Angew. 47,93 Vol., welche 20,85 Vol. CO und 26,48 Vol. H enthielten.

	Gefunden.	Berechnet.	} Nach dieser Anal. enthalten die obigen 57,77 Vol. 25,40 CO; berechn. 25,57.
CO_2	20,85	20,85	
Verbr. O	23,60	23,67	

Die Anwesenheit von CO in dem Gase wurde ferner qualitativ durch Absorption mittelst Cu_2Cl_2 dargethan.

Die Menge des vollständig verbrannten Grubengases beträgt also $\frac{1}{9}$ des angewandten; $\frac{1}{3}$ ist zu CO und H_2O , der Rest $\frac{5}{9}$ zu CO unter Abspaltung von H verbrannt.

Versuch 2.

Bei diesem Versuche war die Menge Sauerstoff vermehrt: $\text{CH}_4 : \text{O} = 1 : 1,129$.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. CH_4	39,4	12,0	0,6131	23,14
Nach Zul. v. O	76,0	10,8	0,6738	49,26
Nach Verpuffung	71,7	10,9	0,6681	46,07
Nach Abs. d. CO_2	64,0	9,3	0,6822	42,22

Die Portionen α , β , γ des Gases verhalten sich ziemlich genau, wie 1 : 2 : 3.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
α) Zu CO_2 u. H_2O verbr. CH_4	3,85	3,90	7,80
β) „ CO „ „ „ „	7,82	7,80	11,70
γ) „ CO u. H verbr. CH_4	11,47	11,70	5,85
	23,14	23,40	25,35

Berechn. O = 25,35, angew. 26,12.

Versuch 3.

Endlich will ich einen Versuch auszugsweise mittheilen, bei welchem anstatt O N_2O angewendet wurde:

Angew. CH_4	= 33,55 Vol.
„ N_2O	= 71,47 „ mit 35,73 Vol. O.
Vol. nach der Verpuffung	139,44
„ „ Abs. d. CO_2	134,54

Die Menge des vollständig verbrannten Gases beträgt $\frac{1}{7}$ des angewandten; $\alpha:\beta:\gamma$ kommt am nächsten dem Verhältniss 2:5:7.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
α) Zu CO_2 u. H_2O verbr. CH_4	4,90	4,80	9,60
β) " CO " " " "	11,45	12,00	18,00
γ) " CO " H " "	17,20	16,80	24,40
	<u>33,55</u>	<u>33,60</u>	<u>36,00</u>

Vergleicht man die Versuche 1, 2, 3 untereinander, so erkennt man zunächst, dass mit der Zunahme des Sauerstoffs, wie auch nicht anders zu erwarten, die Menge des vollständig verbrannten CH_4 wächst. In 1 und 2 beträgt dieselbe $\frac{1}{9}$ resp. $\frac{1}{6}$, in 3 $\frac{1}{7}$. Das Verhältniss des verbrannten zu dem nicht angegriffenen Wasserstoff ($\alpha + \beta$): γ ist nicht so bedeutenden Sprüngen unterworfen; dasselbe ist in 1 4:5, in 2 und 3 1:1.

Im Folgenden theile ich Versuche mit, welche mit Gemengen von Grubengas und Wasserstoff angestellt wurden. Kann auch aus denselben, wie sich aus den zur Berechnung vorhandenen Elementen ergibt, nicht bestimmt werden, wie viel von dem freien, wie viel von dem gebundenen Wasserstoff sich an der Verbrennung betheiligt hat, so ist doch die durch die Versuche bewiesene Thatsache von Interesse, dass auch bei Anwendung eines Ueberschusses von freiem H alles CH_4 Zersetzung erleidet; ferner stellt sich zwischen den Verbrennungsproducten ein derartiges Gleichgewicht her, dass sie in molekularen Verhältnissen stehen.

Bei der Berechnung wird von der einfachsten Voraussetzung ausgegangen, dass aller ursprünglich freie Wasserstoff, so lange noch von dem in Grubengas enthaltenen übrig war, nicht an der Verbrennung Theil genommen hat. Man erhält so die Menge α des vollständig verbrannten, β des zu Kohlenoxyd und Wasser und γ des zu CO unter Abspaltung von H verbrannten Grubengases. Die Auffassung, zuerst werde der gebundene

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 311

Wasserstoff oxydirt, ist nur für die Berechnung zulässig, sie entspricht nicht der Wirklichkeit, wie aus den Versuchen hervorgeht.

Versuch 4.

Angewandt wurden:

30,99 Vol. CH ₄	}	CH ₄ : H : O = 1 : 2,60 : 1,30.
80,82 " H		
40,81 " O		
Vol. nach der Verpuffung		126,22
" " Abs. d. CO ₂		123,64 = e.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
α) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. CH ₄	2,58	2,59	5,18
β) " CO " " " "	21,10	20,72	81,08
γ) " CO " H " "	7,91	7,77	3,89
	30,99	31,08	40,15

Demnach ist $\alpha : \beta : \gamma = 1 : 8 : 3$.

Dass das nach Absorption der Kohlensäure übrige Gas nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht, ergibt sich aus der Grösse des Vol. e. Der im Knallgas zugeführte Sauerstoff würde gerade genügen, den freien Wasserstoff zu oxydiren: zur vollständigen Verbrennung des Restes ist demnach das doppelte Volumen des angewandten Grubengases erforderlich: $2 \cdot 30,99 = 61,98$. Dies Volumen muss nach den früheren Betrachtungen $= \frac{e}{2}$ sein, daher $e = 2 \cdot 61,98 = 4 \cdot 30,99$ Wird also Grubengas mit einer genügenden Menge Knallgas verpufft, so ist das nach Entfernung der Kohlensäure bleibende Gasvolumen das 4fache des Grubengases. Diese Regelmässigkeit ist eine natürliche Consequenz des Satzes, dass alles Grubengas sich an der Zersetzung betheiligt. Bei dem obigen Versuch war das Vol. e = 123,64, berechnet 123,96.

Versuch 5.

Angew. Vol. CH ₄	= 25,90	}	CH ₄ : H : O = 1 : 2,638 : 1,319.
" " H	= 68,30		
" " O	= 34,15		

312 v. Meyer: Ueber die unvollkommene

	Vol. nach d. Verpuffung	105,87	
	„ „ Abs. d. CO ₂	108,51	
	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a)	2,36	2,86	4,72
β)	17,71	17,70	26,55
γ)	5,83	5,90	2,95
	25,90	25,96	34,22

Demnach $\alpha : \beta : \gamma = 2 : 15 : 5$.

e berechnet = 4. 25,90 = 103,60, gef. 103,51.

Die geringe Aenderung der relativen Menge O in 2 hat ein Umspringen des Verhältnisses $\alpha : \beta : \gamma$ veranlasst; in 1 ist die Menge des vollständig verbrannten Grubengases $\frac{1}{12}$, in 2 $\frac{1}{11}$ des angewandten Volumen. Das Verhältniss $(\alpha + \beta) : \gamma$, also des verbrannten Wasserstoffs zu dem nicht angegriffenen, ist in 1 3:1, in 2 17:5. Das erhebliche Uebergewicht des verbrannten Wasserstoffs illustriert den Einfluss des freien H.

Versuch 6.

In den beiden folgenden Versuchen begegnen wir nur dem Verhältniss $\alpha : \beta$ und einer Menge δ , welche das Volumen des verbrannten freien Wasserstoffs ausdrückt.

Angew. Vol. CH ₄	33,90	}	CH ₄ : H : O =
„ „ H	108,32		
„ „ O	54,16		
Vol. nach der Verpuffung	= 140,1		
„ „ Abs. d. CO ₂	= 135,89 = e		
e berechnet	= 135,60 (= 4. 33,90).		

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. CH ₄	4,24	4,24	8,48
β) „ CO „ „ „	29,66	29,68	44,52
δ) Verbr. H	2,09	2,12	1,06
			54,06

Demnach ist $\alpha : \beta : \delta = 2 : 14 : 1$.

Versuch 7.

Angew. Vol. CH ₄	87,27	}	CH ₄ : H : O =
„ „ H	122,78		
„ „ O	61,39		
			1 : 3,294 : 1,647.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 313

Vol. nach der Verpuffung = 153,78
 „ „ Abs. d. CO₂ = 148,97 = e.
 e berechnet = 149,08 (= 4. 97,27).

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. CH ₄	4,81	4,66	9,82
β) „ CO „ „ „	32,48	32,62	48,98
δ) Verbr. H	6,28	6,21	3,11
			<u>61,86</u>

$\alpha : \beta$ ist demnach = 1 : 7.

$\delta : (\alpha + \beta)$ = 1 : 6.

Die beiden Versuche 3 und 4 eignen sich zu einem Vergleich: in 4 ist die Menge O wenig grösser, als in 3. Diese Vermehrung äussert keinen Einfluss auf das Verhältniss $\alpha : \beta$, dagegen ist der Ueberschuss des Sauerstoffs zur Oxydation freien Wasserstoffs verwendet worden: δ beträgt in 3 $\frac{1}{16}$, in 4 $\frac{1}{6}$ des angewandten Grubengases.

Die Versuche der Verbrennung von mit überschüssigem Wasserstoff gemengtem Grubengas beweisen also, dass letzteres auch unter diesen ungünstigen Umständen vollständig in Reaction tritt, indem bei einem geringen Theile die Oxydation vollständig ist, bei dem grösseren eine unvollkommene bleibt. Die Verbrennungsproducte stehen in molekularen Verhältnissen.

II. Verhalten des Aethylwasserstoffes, C₂H₆, bei der unvollkommenen Verbrennung.

Der zu diesen Versuchen benutzte Aethylwasserstoff wurde im Zustand vollkommenster Reinheit (wie mehrfache Analysen constatirten) durch Zersetzung des Zinkäthyls mit Wasser dargestellt. Ersteres befand sich in Glaskugeln mit Capillarröhren, welche unter ausgekochtem Wasser abgebrochen wurden; durch das rapid sich entwickelnde Gas wird das ebenfalls luftfreie Wasser aus einer Sammelröhre verdrängt, sodann das Gas durch Quecksilber abgesperrt. Vor dem Gebrauch wurde dasselbe durch Einbringen einer mit rauchender Schwefelsäure getränkten Coakskugel von geringen Mengen fremder Bestandtheile gereinigt.

Versuche mit C_2H_6 und O.

Versuch 1.

Ein Gemenge, welches auf 1 Vol. C_2H_6 1,51 Vol. O enthielt, wurde der Verpuffung unter 0,69 M. Druck unterworfen.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Vol.	20,6	6,8	0,6103	12,27
Nach Zul. v. O	49,4	6,9	0,6395	30,81
Nach Verpuffung	77,4	7,1	0,6674	50,35
Nach Abs. d. CO_2	74,4	6,8	0,6668	48,49

Dass das übrig bleibende Gas nur aus CO und H bestand, wurde durch eine besondere Analyse dargethan: 32,40 Vol. desselben enthielten 14,62 CO und 17,78 H. Der verbrauchte O betrug 16,18 Vol., berechnet 16,20 Vol. — Ferner stimmt das beobachtete Endvolumen 48,49 mit dem berechneten: $\left[12,27 \cdot \frac{7}{2} - 18,54 \right] \cdot 2 = 48,80$ nahe genug überein.

Nach diesen Daten ist das Resultat der Verbrennung folgendes:

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. C_2H_6	0,93	0,93	3,25
β) " CO " " " "	2,74	2,79	6,97
γ) " CO " H " "	8,60	8,87	8,37
	<u>12,27</u>	<u>12,09</u>	<u>18,59</u>

Angew. O = 18,54; berechn. 18,59.

Das Verhältniss $\alpha:\beta:\gamma$ ist demnach = 1:3:9.

Eine Verpuffung, bei welcher fast genau das gleiche Verhältniss $C_2H_6:O$ herrschte (1:1,512), ergab auch dasselbe Verhältniss der Verbrennungsproducte. Obwohl fast die Hälfte, $\frac{3}{7}$ des zur vollständigen Verbrennung des C_2H_6 nöthigen Sauerstoffs dargeboten war, wurde dennoch nur $\frac{1}{13}$ desselben zu CO_2 und H_2O verbrannt, während der Kohlenstoff des übrigen Theils zu CO oxydirt wurde.

Versuch 2.

Das Gemenge enthielt auf 1 Vol. C_2H_6 1,669 Vol. O, also 0,477 des zur totalen Verbrennung erforderlichen Vol.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 315

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. O.	56,9	10,0	0,4856	26,66
Nach Zul. v. C ₂ H ₆	85,0	9,0	0,5181	42,83
Nach Verpuffung	116,7	9,5	0,5502	62,05
Nach Abs. d. CO ₂	109,5	9,8	0,5509	58,23

Das berechnete Endvolumen $\left[15,97 \cdot \frac{7}{2} - 26,66 \right] \cdot 2 = 58,46$ stimmt mit dem beobachteten 58,23 gut überein. Demnach ist das Resultat der Verbrennung.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
α) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. C ₂ H ₆	1,91	1,98	6,93
β) " CO " " " "	4,03	3,96	9,90
γ) " CO " H " "	10,03	9,90	9,90
	<u>15,97</u>	<u>15,84</u>	<u>26,73</u>

Angew. O = 26,66; berechn. 26,73.

Für $\alpha:\beta:\gamma$ ergibt sich das einfache Verhältniss: 1:2:5. Durch die unerhebliche Vermehrung des Sauerstoffs gegen Vers. 1 ist also ein vollständiger Umschwung eingetreten; statt $\frac{1}{13}$ ist $\frac{1}{8}$ des C₂H₆ vollständig verbrannt.

Versuch 3.

Auf 1 Vol. C₂H₆ wurden angew. 1,798 Vol. O, also 0,5137 des zur totalen Verbrennung nöthigen Vol.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. C ₂ H ₆	39,9	7,9	0,4704	18,24
Nach Zul. d. O	99,2	7,9	0,5293	51,03
Nach Verpuffung	125,8	7,9	0,5561	67,99
Nach Abs. d. CO ₂	116,4	6,3	0,5492	62,48

Das berechnete Endvolumen $\left[18,24 \cdot \frac{7}{2} - 32,79 \right] \cdot 2 = 62,10$ harmonirt mit dem gefundenen: 62,48.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
α) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. C ₂ H ₆	2,75	2,62	9,18
β) " CO " " " "	4,99	5,24	13,10
γ) " CO " H " "	10,50	10,48	10,48
	<u>18,24</u>	<u>18,34</u>	<u>32,76</u>

Angew. O = 32,79; berechn. 32,76.

$\alpha:\beta:\gamma = 1:2:4$. Die Menge des vollständig verbrannten C₂H₆ ist also durch weitere Vermehrung des

Sauerstoffs von $\frac{1}{8}$ auf $\frac{1}{7}$ erhöht. Eine Zusammenstellung der 3 Versuche wird geeignet sein, den Einfluss des zunehmenden Sauerstoffs zu zeigen:

$C_2H_6 : O.$	Verhältniss des ange- wandten O zu dem zur totalen Verbr. nöthigen.	$\alpha : \beta : \gamma.$	Vollständig verbr. C zu dem unvollst.verbr. $\alpha : (\beta + \gamma).$	Verbrannt. H zu unverbr. $(\alpha + \beta) : \gamma.$
1) 1 : 1,51	0,4814	1 : 3 : 9	1 : 12	4 : 9
2) 1 : 1,669	0,477	1 : 2 : 5	1 : 7	3 : 5
3) 1 : 1,798	0,5187	1 : 2 : 4	1 : 6	3 : 4

Versuche mit Gemengen von C_2H_6 und H.

Versuch 4.

Unter solchen Gemischen musste ein aus gleichen Volumen beider Gase bestehendes besonderes Interesse beanspruchen, da es von gleicher Zusammensetzung, wie das Grubengas, einer directen Vergleichung mit diesem unterworfen werden konnte. Es gelang mir, ein derartiges Gemenge mit grosser Genauigkeit herzustellen. Bei der Analyse desselben wurden folgende Werthe erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Angew.	24,32 Vol.	24,32
Gebild. CO_2	24,54	24,32
Contraction	48,64	48,64

Bei dem folgenden Versuch wurden fast gleiche Volumen des Gemenges und von Sauerstoff verpufft; somit ist derselbe dem ersten mit Grubengas angestellten Versuch (s. S. 308) direct vergleichbar.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gem. ($C_2H_6 + H_2$)	106,2	9,8	0,5278	54,10
Nach Zul. v. O	184,3	9,7	0,6062	107,90
Nach Verpuffung	194,1	10,0	0,6158	115,21
Nach Abs. d. CO_2	180,5	9,8	0,6154	107,44

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 317

Macht man, wie bei den früheren Versuchen mit Gemengen von CH_4 und H_2 , die Annahme, dass der ursprünglich freie Wasserstoff intact geblieben ist, so ist das Resultat der Verbrennung folgendes:

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. C_2H_6	8,87	8,86	13,51
β) „ CO „ „ „	11,83	11,58	28,95
γ) „ CO „ H „ „	11,85	11,58	11,58
	27,05	27,02	54,04

Angew. O = 53,80; berechn. 54,04.

$\alpha : \beta : \gamma$ verhält sich wie 1 : 3 : 3.

Wie viel von dem freien Wasserstoff verbrannt ist, kann natürlich nicht entschieden werden. Dagegen ergibt sich mit Bestimmtheit, dass der zu CO verbrannte Kohlenstoff zu dem vollständig zu CO_2 oxydirten sich verhält wie 6 : 1. Bei der Verpuffung des fast gleich zusammengesetzten Gemisches von CH_4 und O (s. S. 308) war dies Verhältniss 8 : 1. Die wahrscheinliche Ursache des abweichenden Verhaltens wird in den verschiedenen Wärmemengen liegen, welche in beiden Fällen entwickelt werden (vergl. auch meine späteren Versuche über die Entzündlichkeit dieses Gemisches von C_2H_6 und H).

Die folgenden Versuche wurden so ausgeführt, dass überschüssiges Knallgas mit C_2H_6 verpufft wurde.

Versuch 5.

Angew. Vol. C_2H_6	12,98	}	$\text{C}_2\text{H}_6 : \text{H} : \text{O} =$	
„ „ H	51,84			1 : 4,01 : 2,005.
„ „ O	25,92			
Vol. nach der Verpuffung = 91,85				
Vol. nach Abs. d. CO_2 = 89,98				

Daraus ergibt sich folgendes Resultat:

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. C_2H_6	0,94	0,96	3,36
β) „ CO „ „ „	7,22	7,20	18,00
γ) „ CO „ H „ „	4,77	4,80	4,80
	12,93	12,96	26,16

Angew. O = 25,92; berechn. 26,16.

Das Verhältniss $\alpha:\beta:\gamma$ ist demnach ganz scharf = 2:15:10. Bei der Berechnung ist wiederum von der Vorstellung ausgegangen, dass nur der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff sich an der Verbrennung theilnimmt.

Das nach Absorption der CO_2 übrige Gas enthält, wie eine Analyse scharf bewies, nur CO und H ; ferner stimmt dieses Volumen auch mit dem berechneten überein. Dasselbe muss, wenn alles C_2H_6 in Reaction tritt, das 7fache des ursprünglich angewandten Kohlenwasserstoffs betragen, wie eine einfache Betrachtung lehrt. Der im Knallgas zugeführte Sauerstoff würde gerade genügen, den freien Wasserstoff zu oxydiren. Zur Verbrennung der a Vol. C_2H_6 sind nun $\frac{7}{2}$ a Vol. O nöthig; besteht das Endvolumen e aus CO und H , so bedarf es $\frac{e}{2}$ Vol. O, welches also = $\frac{7}{2}$ a sein muss, daher $e = 7a$.

e berechnet 90,44, gefunden 89,98.

Versuch 6.

Angew. Vol.	C. H_6	12,16	}	C_2H_6	H. O =
" "	H	51,66			
" "	O	25,83			

1 : 4,248 : 2,124.

Vol. nach d. Verpuffung = 87,79

Vol. nach d. Abs. d. CO_2 = 85,98

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. C_2H_6	0,90	0,94	3,29
β) " CO " " " "	7,40	7,52	18,80
γ) " CO " H " "	3,86	3,76	3,76
	12,16	12,22	25,85

Angew. O = 25,83; berechn. 25,85.

Das Verhältniss $\alpha:\beta:\gamma$ ist demnach = 1:8:4.

Vergleicht man die Versuche 5 und 6, so sieht man, dass die Vermehrung des Knallgases ein Umspringen in dem Verhältniss $\alpha:\beta:\gamma$ veranlasst hat. Die Menge des vollständig verbrannten Kohlenstoffs hat zugenommen, ebenso $\beta:\alpha$, während $\gamma:\alpha$ sich vermindert hat.

III. Verhalten des Aethylens, C_2H_4 , bei der unvollkommenen Verbrennung.

Das Aethylen wurde auf die gewöhnliche Weise durch Erhitzen von Alkohol und überschüssiger Schwefelsäure bereitet; nachdem das Gas mehrmals durch starke Schwefelsäure und schliesslich durch Natronlauge geleitet war, wurde es genügend rein befunden, was durch eine Analyse constatirt wurde.

Zur vollständigen Verbrennung bedarf 1 Vol. C_2H_4 3 Vol. O. Die geringsten Mengen O, welche zur Zerlegung des Kohlenwasserstoffs in gasförmige Producte erforderlich sind, betragen 1 Vol. O auf 1 Vol. C_2H_4 , indem bei der Verpuffung 2 Vol. CO und 2 Vol. H entstehen können. Dass in der That die Verbrennung unter diesen Umständen so verläuft, beweisen weiter unten mitgetheilte Versuche, welche auch den Vorgang der Verpuffung des Aethylens mit noch geringeren Sauerstoffmengen aufklären.

Die hier aufgeführten Versuche reihen sich den vorigen an, indem sie nur Fälle betreffen, in welchen ein, wenn auch geringer Theil des Kohlenwasserstoffs vollständig verbrennt.

Versuch 1.

Zu dem Versuche diente eine Mischung, welche in 100 Vol. 47,3 Vol. C_2H_4 und 52,7 Vol. O, also im Verhältniss 1:1,113 enthielt.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Mischung	96,0	4,9	0,5256	49,57
Nach Verpuffung	157,2	5,2	0,5886	90,60
Nach Abs. d. CO_2	152,0	3,6	0,5984	89,77

Die angew. 49,57 Vol. der Mischung bestanden aus 23,45 Vol. C_2H_4 und 26,12 Vol. O. Wegen der geringen Menge Sauerstoff ist der bei weitem grösste Theil des C_2H_4 unter Abspaltung von H zu CO verbrannt.

	Gefunden,	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. C ₂ H ₄	0,51	0,55	1,65
β) " CO " " " "	1,00	1,10	2,20
γ) " CO " H " "	21,94	22,00	22,00
	<u>23,45</u>	<u>23,65</u>	<u>25,85</u>

Angew. O = 26,16, berechn. 25,85.

Demnach ist das Verhältniss $\alpha : \beta : \gamma = 1 : 2 : 40$. Wegen der Kleinheit der Werthe α und β ist allerdings die scharfe Bestimmung des obigen Verhältnisses in hohem Grade unsicher.

Versuch 2.

Angewandt wurde eine Mischung, welche in 100 Vol. 48,91 Vol. C₂H₄ und 56,09 Vol. O, also im Verhältniss 1 : 1,277 enthielt.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	48,2	8,6	0,4916	22,97
Nach Verpuffung	74,7	8,6	0,5185	37,55
Nach Abs. d. CO ₂	71,6	9,0	0,5224	36,31

Die angew. 22,97 Vol. bestehen aus 10,08 Vol. C₂H₄ und 12,89 Vol. O. Das Resultat der Verbrennung ist folgendes:

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. C ₂ H ₄	0,62	0,735	2,25
β) " CO " " " "	0,77	0,735	1,47
γ) " CO " H " "	8,69	0,820	8,82
	<u>10,08</u>	<u>10,290</u>	<u>12,54</u>

Angew. O = 12,89; berechn. 12,54.

Das Verhältniss $\alpha : \beta : \gamma$ wird = 1 : 1 : 12 gefunden; auch hier erlaubt die Kleinheit der Werthe α und β keine absolut sichere Bestimmung.

Um den Einfluss von beigemengtem Stickstoff zu prüfen, wurde dasselbe Gemisch (aus C₂H₄ und O) mit einem etwa gleichen Vol. N der Verpuffung unterworfen. Das Verhältniss der Verbrennungsproducte wurde in überraschender Weise geändert. Während die früher über den Einfluss des Stickstoffs mitgetheilten Versuche (S. 289) eine Vermehrung des zu CO₂ verbrennenden Kohlenstoffs, also eine Vergrößerung von α erwarten liessen, wurde gerade der entgegengesetzte Erfolg beobachtet. Es ergab sich näm-

lich für $\alpha:\beta:\gamma$ das Verhältniss 1:3:15. Ich lege zunächst auf diesen Versuch weniger Werth, da noch zahlreiche Versuchsreihen ausgeführt werden müssen, ehe dieser bemerkenswerthe Einfluss des Stickstoffs für bewiesen gelten kann.

Die Versuche mit Aethylen und Sauerstoff erleiden dadurch eine Beschränkung, dass man in Folge der starken Explosivität der Gemenge den Zusatz von Sauerstoff ohne Gefährdung der Eudiometer nicht sehr steigern darf.

Die Verbrennungen von mit Wasserstoff gemengtem Aethylen ergeben, wie zu erwarten, ebenfalls molekulare Regelmässigkeiten in dem Verhältniss des vollständig verbrannten Aethylens zu den unvollkommen verbrannten Partien des Gases. Ich theile auszugsweise einige Versuche mit.

Versuch 3.

Angew. Vol.	C_2H_4	16,51	}	$C_2H_4 : H : O =$
" "	H	52,32		
" "	O	26,16		
Vol. nach d. Verpuffung				101,06
Vol. nach Abs. d. CO_2				99,04

Da das Aethylen mit Knallgas verbrannt wurde, muss das nach Absorption der Kohlensäure übrige Volumen das 6fache des angewandten Vol. C_2H_4 betragen (vergl. die Betrachtungen S. 311 und 318). Das beobachtete 99,04 stimmt mit dem berechneten 99,06 überein

Das Verhältniss von $\alpha:\beta:\gamma$ ist = 1:8:8.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. C_2H_4	1,01	0,97	2,91
β) " CO " " " "	7,64	7,74	15,43
γ) " CO " H " "	7,86	7,74	7,74
	16,51	16,45	26,13

Angew. O = 26,16; berechn. 26,13.

Bei der Berechnung ist, wie früher, vorausgesetzt, dass nur der gebundene Wasserstoff verbrannt ist.

Versuch 4.

Angew. Vol. C_2H_4 .	16,88	}	$C_2H_4 : H : O =$
" " H	59,52		
" " O	29,76		
Vol. nach d. Verpuffung			104,40
Vol. nach Abs. d. CO_2			102,12

$\alpha : \beta : \gamma$ ist demnach = 1 : 9 : 5.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. C_2H_4	1,14	1,13	3,39
β) " CO " " " "	10,18	10,17	20,34
γ) " CO " H " " "	5,56	5,65	5,65
	16,88	16,95	29,38
	Angew. O. = 29,76; berechn. 29,38.		

Ein Blick auf die folgende Tabelle, in welcher die mit Aethylen ausgeführten Versuche zusammengestellt sind, lässt deutlich den Einfluss erkennen, welchen die Vermehrung des Sauerstoffs, sowie die des freien Wasserstoffs auf das Verhältniss der Verbrennungsproducte ausübt. Die Zahlen bedürfen keines Commentars.

$C_2H_4 : O.$	Verhältniss des ange- wandten O zu dem zur totalen Verbr. nöthigen.	$\alpha : \beta : \gamma.$	Verhältniss des zu CO_2 zu dem zu CO verbr. C $\alpha : (\beta + \gamma).$	Verbrannt. H zu dem unverbrannt. $(\alpha + \beta) : \gamma.$
1) 1 : 1,113	0,3710	1 : 2 : 40	1 : 42	3 : 40
2) 1 : 1,277	0,4257	1 : 1 : 12	1 : 13	1 : 6
$C_2H_4 : H : O$				
3) 1 : 3,168 : 1,584	0,3457	1 : 8 : 8	1 : 16	9 : 8
4) 1 : 3,526 : 1,763	0,3701	1 : 9 : 5	1 : 14	2 : 1

IV. Verhalten des Acetylens C_2H_2 .

Das Acetylen wurde durch Zersetzung des Acetylenkupfers mittelst Salzsäure in genügend reinem Zustande¹⁾ erhalten. Zur Darstellung dieser Kupferverbindung hat mir entweder das aus Aethylenbromid mit alkoholischer Kalilauge entwickelte Acetylen oder das Gas eines zurückgeschlagenen Bunsen'sohen Brenners gedient.

War schon bei Anwendung von Aethylen und Sauerstoff eine weite Ausdehnung der Versuche nicht möglich, so war eine Beschränkung derselben noch mehr bei Acetylen geboten, ja eine Verpuffung des mit Sauerstoff gemengten Gases nur dann zulässig, wenn das Volumen des Acetylens das des Sauerstoffs übertraf. Mir selbst wurden 2 Eudiometer zertrümmert, in deren einem sich ein Gemisch von 1 Vol. C_2H_2 und 1,123 Vol. O (also 0,449 des zur totalen Verbrennung nöthigen Volumen) befand. Das andere enthielt ein mit Wasserstoff verdünntes Gemenge; C_2H_2 , H und O standen im Verhältniss 1 : 1,69 : 1,50. Diese ungewöhnliche Explosivität, deren Ursachen nebst einschlagenden Versuchen ausführlich im 3. Theile der Abhandlung erörtert sind, hat mich veranlasst nur das Verhalten des mit Wasserstoff verdünnten Acetylens zu prüfen. Ich theile einen derartigen Versuch mit:

Das angewandte Gemisch enthielt die Gase in folgendem Verhältniss: C_2H_2 :H:O = 1:4,190:1,171, also einen grossen Ueberschuss freien Wasserstoffs. Derselbe wurde zu einem zuvor bereiteten Gemenge von C_2H_2 und O zugelassen:

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch ($C_2H_2 + O$)	141,5	17,6	0,8655	48,59
Nach Zul. v. H	292,7	17,4	0,5178	142,85
Nach Verpuffung	307,8	17,0	0,5824	154,27
Nach Abs. d. CO_2	302,2	16,9	0,5400	158,68

¹⁾ Die Analyse des Acetylens ist mit Schwierigkeiten verbunden, da wegen der, selbst bei starker Verdünnung mit Luft, hohen Flammtemperatur sehr leicht Oxydation des Stickstoffs erfolgt; erst nach Zusatz des 18fachen Vol. Luft und des 3—4fachen Vol. O gelangte ich zu brauchbaren Resultaten.

Der für das Endvolumen erhaltene Werth, 153,68, spricht dafür, dass sämmtliches Acetylen in Reaction getreten ist, dass also schliesslich nur ein Gemenge von CO und H übrig ist (e berechn. = 153,24). Demnach ist das Resultat der Verbrennung:

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. C ₂ H ₂	0,30	0,31	0,78
β) „ CO „ „ „ „	6,33	6,33	9,50
γ) „ CO „ H „ „	15,75	15,85	15,85
	22,38	22,49	26,13

Das angewandte Gemisch 48,59 Vol. enthielt 22,38 Vol. C₂H₂ (berechn. 22,49) und 26,21 Vol. O (berechn. 26,13).

$\alpha:\beta:\gamma$ ist demnach = 1:20:50; der Werth α ist wegen seiner Kleinheit allerdings unsicher. Bemerkenswerth ist das Ergebniss, dass trotz der ungünstigsten Bedingungen, bei Anwesenheit eines starken Ueberschusses von H und eines Quantums O, welches das zur Ueberführung alles Kohlenstoffs in Kohlenoxyd erforderliche nur um ein geringes Maass überschreitet, dennoch der gesamte Kohlenstoff an der Verbrennung theilnimmt. So wird in der prägnantesten Weise die ausserordentliche Affinität des Kohlenstoffs zu Sauerstoff dargethan, welche nicht duldet, dass die des Wasserstoffs, bevor die erste Oxydationsstufe mit der Bildung von Kohlenoxyd erreicht ist, zur Geltung gelangt. Ist aller Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeführt, dann zeigt sich die Affinität des Wasserstoffs der des Kohlenoxyds zu dem noch übrigen Sauerstoff erheblich überlegen.

V. Verhalten des Methyläthers $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{O}$ bei der unvollkommenen Verbrennung.

Diese Verbindung bot ein besonderes Interesse, da sie Sauerstoff in ihrem Complex enthält und zwar so viel, dass gerade ein dem Aether gleiches Vol. H verbrannt oder ein Atom Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeführt werden kann. Ohne Zweifel wirkt dies gebundene Sauerstoffatom bei der unvollständigen Verbrennung in letzterem

Sinne, da aus den frühern und namentlich aus den weiter unten aufgeführten Versuchen hervorgeht, dass in erster Linie der Kohlenstoff oxydirt, der Wasserstoff abgespalten wird, und da auch eine directe Vereinigung des Sauerstoffs mit den beiden Kohlenstoffatomen in dem Aether angenommen werden muss.

Bei den folgenden Versuchen ist der Einfachheit wegen der gesammte in dem Gemisch, also auch der in gebundener Form, enthaltene Sauerstoff der Berechnung zu Grunde gelegt; man kann sich also gewissermaassen denken, dass ein Gemenge von Aethylwasserstoff C_2H_6 und Sauerstoff der Verpuffung unterworfen ist. In diesem Sinne können die Versuche mit denen verglichen werden, welche mit C_2H_6 und O angestellt wurden.

Der Methyläther wurde aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach der von Erlenmeyer¹⁾ gegebenen sehr empfehlenswerthen Vorschrift rein gewonnen. Ich liess durch ein Trichterrohr die gesättigte Lösung in ein mit heissem ausgekochtem Wasser halb angefülltes Kölbchen tropfen, aus welchem das sich entwickelnde Gas, nachdem alle Luft ausgetrieben, über Quecksilber aufgefangen wurde.

Versuch 1.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. $(CH_3)_2O$	61,5	13,5	0,4881	28,30
Nach Zul. v. O	114,1	13,1	0,5364	58,40
Nach Verpuffung	195,1	13,0	0,6180	115,10
Nach Abs. d. CO_2	185,8	11,5	0,6183	110,24

Der freie O betrug 30,10, in dem Aether sind enthalten 14,15 Vol., demnach Gesamt-O = 44,25. $C_2H_6 : O = 1 : 1,564$.

Bei der Berechnung der verschiedenen Theile des verbrannten Aethers α , β , γ sieht man am zweckmässigsten von dem gebundenen Sauerstoff ab, man denke sich also die Gruppe $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right\}$ für sich der Verbrennung unterworfen.

¹⁾ Erlenmeyer-Kriechbaumer, Ber. Berl. chem. Ges. 7, 699.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O
α) Zn CO ₂ u. H ₂ O verbr. Aether	2,43	2,48	8,68
β) " CO " " " "	6,24	6,20	15,50
γ) " CO " H " "	19,63	19,84	19,84
	28,30	28,52	44,02

Angew. O = 44,25; berechn. 44,02.

Demnach ist $\alpha : \beta : \gamma = 2 : 5 : 16$.

Versuch 2.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. (CH ₃) ₂ O	93,4	14,8	0,3152	28,04
Nach Zul. v. O	173,2	14,8	0,3956	65,00
Nach Verpuffung	237,1	14,4	0,4585	103,27
Nach Abs. d. CO ₂	220,2	13,6	0,4597	95,17

Der zugelassene freie O beträgt 36,96, dazu kommt der im Aether gebundene = 14,02, der sämmtliche O also = 50,98, demnach C₂H₆:O = 1:1,818.

Das Resultat der Verbrennung ist:

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
α) Zu CO ₂ u. H ₂ O verbr. (CH ₃) ₂ O	4,05	4,05	14,20
β) " CO " " " "	8,03	8,10	20,25
γ) " CO " H " "	15,96	16,20	16,20
	28,04	28,35	50,65

Angew. O = 50,98; berechn. 50,65.

Demnach $\alpha : \beta : \gamma = 1 : 2 : 4$.

Versuch 3.

Zu den letzten Versuchen diente ein Gemisch, welches in 100 Vol. 41,8 Vol. (CH₃)₂O und 58,2 Vol. O enthielt, beide Gase also im Verhältniss: 1:1,993; rechnet man, wie bisher geschehen, den im Aether gebundenen Sauerstoff zu dem freien, so ist C₂H₆:O = 1:1,893. Dasselbe Gemisch wurde einmal für sich a, sodann mit freiem H verpufft.

a)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	104,3	13,6	0,3909	32,88
Nach Verpuffung	143,6	13,3	0,3705	50,74
Nach Abs. d. CO ₂	129,5	13,0	0,3713	45,80

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 327

Die angew. 32,88 Vol. des Gemisches bestanden aus 18,74 Vol. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und 19,14 Vol. freiem O; der sämmtliche darin enthaltene O betrug 26,01 Vol.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	2,42	2,50	8,75
β) " CO " " " "	3,57	3,75	9,85
γ) " CO " H " "	7,75	7,75	7,75
	18,74	14,00	25,85

Angew. O = 26,01; berechn. 25,85.

Demnach ist $\alpha : \beta : \gamma = 2 : 3 : 6$.

b) Das gleiche Gemisch nach Zusatz von H verpufft.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Vol. Gemisch	109,6	14,6	0,8334	34,69
Nach Zul. v. H	170,9	14,8	0,8945	68,95
Nach Verpuffung	196,3	15,1	0,4192	77,93
Nach Abz. d. CO_2	188,7	14,5	0,4221	75,64

34,69 Vol. Gemisch enthalten 14,49 Vol. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und 20,20 Vol. O, also Gesamt-O = 27,44 Vol.

	Gefunden.	Berechn.	Berechn. O.
a) Zu CO_2 u. H_2O verbr. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1,17	1,11	3,88
β) " CO " " " "	6,74	6,66	16,65
γ) " CO " H " "	6,58	6,66	6,66
	14,49	14,43	27,19

Angew. O = 27,44; berechn. 27,19.

Demnach ist $\alpha : \beta : \gamma = 1 : 6 : 6$. Bei dieser Berechnung ist, wie früher bei ähnlichen Versuchen, die Voraussetzung gemacht, dass der freie Wasserstoff nicht an der Verbrennung Theil genommen hat. Der Einfluss desselben zeigt sich übrigens in scharfer Weise durch die totale Veränderung des Verhältnisses, in welchem die Verbrennungsproducte unter einander stehen. Während in a $\frac{2}{11}$ des sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure verbrannt ist, beträgt dieser Antheil in b nur $\frac{1}{13}$; dieser Abnahme entsprechend ist die starke Zunahme von β , welche von $\frac{2}{11}$ (in a) durch Wasserstoffzusatz auf $\frac{6}{13}$ erhöht wurde.

Die folgende Zusammenstellung der Versuche 1, 2 und 3a mag den Einfluss des zunehmenden Sauerstoffs auf die Verhältnisse der Verbrennungsproducte illustriren.

$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}$.	Angew. O: dem theoret. verlangten.	$\alpha : \beta : \gamma$	$\alpha : (\beta + \gamma)$	$(\alpha + \beta) : \gamma$
1) 1 : 1,564	0,447	2 : 5 : 16	2 : 21	7 : 16
2) 1 : 1,818	0,5194	1 : 2 : 4	1 : 6	3 : 4
3) 1 : 1,893	0,5409	2 : 3 : 6	2 : 9	5 : 6

Die Rubriken haben dieselbe Anordnung, wie die der früheren Tabellen (S. 316, 322). Man erkennt, dass das Verhältniss $\alpha : \beta : \gamma$ mit zunehmendem Sauerstoff sich sprunghaft so ändert, dass dasselbe sich mehr und mehr dem Endzustande, welcher durch die vollständige Verbrennung gesetzt ist, nähert; dem zu Folge nimmt α , sowie $\alpha + \beta$ zu, γ dagegen ab. — Bei Vergleich der mit Methyläther und dem gleich viel Kohlen- und Wasserstoff enthaltenden Aethylwasserstoff gewonnenen Resultate gelangt man zu dem Ergebniss, dass bei Anwendung gleicher relativer Mengen O das Verhältniss $\alpha : \beta : \gamma$ ein wenn nicht gleiches so doch annäherndes ist. (Vergl. Vers. 3, der Tabelle S. 316 mit Vers. 2 der vorstehenden.)

Schliesslich will ich die Resultate der obigen Versuche kurz zusammenfassen: Entstehen bei der unvollkommenen Verbrennung der Verbindungen, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 und $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$ nur gasförmige Producte, so zeigt sich das Bestreben, ein molekulares Verhältniss, welches sich in ganzen Zahlen ausspricht, zwischen denselben herzustellen. Sind die Sauerstoffmengen so geregelt, dass sie mindestens genügen, sämmtlichen Kohlenstoff der Verbindung in Kohlenoxyd überzuführen, dass sie jedoch nicht hinreichen, den Wasserstoff derselben vollständig zu oxydiren, so können 3 Theile α , β , γ des betreffenden Gases unter-

schieden werden, welche in mehr oder weniger einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen. α ist die vollständig zu CO_2 und H_2O , β die zu CO und H_2O verbrannte Portion, γ endlich der Rest, in welchem die Oxydation bei der Bildung von CO stehen geblieben, dessen Wasserstoff also nicht angegriffen ist.

Ob der Process der Verbrennung successiv, etwa derart verläuft, dass zuerst der Kohlenwasserstoff zu CO unter Abspaltung von H , und sodann dies Gemenge partiell oxydirt wird, lässt sich nicht entscheiden. Dass der vor der Verpuffung mit H verbundene Kohlenstoff ein starkes Bestreben zeigt, sich zunächst des Sauerstoffs zu bemächtigen, um CO zu bilden, ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit aus den Versuchen und wird noch evidenter durch weiter unten mitgetheilte Beobachtungen bewiesen. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen, bei Anwendung eines starken Ueberschusses von H und geringer Mengen O macht sich diese mächtige Affinität des Kohlenstoffs geltend (Vergl. S. 324). Ist die erste Oxydationsstufe erreicht, dann tritt die partiell gesättigte Affinität des im Kohlenoxyd enthaltenen Kohlenstoffs vor der des Wasserstoffs zurück.

Eine Vermehrung des Sauerstoffs äussert ihren Einfluss in der Weise, dass $\alpha + \beta$ wachsen, γ entsprechend abnimmt; γ verschwindet zuerst, β mit Eintritt der vollständigen Verbrennung.

Werden die mit Wasserstoff vermengten Kohlenwasserstoffe mit ungenügenden Mengen Sauerstoff verpufft, so sind ebenfalls molekulare Regelmässigkeiten in dem Verhältniss der Verbrennungsproducte vorhanden. Allerdings muss die Frage, wie viel freier Wasserstoff an der Verbrennung Theil genommen hat, unentschieden bleiben. Der Einfluss desselben zeigt sich in der Abnahme von α und der beträchtlichen Zunahme von β .

Die Gegenwart von Stickstoff scheint verändernd auf das Verhältniss $\alpha : \beta : \gamma$ einzuwirken; die Erscheinung muss noch gründlicher untersucht werden. — Ebenso verdient das Verhalten bestimmter Gemische aus einem Kohlen-

wasserstoff und Sauerstoff bei der Verbrennung in weiten und in engen Eudiometern einer sorgfältigen Prüfung unterzogen zu werden.

Dritter Theil.

Studien über die Entzündlichkeit der Kohlenwasserstoffe und über die Vorgänge bei der unvollkommensten Verbrennung.

Die im zweiten Theile zusammengestellten Versuche führen zu der Annahme, dass bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen der Sauerstoff zuerst zur Ueberführung des Kohlenstoffs in Kohlenoxyd verbraucht wird, und dass erst nach diesem Vorgang Wasserstoff und Kohlenoxyd in bestimmten Verhältnissen, je nach der Menge des noch vorhandenen Sauerstoffs zu verbrennen beginnen. Durch weitere Verminderung dieses Gemengtheils konnte die Frage, ob in der That zuerst nur Kohlenstoff angegriffen wird, noch entscheidender gelöst werden. Zu diesem Zwecke musste die Menge Sauerstoff soweit verringert werden, dass sie nicht genügte, sämmtlichen Kohlenstoff in Kohlenoxyd zu verwandeln. Man durfte also für 1 Vol. Grubengas höchstens $\frac{1}{2}$ Vol. O, für je 1 Vol. der Gase mit 2 Atomen Kohlenstoff nicht völlig 1 Vol. O anwenden.

Nur einige der zur Untersuchung dienenden Verbindungen gestatten eine Erweiterung der Versuche in dieser Richtung, und zwar diejenigen, deren Entzündlichkeitsgrenzen tief genug liegen. Für Aethylen und Acetylen, welche sich vorzüglich eignen, konnte mit Bestimmtheit der Satz, dass aller Sauerstoff unter günstigen Umständen zur Oxydation des Kohlenstoffs verwendet wird, bewiesen werden. — Grubengas kann nicht in Betracht kommen, da es zu grosser Sauerstoffmengen bedarf, um entzündet zu werden.

Eine einfache Betrachtung hatte mich nach Anstellung der ersten Versuche mit Aethylen und Grubengas zur An-

nahme geführt, dass ein inniger Zusammenhang zwischen Entzündlichkeit der Kohlenwasserstoffe und den Wärmemengen, welche bei Zerlegung derselben frei oder gebunden werden, bestehe. Man kann sich vorstellen¹⁾, dass die Entzündlichkeitsgrenze dann erreicht, resp. überschritten wird, wenn die an der Zündungsstelle durch partielle Verbrennung gewonnene Wärmemenge hinreicht, die benachbarte Gasschicht auf die nothwendige Umsetzungstemperatur zu bringen. Nun muss bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zuerst der Zusammenhang zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff gesprengt werden. Bei diesem Vorgang wird entweder Wärme gebunden oder frei. Die Quantitäten derselben sind für einige der in Frage stehenden Verbindungen indirect, jedoch mit hinreichender Sicherheit, bestimmt worden. Es liegt auf der Hand, dass diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche sich unter Absorption von Wärme bilden, bei der Zersetzung, bei welcher die gleiche Wärmemenge entbunden wird, ähnlich den explosiven Körpern, zur Verpuffung eines geringeren Anstosses (durch partielle Verbrennung) bedürfen, als diejenigen, bei deren Zersetzung eine gewisse Menge Wärme verschwindet. In letzterem Falle muss der erlittene Verlust durch erhöhte Verbrennungswärme ausgeglichen werden, die Entzündung kann demnach erst nach Zufuhr grösserer Sauerstoffmengen erfolgen, die Entzündlichkeitsgrenze liegt also höher.

Zu den Verbindungen, welche bei ihrer Zerlegung Wärme absorbiren, gehören Grubengas und, wie meine Versuche wahrscheinlich machen, Aethylwasserstoff und Methyläther, zu denen, welche eine grössere Bewegungsquantität (Energie) besitzen, als ihre Componenten: Aethylen und Acetylen. Die Werthe, welche ausdrücken, wie viel Wärmeeinheiten bei der Spaltung von je 1 Molekül CH_4 , C_2H_4 und C_2H_2 in C und H gebunden (—) oder frei (+) werden, sind nach den zuverlässigsten Bestimmungen für

¹⁾ Vergl. auch Bunsen's Gasometr. Meth. S. 261.

- 1 Molekül CH_4 = - 20420 (Andrews, Favre und Silbermann)
 1 „ C_2H_4 = + 10880 (J. Thomsen)
 1 „ C_2H_2 = + 55010 (Derselbe¹).

Meine Voraussetzungen, welche sich auf die mit Grubengas und Aethylen gemachten Erfahrungen stützten, fanden in dem charakteristischen Verhalten des Acetylens eine vollkommene Bestätigung. Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, entsprechen den eben entwickelten thermischen Verhältnissen die Entzündlichkeitsgrenzen oder die verschiedenen, gerade zum Eintritt der Verpuffung nothwendigen Sauerstoffmengen.

Die Ausführung der Versuche ist mühsam und zeitraubend, da es zahlreicher Bestimmungen bedarf, ehe es gelingt, die Grenzen, bei welchen die Entzündlichkeit aufhört, auch nur annähernd aufzufinden. Die Analysen der resultirenden Gase sind namentlich dann mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, wenn eine starke Ausscheidung von Kohlenstoff das genaue Ablesen des Volumens unmöglich macht. Die Versuchsfehler können noch durch den Umstand erhöht werden, dass die Gase zum Theil von der voluminös sich abscheidenden Kohle absorbirt werden.

I. Verhalten des Grubengases CH_4 .

Die Menge Sauerstoff, welche einem Vol. CH_4 zugeführt werden muss, um dessen Entzündung zu bewirken, überschreitet weit das zur Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd nöthige halbe Volumen.

a) Nicht entzündliches Gemenge.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. CH_4	46,4	9,9	0,6493	29,07
Nach Zul. v. O	80,5	10,0	0,6836	53,09

b) Entzündliches Gemenge.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. CH_4	113,5	19,0	0,3896	35,75
Nach Zul. v. O	177,7	19,0	0,4037	67,07

¹) S. J. Thomsen, Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1536. Bei der Berechnung obiger Zahlen ist die Verbrennungswärme des Graphits zu Grunde gelegt worden; die Werthe ändern sich in gleichem Sinne, wenn man von der Verbrennungswärme der Holzkohle ausgeht.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 333

Das Gemenge a enthält auf 1 Vol. CH_4 0,825 Vol. O, b 0,876 Vol. O. Beziehen wir die Mengen O auf die zur völligen Verbrennung erforderliche Quantität, so entspricht das Vol. in a 0,4125, in b 0,438 derselben. Der Widerstand, welchen das Grubengas der Trennung in seine Bestandtheile entgegensetzt, wird also noch nicht überwunden, wenn der beigemengte O 0,4125 des zur totalen Verbrennung erforderlichen Volumen beträgt. Die Grenze der Entzündlichkeit liegt für den bei der Verpuffung b herrschenden Druck (0,45 M.) jedenfalls sehr nahe dem gefundenen Werthe, da einige Funken übersprangen, ohne zu zünden.

II. Entzündlichkeit des mit Sauerstoff gemengten Aethylwasserstoffs, C_2H_6 .

Aethylwasserstoff erreicht die Grenze der Entzündlichkeit, wenn es mit einem gleichen Volumen O gemischt ist, wie die folgenden Versuche zeigen:

a) Nicht entzündliches Gemenge:

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. C_2H_6	41,4	9,9	0,6816	25,23
Nach Zul. v. O	77,4	10,5	0,6668	49,66

b) Entzündliches Gemenge:

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. O	59,0	10,0	0,4882	27,79
Nach Zul. v. C_2H_6	107,1	10,3	0,5966	55,88

Das Gemenge a enthält auf 1 Vol. C_2H_6 0,968 Vol. O, b 1,007 Vol. O. Diese Mengen betragen 0,2766 resp. 0,2877 des zur vollständigen Verbrennung nöthigen Quantums. Während der schwachen Verpuffung (b) schieden sich geringe Mengen Kohle in Flocken aus. Die Verbrennung war nicht in der einfachen Weise erfolgt, dass etwa der gesammte Sauerstoff den Kohlenstoff oxydirt, und der Wasserstoff sich losgelöst hätte. Der höchst eigenthümliche Geruch des rückständigen Gases lässt schon auf einen complicirten Vorgang schliessen. Die folgende Analyse bestätigt diese Vermuthung.

c)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. C_2H_6	59,4	10,0	0,4861	27,86
Nach Zul. v. O	110,9	10,6	0,5868	57,31
Nach Verpuffung	154,1	10,9	0,5808	86,07
Nach Abs. mit KOH	148,8	10,4	0,5809	82,97
Nach Abs. m. rauchend. Schwefelsäure	141,6	11,0	0,5726	77,94

Auf 1 Vol. C_2H_6 war zugelassen: 1,057 Vol. O. Trotzdem bei der mässig starken Verpuffung eine Kohleabscheidung erfolgte, war dennoch in einem Theile des Gases der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt und zwar genau in $\frac{1}{18}$ des ursprünglichen C_2H_6 .

Berechnet	1,55 Vol. —	3,10 CO_2
Gefunden	1,55 „ —	3,10 „

Ein anderer Theil war in einen durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoff übergeführt (vorausgesetzt, dass dieser 2 Atome C enthält, ist $\frac{1}{11}$ des C_2H_6 in dieser Weise umgewandelt worden: berechnet 2,535, gefunden 2,51). Der jedenfalls sehr complicirte Vorgang bedarf einer gründlicheren Untersuchung.

Im Anschluss an diese Versuche theile ich die Entzündlichkeitsbestimmung eines mit Grubengas gleich zusammengesetzten Gemisches mit, welches aus gleichen Volumen C_2H_6 und H besteht: $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$. Schon früher hatte ich gezeigt (vergl. S. 317), dass ein solches Gemenge bei der Verbrennung mit Sauerstoff sich anders verhält, als Grubengas. Es konnte erwartet werden, dass die Entzündlichkeitsgrenze ebenfalls eine andere sei; dieselbe wird in der That früher erreicht, wie die folgenden Versuche zeigen:

a) Nicht entzündliches Gemenge.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch ($C_2H_6 + H_2$)	70,3	10,1	0,4870	39,01
Nach Zul. v. O	110,1	10,2	0,5271	55,94

b) Entzündliches Gemisch.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch ($C_2H_6 + H_2$)	120,2	10,0	0,5458	69,29
Nach Zul. v. O	191,4	10,1	0,6158	113,66

1 Vol. des Gemenges = $\frac{1}{2}$ Vol. C_2H_6 + $\frac{1}{2}$ Vol. H ist nach a mit 0,722 Vol. O nicht, nach b mit 0,796 Vol. O entzündlich. 1 Vol. CH_4 erreicht die Entzündlichkeit, wenn 0,876 Vol. O zugelassen sind. Trotz der Verdünnung mit Wasserstoff macht sich dennoch die im Vergleich mit CH_4 leichtere Entzündlichkeit des C_2H_6 geltend.¹⁾

III. Entzündlichkeit des Methyläthers, $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} O$.

Der Methyläther enthält 1 Atom = $\frac{1}{2}$ Vol. O; nach Analogie mit anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen kann man annehmen, dass seine Verbrennungswärme, welche bisher noch nicht bestimmt worden ist, geringer sein wird, als die des in demselben enthaltenen Kohlen- und Wasserstoffs für sich. Die annähernd durch die folgenden Versuche festgestellte Entzündlichkeitsgrenze spricht für diese Voraussetzung.

a) Nicht entzündliches Gemisch.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. $(CH_3)_2O$	61,5	13,5	0,4831	28,30
Nach Zul. von O	90,3	13,4	0,5114	44,02

b) Entzündliches Gemenge.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. $(CH_3)_2O$	57,8	12,3	0,4762	26,34
Nach Zul. v. O	99,9	12,1	0,5160	48,87

Die Gesamtmenge des Sauerstoffs auf 1 Vol. Aether betrug in a 1,056, in b 1,355 Vol. (also 0,3017, resp. 0,3870 des zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Quantum).

Auch der Methyläther zeigt gleich dem C_2H_6 die Eigenthümlichkeit, dass ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure verbrennt, auch wenn ein anderer ausgeschieden wird.

¹⁾ Wäre die Annahme zulässig, dass die durch Verpuffung des Gemenges b und des Grubengases (1 Vol. mit 0,876 Vol. O) entwickelten Wärmemengen gleich, dass ferner in beiden Gemischen die Entzündlichkeitsgrenzen gerade erreicht sind, so könnte man annähernd die Verbindungs-, also auch Verbrennungswärme des C_2H_6 berechnen.

IV. Verbrennung des Aethylens mit geringen Sauerstoffmengen.

Die in dieser Richtung mit Aethylen angestellten Versuche boten ein mannigfaches Interesse dar. Lässt man 1 Vol. C_2H_4 mit einer etwas geringeren Menge Sauerstoff verpuffen, so wird derselbe vollständig zur Bildung von Kohlenoxyd verwendet. Vermindert man das Volumen des Sauerstoffs, so tritt ein Punkt ein, bei dem ein Theil vom C_2H_4 unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird; die Menge des letzteren nimmt zu mit der Verringerung des Sauerstoffs, bis die Entzündlichkeitsgrenze dann erreicht wird, wenn auf 1 Vol. C_2H_4 etwa 0,6 Vol. O zugelassen sind. Zu diesem Verhalten kommt noch ein höchst bemerkenswerther Umstand, indem das zuerst entstandene Kohlenoxyd theilweise verschwindet, d. h. in anderer Form in dem Gase enthalten ist. Ein Theil desselben hat sich im Moment der Verpuffung mit einem gleichen Volumen C_2H_4 zu Acrolein vereinigt.

Die folgenden Versuche werden zum Beweis dieser Behauptungen genügen:

a)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. C_2H_4	44,9	8,2	0,4659	20,31
Nach Zul. v. O	82,2	8,8	0,5033	40,15
Nach Verpuffung	143,4	8,8	0,5651	78,51
Nach Abs. mit KOH	139,8	7,6	0,5768	78,40

Der Versuch beweist, dass aller Sauerstoff dazu gedient hat, den Kohlenstoff in CO überzuführen; der Rest des Aethylens ist unzersetzt geblieben.

Angew. 20,31 C_2H_4 und 19,84 O.

Nach der Verpuffung:

	Gefund.	Berechn.	Bef. O.
Unzersetztes C_2H_4	0,47	0,69	19,62
Zu CO unter H Abspaltung verbr. C_2H_4	19,84	19,62	—

Die Verpuffung erfolgte, ohne dass eine Spur Kohle sich ausschied.

In dem folgenden Versuch ist der O vermindert, die Verpuffung vollzog sich unter reichlicher Kohleausschei-

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 337

dung. Ich will hier bemerken, dass die Verbrennung eines solchen Gemisches sich trefflich zu einem Vorlesungsversuch eignet, indem durch die rapide Abscheidung von Kohlenstoff die Gegenwart dieses Körpers in einem farblosen Gase anschaulich bewiesen wird.

b)	Beob. Vol.	Temp.	Druck	Reduc. Vol.
Angew. C_2H_4	34,8	8,8	0,6204	20,62
Nach Zul. v. O	60,4	8,8	0,6471	37,86
Nach Verpuffung	96,8	9,0	0,6652	65,41
Nach Abs. mit KOH	96,8	7,6	0,6668	65,48
Nach Abs. m. rauch. Schwefels.	93,6	8,6	0,6942	63,00

Von dem nach Absorption mit rauchender Schwefelsäure übrig bleibenden Gase wurde durch eine Analyse die Zusammensetzung ermittelt. Die erhaltenen Zahlen harmoniren am besten mit der Annahme, dass dasselbe ausser CO und H Grubengas enthält:

Angew. 52,06 Vol. bestehend aus 25,66 Vol. H, 25,06 CO und 1,34 CH_4

	Gefunden.	Berechnet.
Geb. CO_2	26,40	26,40
Verbr. O	28,04	28,04

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen findet man, dass die in b restirenden 63,00 Vol. 30,32 Vol. CO enthalten, zu deren Bildung 15,16 Vol. O nothwendig waren. Da nach dem Versuch a nicht anzunehmen ist, dass der O in anderer Weise verbraucht wird, als zu Oxydation des Kohlenstoffs, da ferner in dem ursprünglichen Gemenge 17,24 Vol. O enthalten waren, so muss man folgern, dass das dem fehlenden O (= 2,08 Vol.) entsprechende CO (= 4,16 Vol.) in eine andere Form übergegangen ist.¹⁾

Die folgenden Versuche, bei welchen die Mengen Sauerstoff noch mehr verringert wurden, zeigen noch prägnanter die Thatsache, dass nicht alles CO in dem Gase vorhanden ist.

¹⁾ Der mögliche Einwand, das fehlende CO sei durch die Kohle zurückgehalten worden, ist nicht stichhaltig, da das unter gleichen Bedingungen aus Acetylen erhaltene CO sich vollständig in dem Gase vorfindet. (Vergl. S. 843.)

c) Während in b auf 1 Vol. C_2H_4 , 0,837 Vol. O angewendet waren, betrug bei diesem Versuch die Menge 0,879 Vol. Die Verpuffung fand unter reichlicher Kohleauscheidung statt, das Gas besass einen eigenthümlichen stechenden Geruch:

$\alpha)$	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. C_2H_4	26,5	8,5	0,6261	16,09
Nach Zul. v. O	43,8	8,6	0,6434	27,01
Nach Verpuffung	62,6	8,6	0,6630	40,24

$\beta)$	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Letzteres übergefüllt	68,4	8,3	0,6535	43,38
Nach Abs. m. rauch. Schwefels.	64,6	8,3	0,6484	40,65

Von dem zuletzt übrigen Gase wurde folgende Analyse ausgeführt:

$\gamma)$	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gas	94,7	8,8	0,3355	30,80
Nach Zul. v. Luft	323,6	8,9	0,5650	177,06
Nach Verpuffung	283,4	9,2	0,5210	142,84
Nach Abs. d. CO_2	263,5	7,4	0,5005	128,40

Nach dieser Analyse (γ) kann man folgende Zusammensetzung des Gases annehmen:

	Gefunden.	Berechnet.
1,64 Vol. CH_4	Entstand. CO_2 Verbr. O	14,44 17,86
12,80 " CO		
16,36 " H		
<hr/> 30,80		

Aus der Analyse β ergibt sich, dass nach der Verpuffung 2,53 Vol. des ursprünglichen Gemisches durch rauchende Schwefelsäure absorbiert wurden; demnach bleiben 37,71 Vol., welche 15,66 Vol. CO enthalten. Vergleicht man die entsprechende O-Menge 7,83 Vol. mit der angewandten, 10,92 Vol., so erkennt man, dass 3,09 Vol. O. also 6,18 CO in anderer Weise verwendet wurden.

d) Der folgende Versuch zeigt noch eine Zunahme des verschwundenen Kohlenoxyds, welche einer Abnahme des Sauerstoffs entspricht. Auf 1 Vol. C_2H_4 wurden angewandt: 0,837 Vol. O.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 339

α)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. C_2H_4	26,5	8,9	0,5185	12,37
Nach Zul. v. O	42,3	8,9	0,6342	25,98
Nach Verpuffung	59,5	8,0	0,6496	37,43
Nach Abs. m. rauch. Schwefels.	53,0	8,4	0,6552	33,69

β) Analyse des rückständigen Gases.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Vol.	88,7	8,8	0,3275	28,14
Nach Zul. v. Luft	325,4	8,8	0,5658	178,87
Nach Verpuffung	287,4	9,2	0,5269	146,52
Nach Abs. d. CO_2	265,4	8,4	0,5195	133,76

Danach bestanden die 28,14 Vol. (β) aus 1,60 CH_4 , 11,16 CO und 15,38 H, die zurückgebliebenen 33,69 Vol. (α) enthielten also 13,40 Vol. CO , entsprechend 6,70 Vol. O. Da nun ursprünglich 10,11 Vol. O vorhanden waren, so sind 3,41 Vol. resp. 6,82 Vol. CO verschwunden, d. h. zur Bildung von Acrolein verwendet worden.

Eine Zusammenstellung der 3 Versuche b, c und d lässt deutlich erkennen, dass mit Abnahme des Sauerstoffs die Menge des verschwundenen Kohlenoxyds oder des entsprechenden Sauerstoffs zunimmt.

Menge des verschwundenen O
(angew. O = 100)

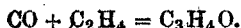
b) Auf 1 Vol. C_2H_4	0,837 Vol. O	12,1
c) " " " "	0,679 " "	28,3
d) " " " "	0,637 " "	33,7

Zur weiteren Stütze der von mir gemachten Annahme, dass ein Theil des bei der Verbrennung entstandenen Kohlenoxyds mit einem gleichen Volumen Aethylen sich zu Acrolein vereinigt hat, versuchte ich, dasselbe nachzuweisen.¹⁾ Zu diesem Zweck stellte ich in Gasometern grössere Quantitäten eines geeigneten Gemenges von Aethylen und Sauerstoff (im Verhältniss von etwa 3:2) dar und liess dasselbe portionsweise in Endiometern verpuffen; durch Anschütteln mit alkoholfreiem Aether erhielt ich nach 100 facher Wiederholung der Operation eine tief goldgelbe, stark uroscirende Lösung, welche mit frisch gefälltem

¹⁾ Vergl. meine in diesem Journ. [2] 10, 118 veröffentlichte Notiz.

Silberoxyd stark geschüttelt und im Wasserbade verdunstet wurde. Ein glänzender Silberspiegel, welcher während des Destillirens entstand, deutete auf die Anwesenheit eines Aldehydes. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser erhitzt und abfiltrirt; beim Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure und bei Abschluss von Licht krystallisirte ein Silbersalz, welches die Formen des acrylsauren Silbers besass, wie ein Vergleich mit dem aus Acrolein bereiteten Salz bewies. Ferner wurde durch den stark zu Thränen reizenden Geruch, welcher beim Erhitzen desselben entstand, sowie durch den bei Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure auftretenden die Identität beider Salze zweifellos erwiesen. Zu einer Analyse konnte ich die Substanz nicht rein genug, auch nicht in hinreichender Menge gewinnen.

Durch alle diese Versuche ist die Thatsache festgestellt, dass bei der Verbrennung von Aethylen mit so geringen Mengen Sauerstoff, dass Kohleausscheidung erfolgt, ein Theil des entstehenden Kohlenoxyds sich mit Aethylen nach folgender Gleichung zu Acrolein vereinigt:



Die Menge des in Reaction tretenden Kohlenoxyds wächst mit der Abnahme des ursprünglich angewandten Sauerstoffs.

Der Gedanke lag nahe, dass unter günstigen Umständen Aethylen und Kohlenoxyd direct sich vereinigen würden. Die Einwirkung starker Inductionsfunken auf ein Gemenge gleicher Volume beider Gase war ohne Erfolg; ebenso wenig konnte durch gleiche Behandlung eines Gemisches von Kohlensäure und Aethylen die Synthese des Acroleins bewirkt werden. Demnach ist der Entstehungszustand, in welchem sich das bei der Verbrennung entstehende Kohlenoxyd befindet, Bedingung für seine Vereinigung mit Aethylen.

Schliesslich will ich noch einige Bemerkungen über die Entzündlichkeitsgrenze des Aethylens anfügen. Es ist mir nicht gelungen, dieselbe ganz scharf zu bestimmen;

jedenfalls liegt das bei dem letzten Versuch d angewandte Gemisch nahe oberhalb derselben (1 Vol. C_2H_4 mit 0,637 Vol. O.). Ein Gemenge, welches auf 1 Vol. C_2H_4 0,533 Vol. O enthielt, explodirte nicht mehr. 0,2123 des zur vollkommenen Verbrennung nöthigen Sauerstoffs genügten also, um die Entzündung zu bewirken. Die Grenze liegt demnach erheblich tiefer, als die für Grubengas ermittelte, wie auch die theoretischen Voraussetzungen verlangen.

V. Entzündlichkeit des Acetylens; Vorgänge bei dessen unvollkommener Verbrennung.

Nach den vorausgeschickten Betrachtungen über die thermischen Verschiedenheiten der Kohlenwasserstoffe und die von denselben abhängige Entzündlichkeit musste das Acetylen im höchsten Grade Interesse erregen. Von diesem Gesichtspunkt geleitet, unternahm ich die ersten Versuche mit dieser in reinem Zustand nicht ganz leicht zu beschaffenden Verbindung. (Ueber ihre Darstellung vergl. S. 323.) Meine Voraussetzung, dass dieselbe wegen der ihr eigenen Energie, welche bei ihrer Zersetzung als Wärme zum Vorschein kommt, unter allen in Frage stehenden Kohlenwasserstoffen der geringsten Sauerstoffmengen bedürfe, um explosiv zu werden, fand ihre vollständige Bestätigung.

Ferner enthalten die Versuche den strikten Beweis, dass bei der Anwendung geringer Sauerstoffmengen diese ausschliesslich zur Bildung von Kohlenoxyd verwendet werden, und dass keine partielle Vereinigung des letzteren mit Acetylen zu einem dem Acrolein analogen Körper stattfindet.

Die Entzündlichkeitsgrenze des Acetylens konnte ich nicht ganz scharf feststellen. Der folgende Versuch zeigt, dass dieselbe noch nicht erreicht ist, wenn auf 1 Vol. C_2H_2 0,184 Vol. O, dass sie überschritten ist, wenn 0,2286 Vol. O angewendet werden. Diese Mengen O entsprechen 0,0786 und 0,09144 des zur vollständigen Verbrennung nöthigen Quantum. Der Versuch wurde nach erfolgter Verpuffung

fortgesetzt und zwar wurde das resultirende Gas vor (γ) und nach der Absorption mit Schwefelsäure analysirt (δ):

a)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
a) Angew. C_2H_2	61,5	21,9	0,6385	36,35
Nach Zul. v. O explodirte nicht.	71,4	21,2	0,6495	48,08
Nach Zul. v. O	78,2	22,2	0,6550	47,87
Nach Zul. v. C_2H_2	95,3	22,3	0,6722	59,23
Nach Verpuffung	108,1	22,3	0,6851	68,47

Analyse des erhaltenen Gases.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
β) Angew. Vol.	61,0	22,8	0,2802	15,78
Nach Zul. v. Luft	311,8	22,6	0,5314	153,08
Nach Verpuffung	287,4	22,8	0,5072	134,54
Nach Abs. d. CO_2	267,3	21,0	0,5130	127,34

Absorption mit rauchender Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
γ) Angew. Vol.	79,3	22,5	0,6629	48,55
Nach Abs.	72,5	20,5	0,6648	44,80

Analyse des letzten Gases.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
δ) Angew. Vol.	110,7	22,0	0,3349	34,31
Nach Zul. v. Luft	350,5	21,7	0,5747	186,61
Nach Verpuffung	302,3	21,6	0,5258	147,30
Nach Abs. d. CO_2	278,4	20,4	0,5210	134,97

Durch α ist die oben schon angegebene Grenze der Entzündlichkeit ermittelt: Angewandt sind 48,21 Vol. C_2H_2 und 11,02 Vol. O. Nach γ enthalten die resultirenden 68,47 Vol. 5,29 Vol. eines durch Schwefelsäure absorbirbaren Gases. Nach β ist dasselbe Acetylen: die angew. 15,78 Vol. bestehen aus:

	Berechn.	Gefunden.	Berechn. O.
C_2H_2	1,10	1,23 (nach γ)	2,75
CO	5,30	5,45	2,65
H	9,10	9,10	4,55
			<hr/> 9,95
			Gefunden 9,91.

Das Gas δ enthält nur CO und H, und zwar in 34,31 Vol. 12,33 CO und 21,98 H.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 343

	Gefunden.	Berechnet.
CO ₂	12,38	12,33
Contraction	89,81-	89,14
Gabr. O	17,88	17,16

Um die Menge CO in dem ursprünglich nach der Verpuffung erhaltenen Gase zu berechnen, muss man den Werth 68,47 um die 5,29 Vol. des durch Schwefelsäure absorbirten Gases vermindern. Dann enthalten 63,18 Vol. 22,70 Vol. CO, entsprechend 11,35 Vol. O. Diese Menge stimmt mit dem ursprünglich angewandten Vol. 11,02 nahe überein.

Der Versuch hat demnach folgendes Ergebniss: Aller Sauerstoff hat dazu gedient, den Kohlenstoff eines gleichen Vol. C₂H₂ in CO überzuführen; ein Theil des C₂H₂, 10,97 p. C. ist unzersetzt geblieben, der Rest in seine Componenten gespalten.

Bei dem folgenden Versuch, welcher wesentlich dasselbe Resultat ergibt, war die Menge O eine grössere:

	b)	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
α)	Angew. Vol. C ₂ H ₂	58,7	21,7	0,6411	34,86
	Nach Zul. v. O	72,9	21,7	0,6545	44,20
	Nach Verpuffung	86,3	21,7	0,6680	53,40
	Dies Gas übergefüllt	91,7	21,7	0,6638	56,89
	Nach Abs. mit Schwefels.	86,4	22,0	0,6559	52,45

Analyse des übrigen Gases.

		Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
β)	Angew. Vol.	114,5	22,4	0,9377	85,74
	Nach Zul. von Luft	363,8	22,2	0,5879	197,80
	Nach Verpuffung	316,0	21,8	0,5898	157,97
	Nach Abs. d. CO ₂	292,4	21,9	0,5839	144,58

Nach α und β besteht das nach der ersten Verpuffung erhaltene Gas aus 3,63 Vol. C₂H₂ (= 10,43 p. C. des ursprünglichen C₂H₂) 18,70 Vol. CO und 31,07 Vol. H. Zur Bildung dieser Menge CO waren erforderlich 9,35 Vol. O, angewandt wurden 9,34 Vol.

Man kann sich nach den experimentell gewonnenen Daten den Verbrennungsvorgang etwa folgendermassen vorstellen: Sobald die Entzündlichkeitsgrenze überschritten ist, wird aller vorhandene Sauerstoff (d Vol.) gebraucht, um d Vol. C_2H_2 unter Abspaltung eines gleichen Vol. H zu CO zu oxydiren. Zu der durch Verbrennung des Kohlenstoffs entwickelten Wärme, welche für sich die Entzündung nicht bewirken würde, addirt sich die grössere, durch die Zerlegung des Acetylens gelieferte Wärmemenge. Diese Summe gibt den Anstoss, so dass der grösste Theil des übrigen C_2H_2 in seine Bestandtheile zerlegt wird; ein bestimmter Antheil (10—11 p. C.) entgeht der Zersetzung.

Bei der Annahme eines Anstosses, einer Auslösung von Kräften, welche im Acetylen selbst aufgespeichert liegen und bei seiner Zerlegung als Wärme zum Vorschein kommen, erklärt es sich, dass die Explosivität der Gemische, auch bei Anwendung geringer Mengen Sauerstoff, stets eine bedeutende ist. Erheben sich diese über ein gewisses Maass, so werden unfehlbar die Eudiometer zertrümmert. (Vergl. die Zusammensetzung der Gemenge S. 323.) Bei der Erklärung der ausserordentlichen mechanischen Wirkungen solcher Gemenge ist gewiss besonderer Werth auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, resp. der Zersetzung zu legen.

In der folgenden Tabelle habe ich übersichtlich die entzündlichen und die nicht entzündlichen Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff neben einander gestellt. Ferner habe ich in dieselbe Bestimmungen aufgenommen, welche ich zur Feststellung der Entzündlichkeit von einigen mit Knallgas gemischten Kohlenwasserstoffen ausgeführt habe.

Verbrennung von Gasen und Gasgemischen etc. 345

Vol. des brennbaren Gases.	Ange wandter O.	Menge des angew. O., wenn die des zur vollst. Verbr. nöthigen O = 1 gesetzt wird.	
1) { 1 Vol. CH ₄ ¹⁾	0,825	0,4125	nicht entzündlich.
" " "	0,876	0,4380	entzündlich.
2) { 1 Vol. C ₂ H ₆	0,968	0,2766	nicht entzündlich.
" " "	1,007	0,2877	entzündlich.
3) { ¹ / ₂ Vol. C ₂ H ₆ +	0,722	0,3610	nicht entzündlich.
¹ / ₂ Vol. H.			
{ ¹ / ₂ Vol. C ₂ H ₆ +	0,796	0,3980	entzündlich.
¹ / ₂ Vol. H.			
4) { 1 Vol. $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}$	1,058	0,3017	nicht entzündlich.
" " "	1,355	0,8870	entzündlich.
5) { 1 Vol. C ₂ H ₄	0,533	0,1777	nicht entzündlich.
" " "	0,637	0,2123	entzündlich.
6) { 1 Vol. C ₂ H ₂	0,184	0,0786	nicht entzündlich.
" " "	0,2286	0,0914	entzündlich.

Gemenge von Knallgas mit C₂H₆ resp. C₂H₄.

7) { 1 Vol. C ₂ H ₆ +	1,963	0,3596	nicht entzündlich.
3,926 Vol. H.			
{ 1 Vol. C ₂ H ₆ +	1,996	0,3082	entzündlich.
3,992 Vol. H.			
8) { 1 Vol. C ₂ H ₄ +	1,224	0,290	nicht entzündlich.
2,448 Vol. H.			
{ 1 Vol. C ₂ H ₄ +	1,397	0,318	entzündlich.
2,794 Vol. H.			

¹⁾ Will man die Werthe der 2. Columne für CH₄, sowie für das Gemenge gleicher Vol. C₂H₆ und H, mit den übrigen vergleichbar machen, so muss man von 2 Vol. derselben ausgehen; z. B. 2 Vol. CH₄ bedürfen 1,752 Vol. O, um entzündlich zu werden u. s. f.

Die in den Rubriken enthaltenen Zahlenwerthe sind ohne nähere Erklärung verständlich. In der 3. Columne ist der jedesmal angewandte Sauerstoff auf die zur vollständigen Verbrennung nöthige Menge = 1 bezogen. Diese Werthe sind besonders geeignet, die Verschiedenheiten der einzelnen Kohlenwasserstoffe zu veranschaulichen, und gestatten auch eine bessere Vergleichung der Versuche. Man erfährt durch die Zahlen, dass zur Ueberschreitung der Entzündlichkeitsgrenze je 1 Vol. CH_4 0,438, C_2H_6 0,2877, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 0,387, C_2H_4 0,2123, C_2H_2 0,0914 von dem Volumen des zur totalen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs braucht. Das Verhalten von CH_4 , C_2H_4 und C_2H_2 steht also mit den obigen Erörterungen über den Zusammenhang von Entzündlichkeit und Wärmeinhalt dieser Kohlenwasserstoffe in vollkommener Uebereinstimmung. Sind erst die Verbrennungswärmen von C_2H_6 und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ bestimmt, so wird sich zeigen, ob die oben angedeuteten Vermuthungen, welche sich auf die Entzündlichkeit beider Verbindungen stützen, richtig waren.

Eine Berechnung der Entzündungs- resp. Flammentemperaturen der drei zuerst genannten mit möglichst geringen Sauerstoffmengen verpufften Kohlenwasserstoffe ist wegen der complexen Natur der Vorgänge nicht möglich, wäre ja auch von untergeordneter Bedeutung, da die bei der Rechnung zu machenden theoretischen Voraussetzungen wegen der stattfindenden Dissociationen nicht zutreffend sind, indem in Folge derselben die berechneten Temperaturen niemals erreicht werden.

Die Versuche über die Entzündlichkeit der Knallgasgemische haben dadurch Interesse, dass sie erkennen lassen, wie geringe Mengen der betreffenden Kohlenwasserstoffe genügen, um die Verpuffung zu verhindern. Diese Thatsache tritt noch deutlicher hervor, wenn man diese Mengen auf 1 Vol. Knallgas reducirt:

Nicht entzündliche Gemenge.

1 Vol. Knallgas und 0,159 Vol. C_2H_6

1 " " " 0,272 " C_2H_4

Entzündliche Gemenge.

1 Vol. Knallgas und 0,167 Vol. C_2H_6
1 „ „ „ 0,239 „ C_2H_4

Bunsen¹⁾ hatte die Mengen Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, welche zu 1 Vol. Knallgas gesetzt werden müssen, bis die Gränze der Entzündlichkeit erreicht ist; er fand folgende Werthe:

Nicht entzündliche Gemenge.

1 Vol. Knallgas mit 2,89 Vol. CO_2
1 „ „ „ 3,93 „ H
1 „ „ „ 10,68 „ O.

Entzündliche Gemenge.

1 Vol. Knallgas mit 2,82 Vol. CO_2
1 „ „ „ 3,37 „ H
1 „ „ „ 9,35 „ O.

Die Verschiedenheiten zwischen Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff einerseits und jenen beiden Kohlenwasserstoffen (C_2H_6 und C_2H_4) andererseits sind ganz erheblich. So können 20 Vol. Wasserstoff zu Knallgas gesetzt werden, ohne dass das Gemenge seine Entzündlichkeit einbüsst, während 1 Vol. Aethylwasserstoff, einer gleichen Menge Knallgas beigemischt, im Stande ist, die Entzündlichkeit aufzuheben. Bunsen war durch theoretische Betrachtungen zu dem Satze geführt worden, „dass die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches je nach der substantziellen Natur der vorhandenen, nicht selbst an der chemischen Verbindung Theil nehmenden Gemengtheile veränderlich ist.“ Die oben aufgeführte Thatsache, dass sehr geringe Mengen Aethylwasserstoff oder Aethylen genügen, die Entzündung des mit ihnen gemengten Knallgases zu unterdrücken, kann mittelst der aus meinen Versuchen gewonnenen Vorstellung über die Vorgänge der unvollkommenen Verbrennung in bestimmterer Weise erklärt werden: der freie Wasserstoff des Knallgases kann sich mit dem zu seiner Verbrennung

¹⁾ Gasometr. Methoden. S. 260.

gerade genügenden Sauerstoff nicht verbinden, da dieser in erster Linie zur Ueberführung des Kohlenstoffs in Kohlenoxyd verwendet wird und so gewissermassen mit Beschlag belegt ist. Die bei diesem Vorgange sich entwickelnde Wärmemenge vermag das mit dem ursprünglich vorhandenen und dem bei der Verpuffung frei werdenden Wasserstoff stark verdünnte Gas nur dann auf die Entzündungstemperatur zu bringen, wenn die Knallgasmenge so weit vermehrt ist, dass ein Theil des Sauerstoffs zur Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds gelangen kann.

Die in der 3. Rubrik der Tabelle bei den Versuchen 7 und 8 enthaltenen Werthe lassen wiederum den Unterschied, welcher durch die thermischen Verschiedenheiten des Aethylwasserstoffs und des Aethylens bedingt ist, deutlich hervortreten.¹⁾

Schliesslich mögen die wesentlichsten Resultate, welche

¹⁾ Die aus den obigen Versuchsreihen gefolgerten Beziehungen zwischen der Entzündlichkeit und dem thermischen Verhalten der Kohlenwasserstoffe veranlassten mich, zwei bei der Verbrennung sich ähnlich verhaltende Gase in dieser Richtung zu vergleichen: Ich wählte Wasserstoff und Kohlenoxyd, von denen gleiche Volume zur Verbrennung der gleichen Sauerstoffmengen bedürfen und annähernd dieselben Wärmemengen entwickeln, nämlich 1 Molekül H = 68000 Cal., 1 Molekül CO = 66800 Cal. — Für Wasserstoff hatte Bunsen (s. oben S. 347) gefunden, dass 1 Vol. mit 0,0819 Vol. Sauerstoff noch entzündlich sei; wahrscheinlich liegt die Grenze etwas tiefer (etwa bei 0,080 Vol. O). Für Kohlenoxyd fand ich dieselbe ziemlich scharf: Die Entzündung erfolgte nach dem Durchschlagen einiger Funken, als 1 Vol. CO mit 0,0813 Vol. O gemengt war. Die Grenzen für H und CO liegen demnach sehr nahe zusammen; man wird durch diese Uebereinstimmung auch in diesem Falle zu dem Schluss gedrängt, dass die Entzündlichkeit und die bei der Verbrennung frei werdenden Wärmemengen in einem engen Connexe stehen. — Berechnet man für die beiden Gemische 1 Vol. H, resp. 1 Vol. CO mit 0,0819 und 0,0813 Vol. O die Flammentemperatur, so findet man die Werthe 2200°, resp. 2055°. Liegt die Grenze für Wasserstoff tiefer, so werden die beiden Temperaturgrade sich noch mehr nähern. Diese Verbrennungstemperaturen sind nach den von Bunsen in seinen „Gasometr. Meth.“ S. 250 ff entwickelten Grundsätzen berechnet worden.

aus den Versuchen des dritten Theils gewonnen wurden, kurz zusammengefasst werden.

Bei der Verpuffung von Aethylen und Acetylen mit Sauerstoffmengen, welche nicht hinreichen, sämmtlichen Kohlenstoff in Kohlenoxyd überzuführen, wird der gesammte Sauerstoff zur Bildung von Kohlenoxyd verwandt. Wenn unter diesen Umständen bei Anwendung von Aethylen sich Kohlenstoff abscheidet, so vereinigt sich ein mit der Abnahme des Sauerstoffs wachsender Antheil des im Entstehungszustand befindlichen Kohlenoxyds mit einem gleichen Volumen Aethylen zu Acrolein nach der Gleichung:



Unter ähnlichen Bedingungen besitzt das bei der Verbrennung von Acetylen sich bildende Kohlenoxyd nicht das Vermögen, sich mit ersterem in analoger Weise zu verbinden; alles Kohlenoxyd findet sich unverändert in dem Gase.

Für Aethylwasserstoff, Grubengas und Methyläther kann der Satz, dass zuerst aller Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs dient, nicht mit der nöthigen Schärfe bewiesen werden, da wegen der höher liegenden Entzündlichkeitsgrenzen die Verbrennung weiter fortgeschritten ist.

Die Entzündlichkeitsgrenzen der Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff sind abhängig von den Wärmeerscheinungen, welche bei der Zerlegung der ersteren in Kohlenstoff und Wasserstoff stattfinden, und zwar derart, dass die Grenze für diejenige Verbindung (d. i. Grubengas) am höchsten liegt, welche bei der Spaltung in ihre Componenten die grösste Wärmemenge bindet, für diejenige (Acetylen) am niedrigsten, deren Zerlegung unter der stärksten Wärmeentwicklung vor sich geht. Die Kohlenwasserstoffe, deren Entzündlichkeitsgrenzen zwischen den für Grubengas und Acetylen ermittelten liegen, müssen demnach bei der Spaltung in ihre Bestandtheile Wärme-

mengen entwickeln oder absorbiren, welche je nach der Entzündlichkeit zwischen den für jene beiden Kohlenwasserstoffe bestimmten Werthen liegen. Das Verhalten des Aethylens entspricht diesem Satze. Eine auch nur annähernde Berechnung der noch nicht ermittelten Zerlegungswärmen von Aethylwasserstoff und Methyläther aus deren Entzündlichkeitsgrenzen ist bisher nicht möglich.

Schlussbemerkungen.

Die Studien über die Entzündlichkeit, welche nach den im letzten Theile der Abhandlung enthaltenen Versuchen in einem engeren Zusammenhang mit den Affinitätserscheinungen steht, als man auf den ersten Blick vermuthet, weisen mit Nachdruck auf die den thermischen Verhältnissen beizulegende Bedeutung hin. Die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs im geschlossenen Rohre, welche mit der Ueberschreitung der Entzündlichkeitsgrenze beginnt und mit der zunehmenden Menge Sauerstoff eine Reihe verschiedener Stadien durchläuft, um endlich in der totalen Verbrennung einen unveränderlichen Endzustand zu erreichen, schliesst eine Menge interessanter Vorgänge in sich. — So einfach das Resultat der vollständigen Verbrennung ist, so mannigfaltig ist das der unvollkommenen. Nähert sich ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff der Entzündlichkeitsgrenze, so sind in der Regel die Vorgänge bei der Verbrennung am verwickeltesten. In diesem Falle äussert sich die starke Affinität des Kohlenstoffs zu Sauerstoff, welcher letztere zuerst ausschliesslich zur Bildung von Kohlenoxyd dient. Beginnt der Wasserstoff an der Verbrennung Theil zu nehmen, so macht sich, wie man aus der Zusammensetzung der resultirenden Gasgemenge erkennt, das Bestreben geltend, ein nach Molekülen geregeltes Gleichgewicht herzustellen.

Gleichwie unter einfacheren Bedingungen, bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenoxyd und Was-

verstoffgemischen die verbrennenden Gase sich nach Molekülen anordnen, so waltet dieselbe Gesetzmässigkeit auch bei dem complicirteren Vorgang der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Während bei dieser das Spiel der Affinitäten von Kohlen- und Wasserstoff im Ganzen wohl erkannt ist, jedoch klare Vorstellungen über das relative Maass derselben nicht gewonnen werden konnten, enthalten meine im ersten Theile zusammengestellten Versuche (über die unvollständige Verbrennung von CO- und H-Gemischen) bestimmtere Anhaltspunkte in jener Richtung. — Diese einfachsten Vorgänge werden vielleicht zuerst der Lösung des für die Verwandtschaftslehre höchsten Problems fähig sein, welches in der mechanischen Erklärung der Affinitätserscheinungen bestehen wird.

Gerade die Bedingungen, welche verändernd auf die Affinitäten des Wasserstoffs und Kohlenoxyds wirken, und die, wie anzunehmen ist, auf die verschieden starke Reibung der Gase zurückzuführen sind, weisen auf Ursachen hin, welche in den bewegten Molekülen gesucht werden müssen. Das eingehende Studium solcher modificirender Umstände wird die Erkenntniss von dem Wesen der chemischen Verwandtschaft sicher fördern.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im August 1874.

Notiz über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure;

von

W. Knop.

Die Beobachtungen, welche Kolbe über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure gemacht hat, haben nach einer mündlichen Mittheilung und Besprechung derselben mir Veranlassung gegeben, einige Versuche über die Wirkung dieser Säure auf die Vegetation anzustellen. Nach den Resultaten dieser Versuche zu urtheilen, hat die

Salicylsäure eine sehr bemerkbare Wirkung auf die vegetative Thätigkeit der Zelle, gehöre sie den chlorophyllgrünen Pflanzen höherer Ordnungen, oder den chlorophylllosen niederer Ordnungen an, so lange die Säure frei in der Flüssigkeit enthalten ist. Sie verliert diese Wirkung aber, sobald sie durch das Ammoniak, welches sich bei der später folgenden Zersetzung der Eiweisskörper bildet, zum grösseren Theil gesättigt worden ist.¹⁾

Eine erste Reihe von Versuchen habe ich mit zwei kräftigen Maispflanzen von 4 bis 5 Decimeter Höhe angestellt, welche in einer Lösung von 1 pro Mille Salzgehalt vom Samen an behufs anderweitiger Untersuchung gezogen und vor dem Versuch mit der Salicylsäure schon gut bewurzelt waren. Die Salzmischung ist dieselbe, welche ich seit einer Reihe von Jahren vorzugsweise zu Vegetationsversuchen benutze, und besteht aus 4 Gew.-Th. salpeters. Kalk, 1 Gew.-Th. Kalisalpeter, 1 Gew.-Th. saurem phosphors. Kali und 1 Gew.-Th. schwefelsaurer Talkerde, die beiden letzten Salze wasserfrei, also als $MgSO_4$ und KPO_3 in Rechnung gebracht. In 500 Cc. dieser Lösung werden dann noch 1—2 Centigr. frisch gefälltes phosphorsaures Eisenoxyd aufgeschlämmt.

Die beiden Maispflanzen wurden mit völlig gesunden Wurzeln in 500 Cc. jener Salzlösung eingesetzt, zu welcher noch 100 Cc. einer Salicylsäurelösung hinzugegossen waren, die 4 pro Mille Salicylsäure enthielt.

Eine dritte Maispflanze bekam dieselbe Salzlösung mit dem Zusatz von 0,05 Weinsäure, eine vierte mit dem Zusatz von 0,05 Citronensäure, eine fünfte mit dem Zusatz von 0,5 Cub.-Centim. einer syrupdicken Milchsäure.

In der Lösung der Salicylsäure sterben die Wurzeln ab. Die neuen Wurzeln, welche die Pflanze während der

¹⁾ Damit stimmt die unlängst gemachte Erfahrung überein, dass salicylsaures Natron, frischem Bier hinzugefügt, die Pilzbildung auf der Oberfläche des Bieres durchaus nicht verhindert, während viel geringere Mengen freier Salicylsäure das Bier klar und von Pilzdecken frei erhalten.

Versuchsdauer treibt, sieht man, sobald sie etwa bis 2 Zoll tief unter den Flüssigkeitsspiegel gedrungen, an den Spitzen sich dunkel färben und zusammenfallen, und unter dem Mikroskope findet man zu dieser Zeit die ovalen Zellen der Wurzelhauben, und auch noch tiefer hinein in dem Vegetationskegel, die Zellen des Urmeristems sehr deutlich afficirt, das Protoplasma von der Zellwand abgelöst und eingeschrumpft.

Während der Versuchsdauer verlängern sich übrigens die Blätter oben, und mit jedem neuen Blatte, das sich ausbreitet, erscheint gewöhnlich auch eine neue Generation eines Kreises von 5 bis 6 starken, konischen Hauptwurzeln. Die zweite Generation erleidet dasselbe Geschick wie die erste, die dritte aber hält gewöhnlich aus und die Pflanze lebt nun noch längere Zeit in der Lösung fort, doch ist ihr Wachsthum wesentlich gestört.

Bei beiden Maispflanzen, welche in diese concentrirtere Salicylsäurelösung gestellt waren, gingen die zahlreichen vorher entwickelten Haupt- und Nebenwurzeln nun in Fäulniss über, und von da an vermochte die Lösung der Salicylsäure auch nicht mehr die Schimmelbildung oben auf dem Spiegel zu unterdrücken, welche vielmehr nach drei Wochen in dem eignen Gefäss eine dünne, aber mit blossem Auge deutlich wahrnehmbare Schicht ausmachte.

Andere organische Säuren: Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure wirken, während die Pflanze eine durch Mineralsäuren schwach angesäuerte Lösung sehr gut verträgt, keineswegs besser. Auch in den Lösungen jener Säuren sterben sämtliche Maispflanzen binnen drei Wochen ab, dazu aber hatten sich die Spiegel der Nährstofflösungen in derselben Zeit ohne Ausnahme mit einem messerrückendicken Filz von Pilzmycelien bedeckt, den man von den Flüssigkeiten in Form einer Membran abheben konnte. Eine solche Wucherung von Pilzen beobachtet man auf Salicylsäurelösungen niemals.

Lässt man Samen vom Mais oder Buchweizen in Wasser quellen, das mit einem gleichen Volum einer gesättigten Salicylsäurelösung gemischt worden, so keimt von solchem

Samen nachher auf reinem Wasser kein einziger, auch dann nicht, wenn man dieselben nach dem Tränken mit der Salicylsäurelösung in Gartenerde steckt.

Bei 15 Stück Maissamen, welche in einer äusserst verdünnten Salicylsäurelösung (1 Theil Säure in 10000 Th. Wasser) vorher gequollen waren, beobachtete man, nachdem dieselben auf einer Flüssigkeit zum Keimen ausgelegt worden, welche durch Hinzumischen von 50 Cc. Gypslösung und 50 Cc. einer Salicylsäurelösung von 1 pro Mille Säuregehalt zu einem Liter Wasser erhalten worden, dass 14 Stück davon aufgingen. Auch von ebenso behandeltem Buchweizen, Weizen, Roggen, Hafer keimten viele Körner, von 50 Stück Erbsen dagegen, welche auf Wasser ausgelegt waren, das pro Liter auch nur einen Zusatz von 50 Cc. jener Salicylsäurelösung von 1 pro Mille Säuregehalt erhalten hatte, brachte keine einzige den Keim so weit fort, dass er die Samenhülle hätte durchbrechen können. In so sehr verdünntem Zustande wirkt die Salicylsäure immer noch deutlich deprimirend auf die Keimkraft.

Eine solche Depression der vegetativen Thätigkeit beobachtet man eben so leicht bei der Wirkung dieser äusserst verdünnten Salicylsäurelösung auf die Entwicklung der Pilzsporen. Im hohen Sommer kämpft man bei Vegetationsversuchen stets mit der Schwierigkeit, gekeimte Samen vorrätzig zu erhalten. Legt man die Samen auf mit reinem Wasser gefüllte und mit Gaze oder Netz überspannte Bechergläser, so keimen alle Samen bei 15 bis 20° Temperatur im Februar, März, April ohne alle Umstände, während es im Juni und Juli nicht möglich ist, mehr als einen verhältnissmässig kleinen Theil derselben zur Entwicklung zu bringen. Denn zu dieser Zeit ist die Energie, mit welcher die Pilze den keimenden Samen befallen, so mächtig, dass die meisten schnell in Fäulniss übergehen, die Netze werden von ihren Mycelien durchdrungen und mürbe, und oftmals überwuchert der Schimmel die ganze Fläche der Netze sammt Samen.

Wenn ich die Gaze oder Netze dagegen zuvor in einer gesättigten Salicylsäurelösung getränkt und darnach ein-

mal getrocknet hatte, und die Gefässe, die damit überspannt waren, statt mit reinem Wasser mit der äusserst verdünnten oben bezeichneten Salicylsäurelösung anfüllte, so gelang es auch im Juni und Juli mehrmals, alle Pilze von dem keimenden Samen abzuhalten, sobald ich die Flüssigkeit in den Gefässen jeden dritten Tag erneuerte. Auch wenn man dieselbe nicht erneuert, beobachtet man, dass bei Anwendung der Salicylsäure die Pilzvegetation auf den ausgelegten Samen sehr merklich schwieriger eintritt und fortkommt, als bei Anwendung von reinem Wasser. Nach längerer Zeit aber bildet sich so viel Ammoniak durch Verwesung des aus dem Samen in die Lösung ausgetretenen Eiweisses, dass die geringe Menge Salicylsäure damit gesättigt wird, und von da an hört ihre antiseptische Wirkung auf.

Zum Schluss will ich nochmals hervorheben, dass die Jahreszeit, in welcher diese Versuche angestellt wurden, für Keimungsversuche ungünstig ist. Ich will deshalb im nächsten Frühjahr noch weitere Versuche mit der Salicylsäure anstellen.

Ueber Nordamerikanische Tellur- und Wismuth- mineraleien; ¹⁾

von

F. A. Genth.

Seit der Veröffentlichung meiner Untersuchung über Amerikanische Tellurmineraleien (*American Journal of Science* [2] 45, 306—319), deren Resultate durch Herrn Geheimen Bergrath Dr. Burkart in Neuen Jahrbuch der Mineralogie von Leonhard und Geinitz 1873, 476—495 mitgetheilt wurden, sind so viele interessante und wichtige

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der American Philosophical Society August 21. 1874, und für's Journal für praktische Chemie bearbeitet vom Verfasser.

Entdeckungen gemacht worden, dass es der Mühe werth schien, die neuen Vorkommnisse einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Dr. Burkart erwähnt in obigem Artikel bereits den wichtigsten der neueren Fundorte die Red Cloud Grube bei Goldhill in Boulder County, Colorado, von dem A. Eilers im October 1872 die erste Notiz galt. — Vor Kurzem gab Prof. B. Silliman (American Journ. of Science [3] S. 25—33) eine genaue Beschreibung einiger dort aufgefundener Mineralien, nebst einer sehr interessanten Mittheilung über die geologischen Verhältnisse, unter denen der Gang auftritt.

Durch die Freigebigkeit meines Freundes, des Herrn J. F. L. Schirmer, Direktor der Vereinigten Staaten Münze zu Denver, Colorado, erhielt ich eine beträchtliche Quantität ausgezeichnet reinen Materials zur Untersuchung, darunter einige von Prof. Silliman nicht beobachtete Arten und Varietäten.

Eine andere Localität, wo ich vor etwa zwei Jahren Tellurmineralien auffand, ist die Briggs oder King's Mountain Grube, mitunter auch Gaston Grube genannt, in Gaston County N. C.; ein dritter höchst interessanter Fundort ist zu Highland, Montana.

Folgendes sind die Resultate meiner Beobachtungen und Untersuchungen:

1. Gediegen Tellur.

Prof. Silliman hat das Vorkommen auf der Red Cloud Grube bereits vollständig beschrieben.

Ich habe es an einigen handstücken beobachtet, in kleinen sehr undeutlichen Krystallen mit abgerundeten Kanten, ausserdem in einem ausgezeichneten Spaltungstück, welches eine Platte von $\frac{5}{8}$ Zoll in Länge und beinahe $\frac{1}{2}$ Zoll Breite zeigt, und aus welchem ich eine hexagonale Spaltungssäule von nahezu $\frac{5}{10}$ Zoll Länge und $\frac{1}{4}$ Zoll Dicke erhalten habe. Gewöhnlich fein eingesprengt in Quarz.

Spaltbarkeit vollkommen; Zinnweiss in's Graue. In Gesellschaft von Sylvanit, Altsit und Pyrit.

2. Tetradymit.

Die schwefelhaltige Varietät dieses Minerals ist in geringer Menge an einigen neuen Localitäten aufgefunden worden gewöhnlich in Begleitung mit Gold in kleinen bleigrauen Schüppchen in Quarz, unter andern in Spaulding County Georgia, im York District, Südearolina, im Quarz der Placer's von Burke und Mc. Dowell Counties. N. C. und auf der Montgomery Grube in Hassayampa District, Arizona.

Das interessanteste Vorkommen findet sich auf der „Uncle Sam's Grube im Highland District, Montana.

Hier tritt er in ziemlich beträchtlichen Massen in Begleitung von Gold und Quarz auf, ausserdem aber auch im Dolomit. Theilweise zu Montanit oxydirt; der letztere ist jedoch zu sehr mit Eisenoxyd, Malachit u. dgl. verunreinigt, um brauchbares Material zur Analyse liefern zu können. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zeigt sich starke Chlorentwicklung von der Reduction der vorhandenen Säure zu telluriger Säure.¹⁾

Der Tetradymit tritt sowohl grossblättrig, mit bis zu $\frac{3}{4}$ Zoll breiten Blättern, auf, als auch schuppig-körnig. Seine Farbe ist zwischen bleigrau und eisenschwarz und häufig bunt angelaufen. Das Gold erscheint häufig zwischen den Blättern des Tetradymits eingelagert und zeigt die Streifung desselben, ohne Zweifel durch denselben aus einer Goldlösung galvanisch gefällt, wie ich dies früher von den Goldpseudomorphosen nach Tetradymit von der Witchall Grube in Spotsylvania County, Va. mittheilte. (Am. Journ. Science [2] 28, 254.

¹⁾ In Dr. Burkart's oben angeführter Abhandlung sind einige störende Druckfehler -- so liess Seite 491 Zeile 5 von unten „Tellurige Säure“ statt „Tellursäure“, Seite 492 Zeile 15 liess: „Tellursäure“ statt „Tellurige Säure“, und Seite 487 Zeile 12 von unten liess: „hexaëdrische“ statt „hexagonale“.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass der Tetradymit von der Uncle Sam's Grube Schwefel enthält, während der aus den Goldwäschereien von Highland, welchen mir Herr J. L. Kleinschmidt mittheilte, frei davon ist (American Journ. of Science [2] 45, 316).

Mein Freund Herr P. Knabe macht mir darüber folgende sehr interessante Mittheilungen, die ich seinem Briefe aus Highland Montana vom 26. December 1870 entnehme. Er sagt:

„Den Tetradymit, welchen ich Ihnen schickte, entdeckte ich auf der Grube „Uncle Sam“ im Highland District Vor zwei Jahren untersuchte ich ein Stückchen Tetradymit von Highland Gulch, welches sich als die schwefelhaltige Varietät erwies. Ich war deshalb überrascht, in Ihrer mir gütigst gesandten Schrift zu finden, dass der von Ihnen analysirte Tetradymit von Highland Gulch die schwefelfreie Varietät war. Nachdem ich nochmals verschiedene Stückchen des genannten Minerals von Highland untersucht hatte, fand ich, dass in der That die beiden Varietäten im Highland Gulch zusammen vorkommen. Dies war mir interessant, da auch zwei verschiedene Goldsorten hier vorkommen, und deshalb mit mehr Gewissheit anzunehmen war, dass das Gold des Gulches aus zwei verschiedenen Formationen stamme. — Das feinste Gold des Gulches kommt unbestreitbar aus dem zwischen Dolomit und Granit auftretenden Granate. — Zunächst untersuchte ich die verschiedenen Schürflöcher im Dolomit und fand auch wirklich in dieser Formation am Kopfe des Gulches im Uncle Sam das Ihnen mitgetheilte Mineral. Im Granat, welcher den Gulch auf seiner linken Seite begleitet, fand ich noch keinen Tetradymit, wohl aber im Gulch ein Stückchen Granat, welches Gold und schwefelfreies Tetradymit enthielt. In all den Proben des schwefelhaltigen Tetradymits aus dem Gulche, welche ich untersuchte, fand ich, wie in dem von Uncle Sam, eine Spur von Selen.“

Meine Analysen des Tetradymits der Uncle Sam Grube ergaben folgende Resultate:

	Breitblättrig.	Kleinere Schuppen aus dem Dolomit.
Spec. Gew.	7,332	7,542
Quarz	0,05	0,58
Gold	0,21	—
Wismuth	60,49	59,24
Kupfer	Spur	0,47
Eisen	0,09	—
Tellur (Differenz)	34,90	34,41
Selen	Spur	0,14
Schwefel	4,26	5,16
	100,00	100,00

Auf der Red Cloud Grube scheint der Tetradymit eins der seltensten Tellurmineralien zu sein. Die erste Andeutung seiner Existenz fand ich in einer geringen Quantität Wismuth bei der Analyse eines Petzits. Endlich fand ich auch einige Stückchen, welche in Begleitung von Pyrit und güldischem Hessit einige sehr kleine eisengraue, theilweise blau angelaufene eisengraue Schüppchen enthielten, die sich bei der Untersuchung als die schwefelhaltige Varietät des Tetradymits erwiesen.

3. Altait.

Von diesem seltenen Mineral habe ich wieder zwei neue Localitäten zu erwähnen, die Red Cloud Grube in Colorado und die King's Mountain Grube in Gaston County N. C. — Am letzteren Fundort tritt er in feinkörnigem Quarz auf in Begleitung von Gold, Bleiglanz, Kupferkies, Antimonfahlerz, Pyrit und einem grünlichen glimmerartigen, dem Fuchsit ähnlichen Mineral, sehr selten mit Nagyagit.

Er kommt nur in sehr geringer Menge vor, und ist so sehr mit den ihn begleitenden Mineralien gemengt, dass ich keine zu einer quantitativen Analyse hinreichende Menge auslesen konnte.

Er lässt sich jedoch leicht durch seine zinnweisse Farbe mit dem grünlich gelben Stich und seinem starken Metallglanz erkennen. Er kommt sowohl feinkörnig vor, wie auch in kleinen Partien mit deutlich cubischer Spalt-

barkeit. Ein höchst interessantes, jedoch sehr kleines Stück ist eine cubische Spaltungsmasse, welche zum Theil aus Altait, zum Theil aus Bleiglanz besteht ohne Unterbrechung der Spaltungsfläche; beide Mineralien lassen sich leicht durch die Verschiedenheit ihrer Farbe unterscheiden.

Der Altait der Red Cloud Grube, Colorado, findet sich in grösseren Quantitäten, in der Regel aber gemengt mit anderen Mineralien, namentlich mit gediegen Tellur, Sylvanit, Pyrit, Siderit und Quarz.

Er findet sich manchmal in undeutlichen kleinen Würfeln, die gewöhnlich einen dünnen Ueberzug von Bleiglanz haben; selten in grösseren Spaltungsmassen. Ich besitze einen Spaltungswürfel von $\frac{5}{8}$ Zoll Grösse und sehr deutlicher Spaltbarkeit; einige seiner Flächen haben einen sehr dünnen Ueberzug von Bleiglanz. Am häufigsten ist die grobkörnige Varietät, welche mitunter undeutliche cubische Spaltbarkeit zeigt und einen Bruch, der sich zum Muscheligen hinneigt; häufig gelblich angeläutet.

Die Analyse eines Theils des oben erwähnten Spaltungswürfels gab folgende Resultate:

Spec. Gew.	8,060	
Quarz	0,19	0,32
Gold	0,19	0,16
Silber	0,62	0,79
Kupfer	0,06	0,06
Blei	60,22	60,53
Zink	0,15	0,04
Eisen	0,48	0,33
Tellur	37,99	37,51
	<hr/> 99,90	<hr/> 99,74

4. Hessit. — Guldischer Hessit. — Petzit.

Verschiedene Varietäten von Tellursilber mit wechselnden Mengen von Gold bilden die hauptsächlichsten Mineralien, welche den Erzen der Red Cloud Grube ihren Worth verleihen. Ich glaube der Erste gewesen zu sein, dem vor einigen Jahren die eben entdeckten Erze durch Herrn Schirmer zur Bestimmung übersandt wurden, und

diese bestanden hauptsächlich aus dem sehr goldreichen Petzit. Prof. Silliman (l. c.) erwähnt nur eine Varietät, welche 7,131 Gold und 51,061 Silber enthielt. Er hatte augenscheinlich nur diese und glaubt deshalb, sie sei das einzige derartige Mineral, und meine Bestimmung des Petzits unrichtig, — wogegen meine Analysen darthun, dass auf der Red Cloud Grube viele Varietäten vorkommen, vom fast reinen goldfreien Hessit bis zum sehr goldreichen Petzit, ähnlich dem von der Stanislaus und Golden Rule Grube in Californien. —

a. Hessit.

Der reine Hessit scheint sehr selten zu sein. Ich habe nur ein kleines Stück erhalten, welches wegen seiner dunkleren Farbe von Herrn Schirmer als „schwarzes Tellur“ unterschieden wurde.

Es ist von dunkel eisengrauer in's Schwarze sich neigender Farbe; körnig, unebenem Bruch, einem dunkel bleigrauen Pulver; weich. Spec. Gew. = 8,178. —

Er enthält Hohlräume, welche mit kleinen Kryställchen von Baryt und Pyrit überzogen sind. —

Die Analyse gab folgende Resultate:

Gold	0,22	0,20
Silber	59,91	60,18
Kupfer	0,17	0,16
Blei	0,45	0,18
Zink	Spur	Spur
Eisen	1,35	1,20
Tellur	37,86	durch Diff. 38,07
	<u>99,96</u>	<u>100,00</u>

In allen übrigen Varietäten sind die Unterschiede in den äusseren Eigenschaften sehr gering. Anscheinend ohne krystallinische Struktur, muscheligen Bruch und stahlgrauer zum Eisenschwarz sich neigender Farbe, die durch Anlaufen dunkler wird und sich mitunter in's Purpurfarbige neigt. Die silberreicheren sind dunkler, die goldreicheren heller und spröder.

b. Guldische Hessite.

	a. Spec. Gew. = 8,789		β. Sp. G. = 8,897
Quarz	0,18	0,18	0,70
Gold	3,81	3,34	13,09
Silber	59,68	59,83	50,56
Kupfer	0,05	0,06	0,07
Blei	—	—	0,17
Zink	—	—	0,15
Eisen	0,15	0,21	0,36
Tellur	37,80	36,74	34,91
	<u>100,97</u>	<u>100,31</u>	<u>100,01</u>

c. Petzitz.

	a. Spec. Gr. = 9,010		β. Sp. G. = 9,020
Quarz	0,62		0,05
Gold	24,10		24,69
Silber	40,73		40,80
Kupfer	Spur		Spur
Wismuth	0,41		—
Blei	0,26		—
Zink	0,05		0,21
Eisen	0,78		1,28
Tellur	33,49	durch Diff.	32,97
	<u>100,44</u>		<u>100,00</u>

Die obigen Analysen, denen ich zur Vergleichung die des Petzits von Nagy-Ag und die von Silliman hinzufüge, geben folgende Atomverhältnisse zwischen Gold, Silber und Tellur:

$$b\alpha = 1 : 32,7 : 34,3$$

$$\text{Silliman} = 1 : 14$$

$$b\beta = 1 : 7 : 8,2$$

$$\text{Nagy-Ag} = 1 : 4,7 : 5,9$$

$$c = 1 : 3,1 : 4,2$$

woraus hervorgeht, dass sich in diesen Mineralien Gold und Silber in unbestimmten Verhältnissen vertreten, verbunden mit einem Atom Tellur. In den Analysen findet sich ein kleiner Ueberschuss des letzteren, welches wahrscheinlich mit den anderen Metallen verbunden ist.

5. Sylvanit.

Die Red Cloud Mine ist der erste authentische Fundort dieses Minerals in den Vereinigten Staaten. Es wurde von Prof. Silliman beobachtet, doch war die Quantität in seinem Besitz zu gering zu weiteren Untersuchungen.

Ich besitze ihn in zwei Varietäten — massiv, mit sehr vollkommener Spaltbarkeit in einer Richtung, wodurch er eine blättrige Struktur zeigt, ausserdem auch, ähnlich dem eigentlichen Schrifterz, in krystallinischen Aggregaten über einen Zoll in Länge und $\frac{1}{32}$ Zoll Dicke, Quarz durchdringend. Seine Farbe ist silberweiss mit einem Stich in's Graue; mit starkem Metallglanz. Spec. Gew. = 7,943.

In Begleitung von Pyrit in Quarz. Der Pyrit durchdringt die Masse in kleinen Kryställchen in solcher Quantität, dass es mir unmöglich war, ganz reines Material zur Analyse zu verwenden. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

	α	β	γ
Quarz	0,32	0,86	0,59
Gold	24,83	23,06	25,67
Silber	13,05	11,52	11,92
Kupfer	0,23	0,57	0,21
Blei	—	—	0,46
Zink	0,45	0,11	0,06
Eisen	3,28	4,84	1,17
Tellur	56,31	54,60 durch Diff.	58,87
Selen	Spur	Spur	Spur
Schwefel	1,82 durch Diff.	4,44	1,05
	100,29	100,00	100,00

Die Atomverhältnisse zwischen Gold, Silber und Tellur und Gold und Silber zusammen, und Tellur sind wie folgt:

$$\begin{aligned} \alpha \text{ Au} : \text{Ag} : \text{Te} &= 1 : 0,96 : 6,98 \quad \text{---} \quad (\text{Au Ag}) : \text{Te} = 1 : 3,6 \\ \beta \text{ „} : \text{„} : \text{„} &= 1 : 0,91 : 7,29 \quad \text{---} \quad \text{„} : \text{„} = 1 : 3,8 \\ \gamma \text{ „} : \text{„} : \text{„} &= 1 : 0,84 : 6,45 \quad \text{---} \quad \text{„} : \text{„} = 1 : 3,5 \end{aligned}$$

6. Calaverit.

Unter den von Herrn Schirmer mitgetheilten Mineralien der Red Cloud Grube habe ich ein kleines Stück dieses seltenen Minerals beobachtet.

Es stimmt vollkommen mit der früher (l. c.) davon gegebenen Beschreibung überein.

In Begleitung von Sylanit und Quarz.

Er enthält eine etwas geringere Menge Silber als der von der Stanislaus Grube in Californien.

Der Seltenheit des Materials wegen konnte ich zur Analyse nur 0,1654 Grs. verwenden, wovon 0,0050 Grs. Quarz abgezogen wurden.

Dr. G. A. König reducirte 0,0332 Grs. vor'm Löthrohre und erhielt 42,32 p. C. Gold und Silber, welche ich dann mit den unten gegebenen Resultaten trennte. Die Analyse gab:

Gold	40,59	39,76	}	= 42,32
Silber	2,24	2,56		
Tellur	57,67	durch Diff. 57,68		
Kupfer u. Eisen	Spuren	—		
	100,50	100,00		

Ich hoffte, dass die Untersuchung der oxydirten Erze aus den oberen Teufen der Red Cloud Grube interessante Thatsachen liefern würden, fand aber kaum etwas anderes als gediegen Gold in dünnen Blättchen in dem theilweise zersetzten Petzit und sehr geringe Mengen von Chlorsilber. Ausserdem findet sich in sehr geringer Menge wahrscheinlich tellursaures Silber, denn, wenn die oxydirten Mineralien mit Ammoniumhydroxyd behandelt werden, so enthält das Filtrat, nachdem es längere Zeit gekocht und mit Salpetersäure angesäuert wurde, nach Abscheidung des Silberchlorids — sowohl Silber als Tellur. Unter den oxydirten Stücken war auch eins, welches einen gelblichen Ueberzug zeigte, wahrscheinlich Montanit, die Quantität war aber nur hinreichend, Wismuth und Tellur nachzuweisen.

7. Tellursaures Kupfer und Blei, ein neues Mineral.

Dieses neue Mineral wurde von Herrn P. Knabe auf der Iron Rod Grube im Silver Star District, Montana, entdeckt. Er sandte mir eine kleine Quantität zu ge-

nauerer Untersuchung. Leider wurde das in einem Röhren enthaltene Muster verloren oder verlegt.

Es bestand aus einem zeisiggrünen Pulver.

Ich theile darüber mit, was Herr Knabe in seinem Brief, datirt Highland März 26. 1871 schreibt:

„Einliegend erhalten Sie ein Mineral von der Grube Iron Rod im Silver Star District, welches, wie ich hoffe, Ihnen interessant sein wird. Anscheinend dieselbe Substanz tritt im Silver Star District in sämtlichen Gängen auf, welche in den krystallinischen Schiefen aufsetzen. Die Gänge, welche so charakterisirt sind, sind leicht als umgewandelte Talkschiefer zu erkennen. Saalbänder begrenzen dieselben am Hangenden sowohl als am Liegenden.

Die Substanz von Iron Rod habe ich, um die kleine Quantität nicht noch zu verringern, nicht untersucht, wohl aber das gleichaussehende Mineral von dem Gange Green Campell im Silver Star District, welches aus Bleioxyd, Kupferoxyd und Tellursäure besteht. Ich werde versuchen, die fragliche Substanz von verschiedenen Gruben zu erlangen, um zu ermitteln, ob dieselbe eine constante Zusammensetzung hat oder nur ein Gemenge ist. — Das Mineral habe ich bis jetzt nur als Anflug oder Ueberzug angetroffen; in dem Green Campell Gange tritt es vorzugsweise am Saalbände des Liegenden auf, während es auf Iron Rod besonders in den Klüften des Gesteins erscheint.“

In dem nämlichen Brief erwähnt Herr Knabe eine interessante Beobachtung, die hier eine Stelle finden mag, nämlich das Vorkommen eines im Dolomit auftretenden Ganges von Graphit auf dem Harvey Gange im Silver Star District, der 2,1 p. C. Silber enthält.

Dies war der letzte von Herrn Knabe erhaltene Brief, in ihm schreibt er, dass er Ende Mai 1871 in die Wildniss gehen werde, etwa 40 Meilen westlich von Highland, um zu schürfen. Ob er je von dort zurückgekehrt, habe ich nie erfahren.

8. Wismuthglanz.

Dr. Burkart bemerkt in einem Nachtrag zu seinem Artikel über die Amerikanischen Tellurminerale (Leonhard und Geinitz Neues Jahrbuch etc. 1874, 9), dass auf der Las Aminas Grube am Sugarloaf Mountain in Colorado Wismutherze aufgefunden worden seien, die entweder aus gediegenem Wismuth, oder Verbindungen von Wismuth mit Schwefel und Tellur beständen. Die wenigen mir dorthier zu Gesicht gekommenen Stücke bestanden aus dicken, säulenförmigen Aggregaten stark gestreifter Krystalle, die bereits zum grossen Theil zu kohlenstoffsaurem Wismuth (Bismutit) umgewandelt waren. — Das noch unzersetzte Mineral enthielt eine geringe Menge Silber, aber keine Spur Tellur.

9. Schirmerit, ein neues Mineral.

Derb, feinkörnig; Spaltbarkeit nicht bemerkbar; Bruch uneben; weich, spröde; Spec. Gew. = 6,737; bleigrau in's Eisenschwarze. Metallglanz. V. d. L. sehr leicht schmelzbar und die Reaktionen von Wismuth, Blei, Silber und Schwefel gebend. —

Die Analyse gab nach Abzug von 1,00 % Quarz in I, und 1,07 % Quarz in II:

	I.	II.
Silber	22,82	24,75
Blei	12,69	12,76
Wismuth	46,91	durch Differ. = 47,27
Zink	0,08	0,13
Eisen	0,03	0,07
Schwefel	14,41	15,02
	<hr/> 96,94	<hr/> 100,00

Die Atomverhältnisse zwischen Blei, Silber, Wismuth und Schwefel sind nahezu wie: 1 : 4 : 4 : 9, entsprechend der Formel: $PbS, 2Ag_2S, 2Bi_2S_3$, wonach die Zusammensetzung:

Silber	24,45
Blei	11,71
Wismuth	47,54
Schwefel	16,80
	<u>100,00</u>

Hiernach steht der Schirmerit dem von mir beschriebenen Cösalit nahe, mit dem er auch grosse Aehnlichkeit hat. —

In Quarz eingesprengt auf der Treasury Grube im Geneva District, Park County, Colorado.

Benannt nach Herrn Director Schirmer zu Denver, Colorado.

Nachschrift!

Wenige Tage, nachdem ich in der Philosophical Society obige Untersuchungen mitgetheilt hatte, erschien am 29. August 1874 im Engineering and Mining Journal — New-York — ein Artikel: On Tellurium Ores of Colorado — By Fred. M. Endlich, welcher mehrere Angaben enthält, die nicht mit meinen Beobachtungen übereinstimmen. Augenscheinlich hatte Dr. Endlich nur eine ungenügende Quantität reinen Materials, und seine neuen Mineralien sind daher nur auf eine theilweise Untersuchung von Gemengen basirt. Sein Schirmerit ist nichts anders als Petzit, durch Pyrit verunreinigt oder vielleicht auch durch Tellureisen, ein Mineral, welches bis jetzt noch nicht in reinem Zustand beobachtet worden ist, dessen Existenz jedoch dadurch wahrscheinlich gemacht wird, dass der goldfreie Hessit sowohl, wie auch der güldische, veränderliche Quantitäten von Eisen enthält — nach meinen Analysen von 0,15 bis 1,35 % — ohne dass Schwefel darin nachweisbar gewesen wäre.

Hätte Dr. Endlich einer wirklich guten Species den Namen Schirmerit beigelegt, so würde ich meinem neuen Silber-Blei-Wismuthsulfid einen anderen gegeben haben, — da aber ein solches Gemenge nicht zu einem neuen Namen berechtigt ist, so werde ich den Namen Schirmerit für mein neues Mineral beibehalten.

368 Stein: Zur Spektralanalyse gefärbter Flüssigkeiten,

Von gleichem Werth ist seine zweite neue Species, Henryit, die aus einem mit Pyrit verunreinigten Altait besteht. Da mir durch Herrn Director Schirmer das reinste und beste Material von allen auf der Red Cloud Grube vorgekommenen Mineralien zu dieser Untersuchung mitgetheilt worden ist, so trage ich kein Bedenken zu erklären, dass die beiden von Dr. Endlich beschriebenen neuen Mineralien keine Existenz haben. --

Universität von Pennsylvanien.

Philadelphia, 14. September 1874.

Zur Spektralanalyse gefärbter Flüssigkeiten, Gläser und Dämpfe;

(Zweiter Theil)

von

W. Stein.

Im ersten Theile dieser Abhandlung (dies. Journ. [2] 9, 383) habe ich mitgetheilt, dass man die sogenannten Absorptionsspektren mit allen Eigenthümlichkeiten hervorrufen kann, wenn man das farbige Mittel, anstatt vor den Spalt, zwischen das Prisma und das Beobachtungsrohr, oder zwischen das Auge und das Okular des Spektroskops bringt, oder endlich durch das Mittel nach einem, auf einen Schirm projectirten Spektrum sieht. Zum Theil ist dies auch von Anderen schon beobachtet, jedenfalls aber nicht seiner wahren Bedeutung nach gewürdigt worden, denn es geht aus Allem, was darüber veröffentlicht worden ist, hervor, dass man diese Spektren in die gleiche Classe mit den Spektren glühender Dämpfe stellt, oder als nächstverwandt mit denselben ansieht. Mit diesen haben sie jedoch Nichts weiter gemein, als dass man zu ihrer Hervorbringung das Spektroskop benutzt. Ein Linienspektrum entsteht dadurch, dass das farbige Licht eines glühenden Dampfes oder

Gases bei seinem Durchgange durch das Prisma gebrochen, resp. in seine Bestandtheile zerlegt wird. Der Mitwirkung weissen Lichtes und eines gewöhnlichen Farbenspektrums bedarf es dazu nicht. Dagegen ist die Brechung unerlässliche Bedingung, denn es entsteht nicht, wenn man die farbige Lichtquelle zwischen das Prisma und Beobachtungsrohr bringt. In diesem Falle erhält man vielmehr ein Spektrum von der Art der Absorptionsspektren und es ist dies in zweifelhaften Fällen (z. B. bei den unten genannten Dämpfen) das sicherste Mittel, um sich zu überzeugen, ob man es mit einem Linien- oder Absorptionsspektrum zu thun hat. Sie erfolgt dagegen in allen Fällen nach den bekannten Gesetzen der Brechung. Eine Abweichung hiervon ist bis jetzt noch nie beobachtet worden. Das Auftreten der Linien von gleichnamigem Lichte aus verschiedenen Quellen an verschiedenen Stellen des bez. Farbenbezirkes bestätigt nur, was aus anderen Beobachtungen schon bekannt ist, dass es nämlich gleichnamiges farbiges Licht von verschiedener Brechbarkeit giebt. Ganz anders verhält sich das Licht farbiger Flüssigkeiten, farbiger Krystalle und Gläser; und, wie ich im Verlaufe meiner Arbeit gefunden habe, der Dämpfe von Brom, Jod und Untersalpetersäure.¹⁾ Dieses geht für sich allein nicht durch das Prisma.

Dass es zur Hervorbringung eines Absorptionsspektrums dieser Brechung auch gar nicht bedarf, ist schon durch die verschiedene Art der Entstehung eines solchen hinreichend bewiesen. Ebenso steht fest, dass dazu weisses Licht nothwendig ist, durch dessen Brechung ein Farbenspektrum entsteht, welches letztere indessen nur Mittel zum Zwecke ist, wie später nachgewiesen werden soll. Dessenungeachtet könnte man, wenn das farbige Mittel

¹⁾ Hieraus, sowie aus den von Prof. Miller (Pogg. Ann. 69, 404 ff.) veröffentlichten Beobachtungen glaube ich schliessen zu dürfen, dass alle Absorptionerscheinungen, zu welchen gefärbte Gase und Dämpfe Veranlassung geben, deren Temperatur unter Glühhitze ist, hierher zu rechnen sind.

370 Stein: Zur Spektralanalyse gefärbter Flüssigkeiten.

zwischen der Lichtquelle und dem Spalte des Spektroskops steht, vielleicht zweifelhaft sein, ob nicht durch das weisse Licht der Durchgang des farbigen durch das Prisma vermittelt werde. Um in diesem Falle jeden Zweifel zu heben, braucht man sich nur vorzustellen, wie das Spektrum beschaffen sein müsste. Ginge nämlich das farbige Licht in Gemeinschaft mit dem weissen Lichte durch das Prisma, so würde es, wie dieses, dem Brechungsgesetze unterliegen, und seine Strahlen würden sich mit den gleichnamigen des weissen Lichtes vereinigen. Besässen sie nun dieselben verschiedenen Grade der Brechbarkeit, wie jene, so würden sie nur die Farbendichtheit des betreffenden Bezirkes etwas vermehren. Beständen sie dagegen aus Strahlen von nur einer bestimmten Brechbarkeit, so würden sie zur Entstehung von Streifen Veranlassung geben, welche sich in Folge ihrer grösseren Dichtheit von dem übrigen Lichte des Farbenbezirkes abheben würden. Zu einer Lichtabsorption läge keine gegründete Veranlassung vor. Da nur die letztere beobachtet wird, so kann eine Brechung des farbigen Lichtes nicht stattfinden, und daraus folgt, dass es auch durch das Prisma nicht hindurchgeht. Wenn wir aber das farbige Licht glühender Dämpfe und Gase mit dem Lichte farbiger Flüssigkeiten u. s. w. vergleichen, so können wir eine wesentliche Verschiedenheit nur in ihrer verschiedenen Temperatur finden und dürfen demgemäss wohl den allgemeinen Schluss daraus ziehen, dass nur Farbenstrahlen von höherer Temperatur die Fähigkeit besitzen, das Prisma zu durchdringen. Wäre es nicht so, so würde die Thatsache unbegreiflich bleiben, dass es in der Erscheinung eines Absorptionspektrums gar keinen Unterschied macht, ob das farbige Mittel vor dem Spalte des Spektroskops, oder vor dem Auge des Beobachters sich befindet. Der angeführte Satz ist übrigens nicht bloss für die hier zu besprechenden Erscheinungen wichtig, er wird auch, wie ich nicht zweifle, auf die Beurtheilung von manchen Absorptionslinien Anwendung finden können, die man jetzt auch für umgekehrte Lichtlinien hält. Er sagt indessen nur, was bei der Ent-

stehung der Absorptionsspektra nicht geschieht. Ueber den wirklichen Vorgang und die Ursache der Lichtabsorption lernen wir daraus nichts. Der Vorgang ist indessen ein sehr einfacher und keineswegs auf den Fall der Absorptionsspektra beschränkt, denn, wenn wir durch ein farbiges Mittel nach einem Farbenspektrum sehen, so thun wir im Wesentlichen dasselbe, als wenn wir durch ein gefärbtes Glas eine Landschaft oder überhaupt verschiedenartig gefärbte Gegenstände betrachten. Die Ursache der Lichtabsorption wird in diesem Falle durch einen physikalischen Lehrsatz erklärt, wonach jedes farbige Mittel nur die mit seiner eigenen Farbe gleichnamigen Strahlen durch sich hindurchgehen lässt. Dieser Lehrsatz gründet sich auf die Voraussetzung, dass farbige Körper deshalb gefärbt erscheinen, weil sie das weisse Licht zerlegen und die zu ihrer Farbe complementären Strahlen absorbiren. Er ist jedoch zu allgemein gehalten, um in allen Fällen zutreffend zu sein, denn er trägt dem quantitativen Momente keine Rechnung. Die Fähigkeit, das weisse Licht zu zerlegen, ist nämlich unzweifelhaft proportional der körperlichen Masse, d. h. der Anzahl materieller Atome, welche von den weissen Lichtwellen getroffen werden. 1000 Atome zerlegen daher beispielsweise noch einmal so viel weisses Licht als 500 Atome. Wenn daher auf 500 Atome ebensoviel weisses Licht einzuwirken Gelegenheit hat, wie auf 1000 Atome, so bleibt die Hälfte desselben unzerlegt und geht als weisses Licht durch das Mittel, die Farbe desselben verdünnend. Dieser Fall tritt also ein, wenn eine farbige Lösung, ohne dass ihr Volumen sich ändert, um die Hälfte verdünnt wird, oder wenn auf sie, bei unveränderter Concentration, eine Lichtquelle von doppelter Stärke einwirkt. Die Fähigkeit eines farbigen Mittels, andersfarbiges Licht zu absorbiren, muss selbstverständlich demselben Gesetze unterliegen, d. h. proportional sein der Anzahl materieller Atome, und es muss das andersfarbige Licht, wenn es im Ueberschusse auf das farbige Mittel wirkt, wie das weisse Licht, zum Theil unverändert durch letzteres gehen. Die Absorption selbst besteht aber

keineswegs, wie es in dem obigen Lehrsatz angenommen zu sein scheint, in einer vollständigen Vernichtung, sondern vielmehr in einer Vermischung des verschiedenfarbigen Lichtes, wobei entweder zwei- oder dreitheilige Mischungen entstehen. Von der Richtigkeit des Gesagten kann man sich leicht durch Versuche mit farbigen Glasstreifen überzeugen. Man wählt dazu solche aus, welche, auf weisses Papier in das volle diffuse Tageslicht gelegt, ihre Farbe ohne Weiteres deutlich erkennen lassen und operirt damit auf folgende Weise:

a) Man legt mehrere derselben neben einander und benutzt ganz gleich beschaffene Streifen als Augenstreifen, um die anderen durch sie zu betrachten. Hierbei senden die aufgelegten Streifen Licht hauptsächlich von ihrer Oberfläche, aus dem Innern dagegen nur in dem Maasse aus, als sie für das weisse Licht der Papierunterlage durchlässig sind. Dieses Licht passirt den Augenstreifen und gelangt, gemischt mit dem Lichte des letzteren, zum Auge. Da jedoch gleichzeitig weisses Licht auch direkt durch den Augenstreifen geht, so wird dadurch der Eindruck, den die Mischung auf den Beobachter macht, modificirt, und es ist deshalb nicht gleichgiltig, unter welchem Winkel man beobachtet und in welcher Entfernung von dem liegenden Streifen der Augenstreifen gehalten wird. Man kann sich z. B. leicht überzeugen, dass durch Vergrösserung der Entfernung die Mischfarbe lichter, durch Verkleinerung aber dunkler (tiefer im Tone) wird, dass, mit anderen Worten, im ersten Falle eine grössere Menge weissen Lichtes mit in das Auge gelangt als im zweiten. Ich habe bei meinen Versuchen einen Winkel von ca. 45° und eine Entfernung des Augenstreifens vom liegenden, in vertikaler Linie gemessen, von 20 Cm. einzuhalten gesucht. Die Entfernung des Auges vom Augenstreifen betrug ca. 10 Cm.

b) Man legt je zwei Streifen über einander und zieht durch sie in das volle Tageslicht, womöglich nach einer weissen Wolke. Um die hierbei vorgehende Veränderung der Farbenmischung recht deutlich zu erkennen, ist es

zweckmässig, die Streifen so übereinander zu legen, dass zu beiden Seiten ein Theil von je einem Streifen frei bleibt, und abwechselnd diese freien Enden und den übereinanderliegenden Theil zu betrachten.

Bei dieser Abänderung des Versuchs ist dem weissen Lichte Gelegenheit gegeben, sich in grösserer Menge und inniger mit den Farben zu mischen. Die Folge davon ist, dass die in der Mischung vorhandenen leukogenen Elemente nach ihren chromatischen Aequivalenten sich zu Weiss vereinigen, ähnlich wie sich in einem Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens beide Elemente nach ihren chemischen Aequivalenten verbinden. War die Mischung nicht nach Aequivalenten gemacht, so bleibt ein Rest. Bei der Farbmischung vertritt das weisse Licht die Stelle des elektrischen Funkens und als Rest bleiben die im Ueberschusse vorhandenen Farbelemente. Die Kraftwirkung des elektrischen Funkens muss übrigens, wie bekannt, in einem richtigen Verhältnisse zur Masse der Gasmischung stehen, weil sonst ein Theil derselben nicht zur chemischen Vereinigung veranlasst wird, und ähnlich verhält es sich mit der Wirkung des weissen Lichtes. Wenn daher die letztere zu schwach ist, so vermag sie nur einen Theil der Farbelemente in Weiss überzuführen, und in einem solchen Falle sind dann die Restfarben noch dreitheilig.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate von Versuchen mit Glasstreifen zusammengestellt. Das Roth war Goldglas mit einem blauen Stich; das Orange Kohlengelb mit rothem Ton; das Gelb Urangelb; das Grün Chromgrün; das Blau Kobaltblau, welches dem Indigblau entspricht, und das Violett Manganviolett, welches bekanntlich sehr viel Roth enthält.

374 Stein: Zur Spektralanalyse gefärbter Flüssigkeiten.

	Sicht man durch:		so erscheinen:					
	I. Roth	2. Orange.	3. Gelb.	4. Grün.	5. Blan.	6. Violett		
I. Roth	a. — — — —	farbendichter und geröthet feuerroth und farbendichter.	geröthet.	fast schwarz.	stark gedunkelt.	fast schwarz. ¹⁾		
	b. — — — —	— — — —	dunkel fleischroth.	rauchglasfarbig, sehr hochschw. dunkler u. kann bemerkbarem grünen Ton ²⁾ verdünnt grünlichgelb, lichtschwach.	Indigblau, farblicher.	dicht carmoisin.		
II. Orange	a. bräunlichroth, gedunkelt.	— — — —	wenig geröthet und dunkler.	bemerkbarem grünen Ton ²⁾ verdünnt grünlichgelb, lichtschwach.	sehr gedunkelt. ³⁾	* schwarz. ³⁾		
	b. wie I 2.	— — — —	gelblich.	verdünnt grünlichgelb, lichtschwach.	verdünnt schwärzlich-grün.	braunlich orange lichschwach.		
III. Gelb	a. gelbbraunlich.	mehr gelb.	— — — —	grünlichgelb.	blässer, fast granblau.	fast schwarz, grünlich. ³⁾		
	b. wie I 3.	wie II 3.	— — — —	grünlichgelb.	verdünnt blau, lichtschwach.	verdünnt bräunlich röthlich.		
IV. Grün	a. dunkelbraun.	gelblichbräunlich. ²⁾	grünlichgelb, höher. ³⁾	— — — —	fast schwarz.	bräunlich-schwarz.		
	b. wie I 4.	wie II 4.	wie III 4.	— — — —	verdünnt blau.	rauchglasfarbig mit violettem Ton.		
V. Blan	a. violett.	branggelb. ³⁾	stark entfärbt, aber lichtschw. mit bläul. Ton.	gelblichbraun, sehr dunkel.	— — — —	dunkler violett.		
	b. wie I 5.	wie II 5.	wie III 5.	wie IV 5.	— — — —	Indigblau.		
VI. Violett	a. schmutzig ¹⁾ röthbraun.	gelblichbraun. ³⁾	gelbbraun. ³⁾	wie IV 6.	dunkel violett.	fast schwarz.		
	b. wie I 6.	wie II 6.	wie III 6.	wie IV 6.	wie V 6.	— — — —		

¹⁾ Roth durch Weiss Gesehen erscheint verschieden von Violett durch Roth Gesehen, weil letzteres mehr weisses Licht von der Papierunterlage durchlässt, als ersteres; dadurch aber das Schwarz von I 6 verdünnt und als Braun VI 1 Gesehen wird. — ²⁾ analog wie I. — ³⁾ degl. — ⁴⁾ degl. — ⁵⁾ degl.

Wenn diese Versuche mit Gläsern von anderer Farbendichte oder etwas verschiedenem Tone, oder mit farbigen Flüssigkeiten in parallelwandigen Gefässen (nach b) ausgeführt werden, so können die Resultate äusserlich etwas verschieden ausfallen. Immer jedoch werden sie das oben Gesagte bestätigen, dass nämlich farbige diaphane Mittel unter bestimmten Bedingungen auch andere, mit ihrer eigenen nicht gleichnamige Farben durch sich hindurchgehen lassen. Unverkennbar ist aber, dass sie diese verändern, indem sich ihre eigene mit der zugeführten Farbe mischt (man vergl. in der Tabelle I 2, 3 u. A.). Es zeigt sich ferner, dass bei der schwachen Einwirkung des weissen Lichtes in den Versuchen (nach a) Grün und Violett fast immer sehr dunkel oder beinahe schwarz erscheinen, d. h. Absorptionen darbieten, wie sie ganz ähnlich in den Absorptionsspektren auftreten. Grün und Violett sind aber zweitheilige Farben, es entstehen mithin dreitheilige Mischungen, nämlich Braun oder Schwarz, wenn man sie durch ein zu ihnen complementär farbiges Medium sieht. Die Absorptionserscheinungen sind demnach nicht besondere Eigenthümlichkeiten der nach ihnen benannten Spektren, auch nicht eine völlige Vernichtung des Lichtes, sondern ihr nächster Grund liegt vielmehr in dem verschiedenen photometrischen Werthe der verschiedenen Farben. Nach Professor Vierordt's ebenso sinnreich als gründlich ausgeführten Bestimmungen (vergl. dessen Schrift „Die Anwendung des Spektralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes“) sind die mittleren Lichtwerthe für die Farben eines Petroleumflammspektrums: für Gelb 545,490. — Roth 5,712. — Blau 4,850. — Grün 88,180. — Orange 68,010. — Violett 0,300. Lässt sich nun auch voraussehen, dass diese Zahlen nicht unmittelbar für die entsprechenden Körperfarben Giltigkeit haben werden, so lehrt doch der Augenschein, dass zwischen diesen und den Spektralfarben, auch in diesem Punkte, eine grosse Uebereinstimmung vorhanden ist. Daraus folgt, dass jede Farbmischung dunkler ist als ihr hellster Bestandtheil und dass dreitheilige Mischungen

dunkler sein müssen als zweitheilige, schon unter der Voraussetzung, dass jeder Bestandtheil seinen ursprünglichen Werth in der Mischung beibehält. Es ist jedoch unverkennbar, dass bei der Mischung der Farben ein weiterer Lichtverlust stattfindet; geschähe dies nicht, so könnte z. B. aus Violett durch Zumischung von Gelb nicht Braun oder Schwarz entstehen. Lichtabsorption findet übrigens, wie bekannt, auch bei blosser Vermehrung der Dichtigkeit einer Farbe statt und macht sich naturgemäss am bemerkbarsten, wenn die Farbe an sich schon sehr lichtschwach ist. Daraus erklären sich die, insbesondere beim Violett unter I 6. und VI 6. a. verzeichneten Resultate, welche ebenso, wie die unter b. aufgeführten, welche das Verhalten der complementären Farben unter dem Einflusse verschiedener Mengen von weissem Lichte zeigen, für die Beurtheilung der Absorptionsspektren zu berücksichtigen sind.

Die gegenseitige Aufhebung der complementären Farben kann man besonders augenfällig an Mischungen verschiedenfarbiger Lösungen beobachten. Ich führe dafür nur wenig Beispiele an: Das Violett einer Lösung von übermangansaurem Kali lässt sich durch Nickellösung in Blau, durch Kalibichromat in Roth verwandeln, wovon nur wenige Tropfen erforderlich sind, da das Manganviolett nur wenig Blau enthält. Anstatt des Bichromats kann man auch das Monochromat anwenden, da selbstverständlich nur der Unterschied stattfindet, dass das erstere Blau allein, das letztere Blau mit etwas Roth neutralisirt. Das Roth der Manganlösung ist sehr dicht; auf 1 Cc. Lösung mit 0,0014 Gehalt an Metall waren 11 Cc. Nickellösung mit einem Gehalte von 0,8338 an Nickel erforderlich, um die Farbe in Blau überzuführen. Dagegen wurde das Roth einer Kobaltnitratlösung, soweit es bei der Unreinheit dieses Roth überhaupt möglich ist, neutralisirt, wenn auf 0,089 Kobalt 0,151 Nickel verwendet wurde. Hieraus ergibt sich, dass das Roth des übermangansauren Kali $5\frac{1}{2}$ mal so dicht ist, als das des Kobaltnitrat. Es wäre gewiss von Interesse, auf diese Weise, soweit dies

durchführbar ist, die Farbendichtheiten, oder das chromatische Aequivalent verschiedener Körper festzustellen. Einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Didym braucht man nur wenige Tropfen Nickellösung zuzusetzen, um sie vollständig zu entfärben. Ebenso wird das Roth der Chlormanganlösung durch Nickellösung entfärbt, wie schon Field angegeben hat, wozu indessen grössere Mengen der letzteren erforderlich sind.

In der Physik nehmen die Spektralfarben gegenüber den Körperfarben eine Ausnahmestellung ein, wie sie früher in der Chemie den organischen Verbindungen, gegenüber den unorganischen, zugewiesen war. Wenn ich daher die vorstehend besprochenen Erscheinungen zur Erklärung der Absorptionsspektren benutzen wollte, musste ich dem Einwand zu begegnen erwarten, dass ein Schluss von den Körperfarben auf die Spektralfarben nicht statthaft sei. Es schien mir deshalb nöthig, das Verhalten der durch Polarisation entstehenden Farben zu den Körperfarben kennen zu lernen. Dazu bediente ich mich farbiger Lösungen und eines Apparates von Ventze-Soleil, wie er zu saccharimetrischen Zwecken angewendet wird. Die Lösungen wurden zwischen die Flamme eines Argand-Gasbrenners und die Eintrittsöffnung des Instrumentes gebracht, und die Röhren entweder leer gelassen, oder mit Zuckerlösung gefüllt. Die Beobachtung erfolgte also entweder mit ein- oder zweifarbigen Gesichtsfeld. Die Bedingungen, unter denen man beobachtet, sind den unter b. angeführten zu vergleichen, d. h. man sieht die Farben im schwachen durchgehenden Lichte. Die Mischfarben sind von grosser Schönheit; es zeigen sich beim Aufeinanderwirken von drei Farbelementen bei geschwächter Beleuchtung die Absorptionsercheinungen, bei verstärkter Beleuchtung Restfarben oder sehr vollkommene Neutralisation zu Weiss, vorausgesetzt, dass man Lösungen von möglichst monochromatischer Färbung anwendet und die Dichtigkeit der körperlichen Farbe so lange abändert, bis man die angemessenste gefunden hat.

Es geht übrigens auch aus allgemeinen Betrachtungen

hervor, dass die Farben des Spektrums nicht wesentlich verschieden sein können von den Körperfarben. Zur Feststellung der Identität einer Farbe haben wir ja kein anderes Mittel, als den Eindruck, welchen sie auf unseren Sehnerv hervorbringt. Zwei Farben, welche den gleichen Eindruck machen, halten wir daher für identisch, wie sie auch entstanden sein mögen, und eine prismatische Farbe unterscheidet sich von einer Körperfarbe thatsächlich nur durch ihre Entstehung. Die Schwingungen, welche unser Auge treffen, sind Schwingungen der Luftatome, also eines körperlichen Substrates von geringer Dichtigkeit.

Von dem bis jetzt Dargelegten ausgehend erscheint es gewiss nicht unstatthaft, die Absorptionserscheinungen, welche die Absorptionsspektren darbieten, aus einer Mischung der Spektralfarben mit den betreffenden Körperfarben zu erklären; sie könnten daher als „Mischungsspektren“ bezeichnet werden. Man ist deshalb keineswegs genöthigt, sich meiner Ansicht, dass die Körperfarben nicht durch das Prisma gehen, anzuschließen, wenn man die beigebrachten Beweise nicht für genügend halten sollte. Das gebrochene, farbige Licht der Lichtquelle ist nur Mittel zum Zwecke, es dient dazu, Farben zu erzeugen, welche man durch ein farbiges Mittel, oder durch welche man das letztere sieht. Diese Auffassung gestattet nicht bloß eine einfache Erklärung der Mischungsspektren, sie ermöglicht auch, für ein gegebenes Mittel von mässiger Farbendichte den Hauptcharakter seines Spektrums nach der Regel vorauszusagen, dass die Absorption am stärksten in den Farbenbezirken auftritt, welche zur Farbe des Mittels complementär oder sehr lichtschwach sind. Umgekehrt lässt sich, selbstverständlich, ein Schluss aus dem Charakter des Spektrums auf die Farbe des Mittels machen. Zeigen nun die Mischungsspektren Erscheinungen, welche von den im Vorigen betrachteten abweichen, so wird man die Ursache in etwas Anderem, als den Farben an sich zu suchen haben. Was diesen Punkt betrifft, so lassen sich drei Hauptformen derselben unterscheiden und zwar:

1. Felder, welche einen grösseren, zusammenhängenden Theil des Spektrums bedecken. Sie treten immer und überhaupt nur dann auf, wenn das körperliche Mittel einen hohen Grad von Farbendichtheit besitzt.

2. Bänder, welche in der Regel aus den Feldern entstehen, wenn man die Farbendichtheit des Mittels durch Verdünnung oder Verkleinerung der Schicht vermindert.

3. Streifen, die bisweilen durch weitere Verminderung der Farbendichtheit aus den Bändern entstehen. Es gibt jedoch Mittel, welche unter keinen Umständen Streifen bilden, und andere, deren Streifen unbestimmt begrenzt, schleierartig sind, während noch Andere zur Entstehung scharf begrenzter Streifen Veranlassung geben.

Von den Feldern und Bändern lassen sich zwei Arten unterscheiden:

- 1) gewöhnliche, d. h. solche, welche einen einzelnen oder mehrere benachbarte Farbenbezirke vollständig, und
- 2) ungewöhnliche, d. h. solche, welche nur Theile davon bedecken.

Die gewöhnlichen finden ihr Analogon in den Versuchen mit nebeneinander gelegten Glasstreifen. Die ungewöhnlichen sind ebenso wie die Streifen eine Eigenthümlichkeit der Spektralabsorption und wiederum von zweierlei Art: veränderliche und unveränderliche. Zu den ersten gehören diejenigen, welche ihren Charakter ändern, wenn durch Beimischung andersfarbiger Mittel die ursprüngliche Farbe aufgehoben oder abgeändert wird. Das Spektrum der letzteren behält auch unter diesen Umständen seinen Charakter unverändert bei.

Als eine Eigenthümlichkeit der Spektralabsorption ist ferner noch die grosse Dunkelheit der Absorptionsstellen zu bezeichnen, die wohl hauptsächlich daran Schuld ist, dass der wahre Charakter dieser Erscheinungen nicht schon früher erkannt wurde. Die Ursache der grossen Dunkelheit ist leicht in der sehr beschränkten Mitwirkung von weissem Lichte zu erkennen, bei welcher die Beobachtung stattfindet. Davon überzeugt man sich, wenn man mehr Licht zuführt, entweder direkt durch eine intensive Lichtquelle, oder indirekt durch Verdünnung der Körperfarbe oder Erweiterung der Spaltöffnung. So löst sich z. B. das Feld über Gelbgrün, Gelb und Orange, welches grünes Chromchlorid erzeugt, bei Anwendung von Kalklicht oder Erweiterung des Spaltes auf und durch Verdünnung der Lösung erscheint das im Violett vorhandene dunkle Feld deutlich als dunkel Violett. Das dunkle Band im Grün, durch übermangansaures Kali hervorgebracht, löst sich bei Anwendung von Kalklicht in Streifen von dunkel rother Farbe auf. Mischfarben und sogenannte Absorptionsstreifen, welche eine ausgesprochene Farbe besitzen, können auch ohne Weiteres in vielen Fällen wahrgenommen werden, wenn die Farbendichtheit des Mittels die angemessene ist, und man, wie es Vierordt schon gethan hat, mit dem

farbigen Mittel nur die Hälfte des Spaltes verdeckt, sodass zwei Spektren übereinander entstehen, ein normales und ein Mischungsspektrum, die unmittelbar verglichen werden können. Man findet z. B. unter dieser Voraussetzung, dass die Streifen des Didymspektrums im Grün eine grüne, im Blau eine blaue und im Violett eine violette Farbe besitzen; dass die mittleren Streifen im Grün des Spektrum von Kaliumhyperpermanganat bei gewöhnlicher Beleuchtung olivenbraun sind und ein weingeistiger Auszug von Santelholz das Indigblau und Blau violett färbt und darin dunkler violette schmale Bänder, so wie im Blaugrün ein dunkelgrünes Band vorhanden sind. Eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure färbt das Blau des Spektrums grün; eine solche von schwefelsaurem Kupferoxyd das Orange bräunlich; eine Lösung von 3 Kobaltchlorid in 10 Wasser das Violett roth u. s. w. Durch die gleichzeitige Beobachtung eines normalen Spektrums kann überdies der Fehler, welcher durch Erweiterung der Spaltöffnung zum Zweck vermehrter Lichtzuführung entsteht, erkannt und richtig beurtheilt werden.

Die ungewöhnliche Absorption zeigt sich an Feldern dadurch, dass ihr eines Ende nur über einen Theil des benachbarten Farbenbezirks übergreift; bei Bändern, dass sie einen einzelnen Bezirk nicht vollständig verdunkeln, oder auf der Grenze zweier Bezirke von dem einen und andern nur einen Theil bedecken. Die Streifen treten bekanntlich entweder vereinzelt oder zu mehreren neben einander in einem oder mehreren Bezirken auf.

Der nächste Grund dieser ungewöhnlichen Form ist nicht schwer aufzufinden. Denkt man sich nämlich, dass zwei ganz homogene Farben in der hier verstandenen Weise gemischt werden, wie es z. B. bei den Versuchen mit Glasstreifen der Fall ist, so ist keine Veranlassung vorhanden, dass die Homogenität der Mischung gestört werde, wie man auch die Beleuchtung oder den Dichtheitsgrad der Farben abändern möge. Ist dagegen nur eine der beiden Farben von ungleichförmiger Beschaffenheit in Dichtheit resp. Zusammensetzung, so wird sich dies in der Mischung durch hellere und dunklere oder abweichend gefärbte Stellen zu erkennen geben. Da nun bei den in Rede stehenden spektroskopischen Untersuchungen die Körperfarbe in der Regel homogen ist, so berechtigt die ungewöhnliche Absorption, welche als eine Eigenthümlichkeit der Spektralfarben auftritt, zu dem Schlusse, dass diese Farben von ungleichförmiger Beschaffenheit sind.

Eine Ungleichartigkeit derselben ist durch die erwähnten Arbeiten Vierordt's zweifellos festgestellt, nämlich die verschiedene Lichtstärke der einzelnen Theile eines jeden Farbenbezirks. Im Spektrum einer Petroleumflamme variierte die Lichtstärke z. B. im Roth von 730—7059, im Orange von 12530—164440 u. s. w. Aus den Bemerkungen von Prof. Vierordt ist ferner zu schliessen, dass die verschiedene Lichtstärke gleichbedeutend mit verschiedener Farbendichtheit ist, denn er sagt S. 37 l. c.: „sehr lichtstarke Farben veranlassen mit zunehmender objektiver Intensität zwar eine entsprechende Steigerung des gesammten Helligkeitseindrucks, aber eine relative Minderung der Sättigung der Farbe; die Farbe erscheint zunehmend stärker weiss und von schwächerem Farbenton.“ In Beziehung hiermit steht die Bemerkung S. 68: „Die Einzelbezirke des Spektrums bieten im Allgemeinen um so geringere Differenzen ihrer Helligkeit dar, je schwächer die Beleuchtung ist.“ Prof. Vierordt hat die Beleuchtung durch verschieden weite Oeffnung des Eintrittsspaltess variiert, wobei jedoch nie das erlaubte Maximum überschritten wurde. Wenn also hierbei den Farben sich weisses Licht beimischte, so muss man annehmen, dass solches entweder ungebrochen durch das Prisma geht oder beim Austritt der Farben aus dem Prisma sich regenerirt (ein „subjectives“ Weiss hat doch sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich). Wäre dem nicht so, so hätte man bei vermehrter Zuführung von weissem Lichte zu erwarten, dass die Farben an Dichtheit zunehmen, also das Gegentheil von dem einträte, was beobachtet wurde. Die Physiker nehmen eine Regenerirung von Weiss an als Folge der Divergenz der farbigen Strahlen und schreiben deshalb, um ein reines Spektrum zu erhalten, eine möglichste Verkleinerung des Spaltess vor. Dadurch wird die Regenerirung von Weiss gewiss vermindert, aber keineswegs vollständig vermieden, wie die Versuche von Prof. Vierordt beweisen. Für den vorliegenden Fall ist dies deshalb hervorzuheben, weil daraus auf eine zweite Quelle der Ungleichartigkeit der Spektralfarben mit Sicherheit geschlossen werden kann, nämlich auf die Vermischung der Nachbarfarben. Dadurch entstehen nicht blos gemischte Farben überhaupt, sondern Mischungen von ungleicher Zusammensetzung an verschiedenen Punkten des Farbenbezirks. Dafür spricht überdies deutlich genug der Augenschein und das Ineinanderfliessen der Farben, welches selbst den Fachmännern schwierig macht, die Zahl der einzelnen Farben im Spektrum

mit Sicherheit festzustellen. Die Zusammengesetztheit dieser Farben wird zwar aus dem Grunde bestritten, weil es nicht gelingt, sie durch weitergehende prismatische Brechung in ihre Bestandtheile zu zerlegen. Allein, wie Helmholtz in seiner Abhandlung: „Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben,“ Pogg. Ann. 87, 45 ff. anführt, hat schon Mayer darauf hingewiesen, dass dies aus der gleichen Brechbarkeit der gemischten Strahlen nothwendig folge, und Brewster hat durch Absorption in farbigen Mitteln die Zusammengesetztheit derselben nachgewiesen. Da meiner Beurtheilung der Mischungsspektren dieselbe Ansicht zu Grunde liegt, zu welcher Mayer und Brewster auf dem Wege des Experimentes und logischer Schlussfolgerung gelangt sind, so muss ich zur Rechtfertigung meines Standpunktes hier nur darauf hinweisen, dass bis jetzt noch Niemand im Stande gewesen ist, durch Mischung von drei Spektralfarben eine dreitheilige Farbe, z. B. Braun oder Schwarz zu erhalten; dass aber aus derselben, diesem negativen Resultate zu Grunde liegenden Ursache, wie ich bei einer andern Gelegenheit nachzuweisen gedenke, die (scheinbaren) Anomalien sich erklären lassen, welche beim Mischen zweier Spektralfarben beobachtet worden sind.

Bestehen nun die einzelnen Theile eines Spektralbezirks aus Mischungen verschiedennamigen Lichtes mit weissem Lichte in verschiedenen Mengenverhältnissen, so entstehen, wenn auf sie ein farbiges Mittel wirkt, Mischfarben, welche für's Erste schon durch Farbendichtheit sich von einander unterscheiden erweisen. Sodann unterscheiden sie sich dadurch, dass an einzelnen Stellen zwei-, an andern dreitheilige Mischungen vorhanden sind und endlich, dass bei kräftiger Einwirkung von weissem Lichte die farbendünnten Stellen in Restfarben aufgelöst werden, während die farbendichtesten scheinbar unverändert bleiben. Damit indessen diese Differenzen dem Auge bemerkbar werden, ist erforderlich, dass die Farbendichte des Mittels mit der der Spektralfarben in einem ganz bestimmten Verhältnisse stehe. Ist sie nämlich zu stark, so entstehen Felder, welche in der Regel alle Farben bis auf die des Mittels auslöschen; ist sie zu gering, so werden die Differenzen unmerklich. Wenn man dagegen, mit einer stärkeren Dichtheit beginnend, diese allmähig vermindert, so kann man bemerken, dass die Felder sich allmähig verkleinern und in Bänder übergehen, indem die Absorption zuerst an den lichtstärksten i. e. farbendünnten Stellen des Spektrums ver-

schwindet. Bei allmählig weiter gehender Verdünnung verschmälert sich endlich das Band zu einem nebelartigen, unbestimmt begrenzten Streifen, oder es löst sich in mehrere scharf begrenzte Streifen auf, welche auch in solchen Fällen auftreten, wo die Substanz, auch bei stärkster Concentration ihrer Lösung oder in sehr dicker Schicht nicht fähig ist, ein Feld zu bilden. Sie sind vom höchsten Interesse, weil sie in einer besonderen Eigenthümlichkeit der Substanz des Mittels ihren Grund zu haben scheinen, und auch dann noch sichtbar sind, wenn die Lösung sehr stark verdünnt, oder durch Vermischung mit andersfarbigen Substanzen entfärbt wird, bez. eine andere Farbe erhält. Die Lösung von Kaliumpermanganat kann z. B. durch Nickellösung blau, oder durch chromsaures Kali roth gefärbt werden, ohne die Fähigkeit zu verlieren, im spektralen Grün Streifen zu erzeugen. Ebenso zeigen sich die dem Spektrum des salpetersauren Didyms eigenthümlichen Streifen auch dann noch, nachdem man die Lösung durch Nickellösung entfärbt, oder ihr durch Beimischung von schwefelsaurem Kupferoxyd, Pikrinsäure u. a. eine ganz andere Farbe ertheilt hat, während eine Lösung von Chlormangan, die viel deutlicher rosa gefärbt erscheint als die Didymlösung, schon im unvermischten Zustand keine merkliche Wirkung auf das Farbenspektrum hervorbringt. Hier hat man es also mit einer besonderen Klasse von Absorptionserscheinungen zu thun, welche zwar zu ihrer Entstehung die Spektralfarben nothwendig haben und ebensowenig zu den Beobachtungserscheinungen gehören, wie die übrigen, im Vorstehenden besprochenen; dagegen unabhängig von der wahrnehmbaren Farbe des Mittels sind.

Ich wage kaum eine Erklärung derselben zu versuchen, doch glaube ich, dass so lange, bis etwas Besseres gefunden sein wird, die folgende Hypothese dazu dienen kann: Es giebt farbige Stoffe, in deren Innerm, verschiedenen Farben entsprechende (vielleicht polarisirte) Schwingungen gleichzeitig, ohne sich zu mischen, vorhanden sind, welche erst im Sehnerven vereinigt und als Gesamteindruck zum Bewusstsein gebracht werden. Treffen diese Schwingungen ehe sie zum Auge gelangen, mit den Farben des Spektrums zusammen, so werden sie von diesen verändert. Unter der Annahme, dass sie polarisirt seien und in parallelen Ebenen stattfinden, begreift es sich leichter, als bei Kugelwellen, dass sie sich nicht mit einander mischen und nur auf scharf begrenzte Theile der Spektralbezirke ein-

wirken. Vermischen sie sich aber nicht früher, als bis sie in den Sehnerv eingetreten sind, so ist einleuchtend, dass die Aufhebung oder Veränderung der sichtbaren Farbe des Mittels, ihre Wirkung auf die Spektralfarbe nicht aufheben werde.

Was die Streifenspektren noch weiter auszeichnet, ist ihre grosse Aehnlichkeit mit den Absorptionsspektren der Dämpfe und Gase. Dass diese nicht bloss eine äusserliche ist, sondern auf einer gleichen Entstehungsursache beruht, beweist das schon erwähnte Verhalten des Untersalpetersäuredampfes u. s. w. Man wird daher wohl annehmen dürfen, dass alle Absorptionsercheinungen, welche z. B. das Licht der Planeten zeigt, ebenfalls durch das Zusammentreffen von Farben veranlasst werden. Eine überraschende Bestätigung findet diese Annahme u. A. in dem Spektrum des Neptun, dem das Roth fehlt, gerade wie es fehlt, wenn man ein grünes Mittel (z. B. Nickellösung) mit dem Spektroskop beobachtet.

Was schliesslich die Verwendbarkeit der spektroskopischen Beobachtung farbiger Mittel zu analytischen Zwecken betrifft, so ist dieselbe aus folgenden Sätzen ersichtlich:

1. Der Charakter eines gewöhnlichen Mischungsspektrums wird nur durch die sichtbare Farbe des Mittels bedingt. Er ist unabhängig von der chemischen Substanz, denn Eisenchlorid und Platinchlorid einerseits, Pikrinsäure, Ferrocyankalium, essigsäures Uran, neutrales chromsaures Kali, Phosphormolybdänsäure, eine Abkochung von Gelbholz, Goldchlorid andererseits lassen keine Verschiedenheiten ihrer Spektren erkennen.

2. Beimischung von andersfarbigen Stoffen verändert den Charakter.

3. Das Aussehen ist mit der Farbendichte, resp. Beleuchtung veränderlich.

4. Geringe Verschiedenheiten im Farbenton markiren sich in der Regel nicht deutlich.

Hieraus folgt, dass die gewöhnlichen Mischungsspektren zur Identifizirung einer Substanz werthlos sind. Dazu eignen sich nur allein die unveränderlichen Streifenspektren, welche bis jetzt, wie bekannt, an einer nur geringen Zahl von Stoffen beobachtet worden sind. Weitere Forschungen, um die Zahl derselben zu vermehren, sind wünschenswerth nicht bloss wegen ihres praktischen Nutzens, sondern noch mehr, um die wahre Ursache dieser räthselhaften Erscheinung aufzufinden.

Zur Lehre von den „Katalytischen Wirkungen“;

von

G. Hüfner.

Zweite Abtheilung.

Ueber die Mechanik der katalytischen Vorgänge.

In der geschichtlichen Einleitung zu dieser Abhandlung (S. 148 ff.) wurde hervorgehoben, dass ein bedeutender Fortschritt unserer Einsicht in das Wesen der katalytischen Vorgänge darin bestehe, dass man zur Erklärung derselben nicht mehr die Existenz einer neuen (nicht chemischen) anziehenden oder wohl auch abstossenden Kraft statuiren zu müssen glaube, sondern dass man jetzt vielmehr der Ueberzeugung sei, in allen jenen Erscheinungen Aeusserungen derselben chemischen Anziehungskräfte erblicken zu dürfen, wie in den bekannten chemischen Vorgängen.

Im Folgenden soll der Versuch gemacht werden, die Haltbarkeit dieser Anschauung an einigen wirklichen Beispielen zu demonstrieren; und dabei werden uns denn die neueren, durch die mechanische Wärmetheorie ausgebildeten Vorstellungen über das Wesen der Aggregatzustände sehr wesentliche Hülfe leisten.

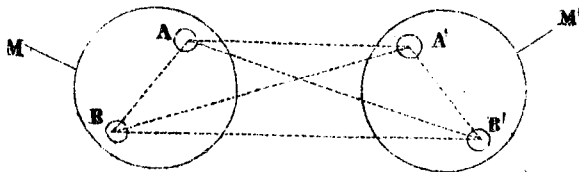
Indess bevor dies geschieht, möge erst noch eine kurze Erörterung über zwei elementare statische Fragen, die hierher gehören, Platz finden. Es sind zwei Fragen, die das Verhältniss von blossen Anziehungskräften zu einander betreffen, welches zur Hervorbringung je einer ganz bestimmten chemischen Zersetzung nothwendig ist.

Wir können bei dieser einfachen Erörterung, gerade weil es sich dabei nur um die Auffindung eines bestimmten Verhältnisses von blossen Anziehungskräften handelt, von der herrschenden Theorie der Aggregatzustände absehen, müssen aber dafür gewisse Fictionen machen.

Zuerst nämlich fingiren wir, dass die chemischen Moleküle starre Verbindungen seien, sodann zweitens, dass sich diese starren Systeme wohl zerrissen, aber weder drehen noch als Ganze von ihrem Platze verrücken lassen.

Es seien zunächst zwei aus je zwei Atomen zusammengesetzte Moleküle gegeben, die sich im Bereiche ihrer gegenseitigen chemischen Wirkungssphäre befinden. Es soll das Grössenverhältniss gesucht werden, welches zwischen den den Zusammenhalt jedes einzelnen Moleküls erhaltenen und den zwischen den Atomen der verschiedenen Moleküle herrschenden Anziehungskräften eintreten muss, wenn das eine Molekül zerfallen soll, das andere nicht.

Die beiden Moleküle seien M und M' ; die beiden Atome von M heissen A und B , diejenigen von M' entsprechend A' und B' . Die Stellung der Moleküle gegen einander sei durch folgende Zeichnung veranschaulicht:



worin die gestrichelten Linien die zwischen den einzelnen Anziehungscentren vorhandenen Anziehungskräfte darstellen.

Unserer Grundanschauung zufolge ziehen alle einzelnen Atome einander gleichzeitig an. Es muss also, wie die Linien angeben, Anziehung stattfinden zunächst zwischen A und B und zwischen A' und B' ; alsdann aber auch zwischen A und A' , zwischen A und B' , zwischen B und A' und zwischen B und B' .

Die bestehenden Anziehungskräfte sollen in entsprechender Reihenfolge als

(A B)	(A A')
(A' B')	(A B')
	(B A')
	(B B')

bezeichnet werden.¹⁾

Zwischen den beiden Molekülen wird es natürlich zu keiner chemischen Action kommen, so lange die Kraft, mit der jedes der Atome eines Moleküls von dem andern Atom des letzteren festgehalten wird, stärker oder gerade so stark ist, wie die ihr entgegenwirkende Componente derjenigen, die aus den Anziehungen der beiden übrigen Atome zu demselben resultirt; so lange also die Kraft (A B), mit der z. B. A von B festgehalten wird, stärker oder gerade so stark ist, wie die entgegenwirkende Componente der Resultirenden von (A B') und (A A'), und so lange zugleich (A' B'), mit der wir uns A' von B' festgehalten denken, grösser oder gerade so gross wie die entgegenwirkende Componente der Resultirenden von (A' A) und (A' B) ist.

Nichtsdestoweniger sind denn aber doch Anziehungskräfte vorhanden, welche eine Umsetzung anstreben; Kräfte, die denjenigen entgegenwirken, welche den jetzigen Bestand erhalten. Für gewöhnlich bemerken wir nur ihr Vorhandensein nicht, weil sie keine Arbeit leisten.²⁾

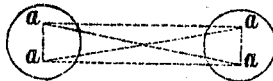
1) Bei der Bezeichnung der Kräfte bin ich der hauptsächlich zuerst von Möbius in seinem Barycentrischen Calcul (Leipzig 1827) durchgeführten und seitdem in der neueren Geometrie allgemein angewandten Methode gefolgt, wonach durch die verschiedene Stellung der Buchstaben, mit denen man die Grenzpunkte einer geraden Linie benannt hat, sogleich angegeben wird, ob der Werth des Liniestücks als positiv oder als negativ zu betrachten ist. — Es soll also (A B) die Kraft bedeuten, mit der A nach B, während (B A) diejenige anzeigt, mit der B nach A hin gezogen wird. —

2) Mit dieser Bemerkung soll freilich nicht gemeint sein, dass uns überhaupt jede chemische Arbeitsleistung chemisch oder anderswie bemerkbar werden müsse. Nach der mehrfach erwähnten Voraussetzung von der allgemeinen Anziehung der Atome unter einander üben auch

Es wird aber sofort eine Umsetzung eintreten, sobald wir (A B) und (A' B') jede kleiner werden lassen als die ihr entgegenwirkende Komponente der bezüglichlichen vorhin genannten Resultirenden. Denn dann wird sich A von B und A' von B' losreissen, und beide Moleküle sind dann gleichzeitig zersetzt.

Jetzt setzen wir aber den Fall, (A B) sei grösser als die ihr entgegenwirkende Komponente der Resultirenden

die gleichartigen Atome benachbarter gleichartiger Moleküle eine Anziehung auf einander aus, was folgendes Schema versinnlichen mag:



Natürlich können wir aber auf die Existenz solcher Anziehungskräfte selbst dann nicht aus äusseren Anzeichen schliessen, wenn sie unter geeigneten Bedingungen, worunter namentlich eine passende Temperatur, eine Umsetzung zwischen den Molekülen herbeiführen und also gerade eine Arbeit leisten sollten. Ja, die Existenz chemischer Anziehungskräfte und die von ihnen geleistete Arbeit wird sich in manchen Fällen unseren chemischen Erkennungsmitteln entziehen, wenn selbst es sich um die Anziehung zwischen ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen handelt. Es kann z. B. Anziehung stattfinden zwischen dem

Atom a des Moleküls



und jedem der Atome des Mole-

küls



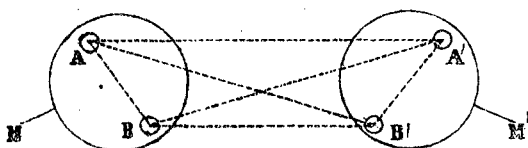
und umgekehrt. Unter geeigneten Bedingungen wird auch

eine Umsetzung zwischen den beiden eintreten können; allein da dieselbe keine neue chemische Verbindung, vielmehr höchstens, und zwar auch nur dem Anscheine nach, einen Platzwechsel der differenten Moleküle zur Folge haben kann, so wird sie uns chemisch unbemerkbar bleiben. Vielleicht dürfte indessen der elektrische Strom von einem solchen Prozesse Kunde geben. Wenigstens scheint mir die Beobachtung J. Worm Müller's (Pogg. Ann. 140, 401), dass Ströme in Flüssigkeitsketten selbst dann noch auftreten, wenn man als den einen Erreger ein neutrales Salz, als anderen einen einzelnen Constituenten desselben, und zwar gleichgültig, ob die Säure oder die Basis des Salzes, verwendet, eine Auslegung in diesem Sinne zu gestatten.

von (AA') und (AB'), während (A'B') kleiner werde als die ihr entgegenwirkende Componente der Resultirenden von (A'A) und (A'B). Dann muss offenbar das Molekül M' in der chemischen Anziehungssphäre von M zerfallen, M selbst aber unzerrissen bleiben und wir hätten somit in der That ein Verhältniss von chemischen Anziehungskräften vor uns, ganz geeignet, der oben (S. 386) gestellten Forderung zu genügen. —

Es ist kaum schwieriger, sich unter denselben Voraussetzungen eine annehmbare Vorstellung von einer Kräftecombination zu machen, die es ermöglicht, dass zwei aus je zwei Atomen zusammengesetzte Moleküle, M und M', zu gleicher Zeit zerfallen, sobald sie in die chemische Wirkungssphäre eines dritten Moleküls M'' kommen, ohne dass aber dieses letztere dabei selbst zerfällt.

In folgender Figur möge wieder die gegenseitige Stellung der beiden Moleküle M und M' gegeben sein.



Die beiden Atome von M heissen wieder A, B, diejenigen von M' A', B'. Zwischen allen vier Atomen sollen wieder Anziehungen herrschen, welche der Reihe nach

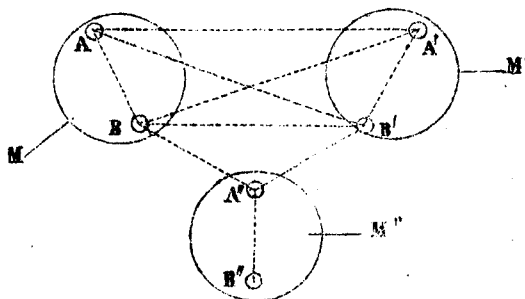
(BA)	(AA')
(B'A')	(BB')
	(BA')
	(B'A)

heissen mögen. Infolge des bestehenden Kräfteverhältnisses¹⁾ soll in dem Systeme keine Veränderung eintreten

¹⁾ Es liesse sich z. B. denken, dass es unter den oben genannten Anziehungskräften solche gäbe, die — auf einerlei Entfernung der Anziehungscentren bezogen — stärker wären als gewisse andere, die ihnen entgegenwirken, allein durch eine geschickte Wahl jener Entfernungen sei deren Uebermacht compensirt. — Siehe hierüber noch die Betrachtungen auf Seite 400 ff.

können. Es ist aber oben die Aufgabe gestellt, eine gleichzeitige Zersetzung der beiden Moleküle herbeizuführen; indessen nicht dadurch, dass wir eine der Anziehungskräfte, z. B. (BA) kleiner werden lassen, als die ihr entgegenwirkende Componente der Resultirenden von (BA') und (BB'), und ebenso (B'A') kleiner als die ihr entgegenwirkende Componente der Resultirenden von (B'A) und (B'B); sondern es soll noch eine neue Kraft oder es sollen mehrere neue Kräfte von aussen hinzukommen, durch deren Zug jene beiden Componenten soweit unterstützt werden, als nöthig ist, um die Moleküle M und M' zu zerreißen.

Eine solche Combination könnte z. B. folgende sein:



Hier befindet sich in der chemischen Anziehungssphäre von M und M' noch das dritte Molekül M'', zusammengesetzt aus den Atomen A'', B''. Nun entsteht aus den Anziehungskräften (BA'') und (BB') eine Resultirende, und eine eben solche aus (B'A'') und (B'B). Während weder (BA'') noch (BB') für sich allein hinreichen würde, (BA) zu überwinden, so vermöchte es doch die Resultirende aus beiden; und während ferner weder (B'B) noch (B'A'') allein genügen würde zur Ueberwindung von (B'A'), so gelänge dies doch ihrer Resultirenden. Wäre nun noch die Anziehung (A''B'') grösser als die Resultirende von (A''B) und von (A''B'), so würden die Moleküle M und M' zerissen werden, ohne dass das Molekül M'' gleichzeitig zer-

fiel. — Es wäre somit auch die zweite Aufgabe sehr einfach zu lösen.

Die so eben durchgeführte elementare Betrachtung sollte nur zeigen, dass sich in der That Grössenbeziehungen zwischen blossen Anziehungskräften denken lassen, die von drei auf einander wirkenden Molekülen zwei zum Zerfalle bringen, doch das dritte nicht, oder von zwei auf einander wirkenden das eine, aber das andere nicht.

Aber dieser Zerfall von Molekülen, oder diese Auseinanderreissung von Atomen und Atomgruppen bildet immer nur die erste Phase eines chemischen Processes. Beim blossen Auseinanderreissen des chemisch Verbundenen bleibt in Wirklichkeit kein solcher Process stehen. Mit den einzelnen Atomen geht vielmehr nach ihrer Trennung etwas Weiteres vor sich. Diese weiteren Vorgänge zu erklären, wie sich das Getrennte wieder verbindet und neu gruppirt, dazu bedarf es anderer Voraussetzungen als der obigen.

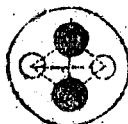
Namentlich aber wäre es bei Festhaltung der oben gemachten beschränkenden Fiktionen¹⁾ ganz unmöglich.

¹⁾ Die erste dieser Fiktionen, dass die Moleküle starre Systeme von Atomen seien, wurde gemacht, um bei der Frage nach dem gewünschten Verhältnisse blosser Anziehungskräfte jede sonst nothwendige Rücksichtnahme auf etwa vorhandene lebendige Kräfte zu vermeiden. Die zweite Fiction aber, dass diese starren Systeme weder drehbar noch von ihrem Platze verrückbar seien, ging aus der Uebersetzung hervor, dass, wenn eine Verbindung von zwei Körpern gegeben ist, deren einer von einem dritten gezogen wird, sich nicht einsehen lässt, wie so sich der von aussen gezogene von dem mit ihm verbundenen loslöst, er soll, so lange der letztere nicht auf irgend eine Weise festgehalten wird. Denn ist dies nicht der Fall, so muss ja der von aussen gezogene den mit ihm verbundenen nach sich ziehen. Und wären die Moleküle wohl starre Systeme, dabei aber doch drehbar und verrückbar, so würde das Zustandekommen derartiger Umsetzungen, die man Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandschaft nennt, offenbar ganz unbegreiflich bleiben. Denn anstatt dass sich zwei Moleküle gegenseitig zersetzen, in der Weise, wie man dies gewöhnlich schematisch

anzugeben, weshalb denn das katalytisch wirksame Molekül nach Vollbringung seiner Arbeit nicht selbst mit einem Bestandtheile des zerrissenen Moleküls eine chemische Verbindung eingeht, warum es denselben nicht festhält (man denke an das erste Beispiel von den zwei Molekülen), oder weshalb die Bestandtheile zweier zerrissener Moleküle in Wirklichkeit sich mit einander verbinden, als ob das katalytische gar nicht mehr zugegen wäre, selbst gar keinen Zug ausübte (wie in dem Beispiele von den 3 Molekülen).

Wir wenden uns jetzt zu einigen wirklichen Beispielen von katalytischer Wirkung, und wollen den Versuch machen, sie in dem Sinne und mit den Hilfsmitteln zu erklären, von denen im Anfange die Rede war. Es sollen hierzu hauptsächlich zwei gewählt werden, die beide typisch geworden sind: 1) die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platinmohr und 2) die Entzündung von frei ausströmendem Wasserstoffgas bei Berührung mit Platinschwamm. —

Vom Wasserstoffsuperoxyd stellen wir uns zunächst vor, sein Molekül sei so compact gebaut, wie nachfolgende Figur veranschaulicht:



worin die schraffirten Kreise die Sauerstoffatome bedeuten sollen. Wir nehmen also an, jedes einzelne Atom dieses Moleküls ziehe gleichzeitig, ungeachtet seiner bestimmten Valenz, alle anderen Atome im selben Moleküle an — eine Annahme, welcher die gewöhnlich für das Wasserstoff-

darstellt, müßten sie vielmehr nahe zusammenrücken und sich dabei wohl auch drehen, bis sie in bequemer Weise dicht an einander lagern; — ähnlich, wie man sich nach Kekule das Zustandekommen der sogenannten Molekülverbindungen zu denken hat. —

superoxyd übliche Structurformel, $\text{HO} \cdots \text{OH}$, keinen Ausdruck verleihen würde.

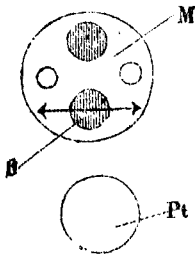
Jedes derartige Molekül soll sich, gewohnton Vorstellungen zufolge, insofern es Theil an der Constitution einer Flüssigkeit nimmt, nicht allein selbst als Ganzes, über und durch andere gleitend, bewegen, sondern es sollen innerhalb desselben auch noch die einzelnen Atome ihre Sonderbewegungen um bestimmte Gleichgewichtslagen ausführen. Kommt es nun auf seiner Pahn in die chemische Wirkungssphäre eines Aggregate von Platinatomen (oder von Fibrinmolekülen), so werden seine einzelnen Atome auch von denen des Platins angezogen, und zwar, wofern man hier Berzelius' Spannungsreihe folgen darf, die Sauerstoffatome stärker als die Wasserstoffatome, oder, mit anderen Worten die Sauerstoffatome schon in geringerer Nähe als die Wasserstoffatome. Nun kann es sich aber offenbar leicht einmal ereignen, dass eines der Sauerstoffatome in dem Masse, je es sich auf seiner besonderen Schwingungsbahn von den anderen Atomen seines Moleküls entfernt, den Platinatomen näher rückt, und dass in einem Momente die Anziehung zwischen Platin und Sauerstoff im Vereine mit der lebendigen Kraft des letzteren so stark wird, dass beide die Anziehung der übrigen Atome des Superoxydmoleküls überwinden und das Sauerstoffatom vollends aus ihm herausreissen, so dass Wasser zurückbleibt und Sauerstoff entweicht.

Man könnte nun fragen: Wie kommt es dann, dass der Sauerstoff überhaupt entweicht, dass er bei der zwischen ihm und den Platinatomen bestehenden Anziehung nicht an diesen haften bleibt?

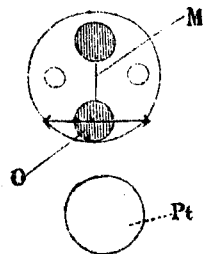
Man könnte antworten: weil die chemische Anziehung zwischen Platin und Sauerstoff bekannten Erfahrungen zufolge überhaupt nicht gross und vielleicht ungenügend ist, um ein lebhaft bewegtes Atom nun auch wirklich festzuhalten; ein Atom, das noch ausserdem zahlreichen Stössen von Seiten anderer und sofort wieder der Wirkung mannigfacher entgegenwirkender Anziehungskräfte ausgesetzt sein wird. —

Wir können uns aber den Vorgang noch in besserer Weise veranschaulichen.

Es sei M in nachfolgender Zeichnung das Superoxydmolekül und Pt bedeute das Platin. Nun können wir uns vorstellen, dass die Sonderbewegungen des Sauerstoffatoms O für einen Moment in der Richtung der Pfeile erfolgen und dass diese Richtung dieselbe bleibt, wenn auch das ganze Molekül nahe an das Platin heranrückt. Allein infolge des vom Platin auf das Atom O ausgeübten Zuges kann die Gleichgewichtslage dieses Atoms in der Nähe des ersteren nicht



mehr eine solche sein, wie sie obiges Bild, sie wird vielmehr eine solche geworden sein, wie sie nachfolgende Figur veranschaulicht. Die Schwingungen von O können noch immer in der Richtung der Pfeile stattfinden; aber dieselbe Amplitude, die vorhin den Zusammenhalt des Moleküls noch nicht ernstlich gefährdete, kann jetzt schon zu dessen Zerfalle führen. Dazu kommt, dass sich in einem gegebenen Momente nicht ein einzelnes Superoxydmolekül allein in solch kritischer Lage befinden wird, sondern wahrschein-



lich zugleich mehrere auf einmal und nahe bei einander. Es werden daher unter der Zahl überhaupt möglicher Begegnungsfälle häufig auch solche sein, wo gelockerte oder schon gelöste Sauerstoffatome nahe zusammentreffen, infolge dessen sie sich zu selbstständigen Molekülen vereinigen und gasförmig entweichen können.

Während die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinmohr als Beispiel einer Katalyse gelten kann, wo von zwei Molekülen, die auf einander wirken, das eine zerfällt, das andere intact bleibt, ist die nunmehr zu

betrachtende Entzündung von frei ausströmendem Wasserstoffgas durch Platinschwamm ein Repräsentant derjenigen Fälle, wo von drei aufeinander wirkenden Molekülen zwei eine Umsetzung erfahren, während das dritte an derselben keinen Antheil nimmt. Diesen bemerkenswerthen Vorgang hat man bereits auf mehrfache Weise zu erklären versucht. Nach de la Rive¹⁾ beginnt der Process mit der Reduction einer dünnen Oxydschicht, von der auch das scheinbar blanke Platin überzogen ist, durch den Wasserstoff. Die hierbei frei werdende Wärme erhitzt das Platin und das glühende Platin entflamme nun seinerseits das noch ferner ausströmende Wasserstoffgas. Aber auch unter Wasser, in einem Voltameter, können sich bekanntlich bei Berührung mit Platinoberflächen Wasserstoff und Sauerstoff leicht wieder zu Wasser verbinden,²⁾ und zwar bei gewöhnlicher Temperatur.

Diese von Poggendorff bestätigte Beobachtung Jacobi's, sowie noch mehrere hierher gehörige Angaben de la Rive's lassen indessen eine gemeinsame Erklärung zu, seitdem Helmholtz in seiner Abhandlung über „elektrolytische Convection“³⁾ gezeigt hat, dass Platinelektroden die Fähigkeit besitzen, beide Gase, sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff, zu ocludiren, d. h. sie in ihr Inneres aufzunehmen und dort eine Weile zurückzuhalten. Helmholtz zeigt dort, dass, wenn in einer Zersetzungs- zelle Wasserstoff nach einer Elektrode hinbewegt wird, welche Sauerstoff ocludirt enthält, der Wasserstoff an dieser Elektrode oxydirt wird, so lange, bis alles ocludirte Gas verzehrt ist, und dass dasselbe geschieht, wenn umgekehrt Sauerstoff nach einer mit Wasserstoff beladenen Elektrode getrieben wird. Man sieht, dass für die Erklärung oben genannter Erscheinungen die Annahme einer vorherigen Oxydation des Platins nicht allein unnöthig, sondern geradezu unzulässig ist, insofern ebenso wie am

1) Pogg. Ann. 46, 489.

2) Pogg. Ann. 70, 105 u. 201.

3) Pogg. Ann. 150, 483.

sauerstoffbeladenen Platin der Wasserstoff, so am wasserstoffbeladenen der Sauerstoff verschwindet.

Mit der blossen Occlusion ist die Sache aber auch nicht abgethan. Denkt man daran, dass Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich erst dann mit einander verbinden können, wenn zuvor ihre Moleküle in die einzelnen Atome zerrissen sind, und dass diese Zerreißung zunächst namentlich für die Sauerstoffmoleküle gefordert ist, so hat man die Aufgabe des Platins, insofern es die Vereinigung beider Gase ermöglichen soll, offenbar darin zu suchen, dass es an seiner Oberfläche oder in seinem Innern die Sauerstoffmoleküle, die mit ihm in Berührung kommen, wenn nicht vollständig zerlegt, so doch in ihrem Gefüge lockert, in dem Sinne, wie diese Lockerung vorhin beim Moleküle des Wasserstoffsperoxyds vorgestellt wurde. Dadurch würde es in der That das Haupthinderniss beseitigen, welches sich für gewöhnlich der Verbindung von freiem Wasserstoff- und Sauerstoffgas entgegensetzt, und allerdings wäre es dann eine blosse Anziehungskraft, — diejenige zwischen Platin und Sauerstoff — welche nur die Gelegenheitsursache für den Eintritt jener gewünschten Verbindung darstellt und dafür als die räthselhafte katalytische Kraft des metallischen Platins erscheinen muss.¹⁾

Es sei hier auch daran erinnert, dass überhaupt Metalloberflächen, und nicht blos solche des Platins, gar häufig Veranlassung zur Bildung verschiedener Verbindungen von Sauerstoffatomen theils mit einander, theils mit Wasserstoffatomen werden.²⁾ Wie sich dann freie Sauerstoffatome bei passender Nähe von Wasserstoffatomen mit diesen zu Wasser, so können sie sich zeitweise und unter Umständen, wie Versuche mit dem Voltameter lehren, auch mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon, und bei Gegenwart von Wasser-

¹⁾ In ähnlicher Weise, nur nicht so energisch wie Platin, scheinen auch einige poröse Mineralsubstanzen zu wirken. Siehe die Mittheilung „über langsame Verbrennung“ im Naturforscher 7, 116.

²⁾ Dieses Journal [2] 7, 346.

molekülen mit diesen sogar zu Wasserstoffhyperoxyd verbinden. Das Auftreten der einen oder der anderen Verbindung, und die Menge, in der sich die einzelnen bilden, ist hierbei immer nur das Resultat zufällig zusammenwirkender günstiger Umstände.

Insofern dem eben besprochenen Falle (Doebereiner's Versuch) analog, als es sich bei ihnen gleichfalls um eine Wechselwirkung zwischen drei Molekülen handelt, von denen das eine intact bleibt, scheint in der organischen, resp. physiologischen Chemie eine grosse Anzahl solcher Prozesse zu verlaufen, die man als Wirkungen sogenannter „ungeformter Fermente“ zu bezeichnen pflegt.

Es gehört hierher die unter Beihülfe von Emulsinmolekülen vor sich gehende Umsetzung zwischen Salicin und Wasser, ferner die im lebenden Darne so häufige Umsetzung zwischen Wasser und den Säuren der Galle, und zwischen Wasser und den neutralen Fetten.

Der Unterschied ist nur, dass während im Doebereiner'schen Versuche die einfachen Moleküle dreier Elemente betheiligt sind, hier complicirtere Moleküle (Wasser und grosse organische Moleküle) deren Rolle vertreten, und dass hier nicht blos einzelne Atome, sondern auch ganze Atomgruppen ihre Plätze vertauschen.

Man kann sich im Betreff der letzteren beiden Beispiele vorstellen, dass irgend eine Substanz (es kann auch eine zusammenhängende feste Membran sein) vorhanden ist, in deren Nähe der gegenseitige Verband der grösseren, jene Moleküle zusammensetzenden und mit eigener Bewegung begabten Atomgruppen infolge der schwachen Anziehung, welche eine derselben von jenem Moleküle erfährt, gelockert und dass durch diese Lockerung auch wiederum nur ein Hinderniss beseitigt wird, das sich einer Umsetzung der Bestandtheile des grösseren mit denen anderer Moleküle für gewöhnlich entgegenstellt. Die Umsetzung selber aber zu Stande zu bringen ist die Aufgabe anderer Anziehungskräfte, gleichwie auch die Art und Zahl der

verschiedenen Umsetzungsproducte von anderen Umständen abhängig, ein Werk des Zufalls ist.

Ueber die Zerlegung der einzelnen Wassermoleküle aber in $H + OH$, die man dabei allgemein voraussetzt, scheint es mir nützlich, hier eine Vorstellung zu besprechen, deren Einführung das Verständniss der verschiedenartigsten chemischen Umsetzungsprocesse, an denen Wassermoleküle betheiligt sind, erleichtern dürfte.

Um erklärlich zu finden, dass die Quantität des zersetzten Elektrolyten bis zu den schwächsten Strömen hinab der Intensität des hindurchgeleiteten Stromes proportional ist, hat Clausius bekanntlich die Annahme gemacht, dass die „Theilmoleküle“ der Elektrolyte (Jonen) schon vor der Elektrolyse in fortgesetzten Verbindungen und Zerlegungen begriffen sind. Bezogen auf mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser konnte dies damals nur heissen, dass in einem solchen Gemische schon vor dem Durchgange des Stromes die Wassermoleküle fortwährend in einzelne Wasserstoff- und Sauerstoffatome zerfallen und sich aus diesen Constituenten ebenso oft wieder neu bilden. Nun nimmt aber die neuere Chemie nicht mehr an, dass 1 Molekül Wasser aus 1 Atom Sauerstoff (= 8 Gewichtseinheiten) und 1 Atom Wasserstoff besteht, sie lehrt vielmehr, dass es aus 1 Atom Sauerstoff (= 16 Gewichtseinheiten) und 2 Atomen Wasserstoff zusammengesetzt ist.

Bei einer solchen Annahme, und wenn man überhaupt Williamson's und Clausius' Vorstellung über das Verhalten zusammengesetzter flüssiger und luftförmiger Körper festhalten will, ist es offenbar vielmehr gerechtfertigt zu glauben, dass bei von 0° ansteigender Temperatur zunächst ein Zerfallen des Wassermoleküls in $OH + H$ und erst später ein solches in $O + H, H$ eintreten werde. Denn wenn in der That mit der gesammten in einer Flüssigkeit enthaltenen lebendigen Kraft auch diejenige der Molekülbestandtheile steigt, so kann die letztere bei einem gewissen niederen Stande der Temperatur noch nicht hinreichen, um beide Wasserstoffatome zugleich zum Losreißen zu disponiren, sondern hin und wieder, ja vielleicht oft

sogar, ein einzelnes. Nur in seltneren Fällen werden schon beide zugleich auch bei dieser niederen Temperatur in der Lage sein, sich von ihrem Sauerstoffatome zu trennen; aber mit wachsender Temperatur werden die Zersetzungsfälle beiderlei Art sich mehren; nur wird natürlich die Zahl der Fälle, wo eine totale Zersetzung eintritt, stets geringer sein, als die Zahl derjenigen, wo die Zersetzung nur eine partielle ist; wobei natürlich immer angenommen wird, dass das zersetzte Wasser sich jederzeit wieder zurückbildet.

Man sieht leicht, dass so ein Mittel gegeben ist, um die verschiedensten chemischen Umsetzungsprocesse, namentlich von grösseren organischen Molekülen (wie Gallensäuren, Eiweiss etc.) mit Wasser, gar wirksam zu erleichtern; denn es bedarf nun nur noch einer Zugkraft, welche auch in das Gefüge der grösseren Moleküle eine gewisse Lockerheit bringt.

Die eigentliche Umsetzung, die Bildung der neuen Producte, bleibt in dem allgemeinen Treiben bewegter Moleküle und ihrer Bestandtheile dem wechselnden Spiele lebendiger Kräfte und chemischer Anziehungskräfte überlassen.

Mit besonderer Rücksicht auf die Fälle, wo ein katalytisch wirkendes Molekül die Umsetzung zweier anderer Moleküle unterstützt, sollen im Folgenden noch einige Fragen erörtert werden, deren Beantwortung vielleicht noch zu weiterer Klärung unserer Vorstellungen beiträgt.

Man kann nämlich 1) fragen: Warum sich, wenn doch die Anziehungen zwischen den nach geschehener Umsetzung verbundenen Atomen allein nicht stark genug waren, um die Anziehungen zwischen den früher verbundenen zu überwinden, die beiden neu gebildeten Moleküle nach Entfernung des Katalysors oder nach ihrer Entfernung vom Katalysor, sobald sie einander allein begegnen, nicht wieder in die früheren zurückverwandeln? Und umgekehrt drängt sich die Frage auf: Wenn aber vielleicht die Anziehungen

zwischen den neu verbundenen Atomen schon an sich die stärkeren waren: wozu bedurfte es erst noch der Mitwirkung eines besonderen Katalysos, um die Vereinigung wirklich herbeizuführen?

Beide Fragen haben ihre volle Berechtigung, da wir ja nicht allein Fälle von chemischen Umsetzungen sehen, die von einer Wärmeentbindung, sondern auch solche, die von einer Wärmebindung begleitet sind.

Was zunächst die Rückbildung der ursprünglichen Moleküle betrifft, so mag die Ursache, weshalb sie in Wirklichkeit doch nicht eintritt, vielleicht zum Theile die nämliche sein, welche bisweilen den bleibenden Erfolg einer schon unter der resp. Mitteltemperatur begonnenen und verlaufenden Dissociation bedingt. Man weiss ja auch, dass bei einer Temperatur, wo die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Umsetzung zwischen zwei Arten von Molekülen eintritt, ebenso gross wie diejenige ist, dass der umgekehrte Process, also eine Rückbildung stattfindet, dennoch nach und nach alle Moleküle der ersten zwei Arten zerstört werden können, wenn nur eine der Bedingungen für ihre Wiederbildung beseitigt, d. h. wenn nur immer die entstandenen Umsetzungsproducte möglichst rasch aus dem chemischen Actionsgebiete entfernt werden.¹⁾ So mag bei katalytischen Processen im einen Fall die Entzehrung gasförmiger, im anderen diejenige unlöslicher Umsetzungsproducte die Rückbildung von Molekülen verhindern, welche oben erst unter katalytischer Beihülfe zerlegt wurden.

Aber sogleich bei der Erörterung der zweiten Frage wird es sich zeigen, dass, wenn sich auch in manchen Fällen der Rückbildung der früheren Moleküle gerade solche Hindernisse entgegenstellen, diese letzteren doch nicht die einzigen zu sein brauchen.

Ist nämlich die zweite Voraussetzung gültig, sind die Anziehungskräfte zwischen den neu verbundenen Atomen

¹⁾ Vgl. Pfaundler's gestrichelte Aufsätze über chemische Statik Pogg. Ann. 181, 30 und dies. Journ. [2] 10, 37.

die stärkeren, so hat man einen ähnlichen Fall vor sich, wie bei der Entzündung von Knallgas durch den Funken oder bei der Einleitung einer Reihe anderer Verbrennungen durch vorheriges Erwärmen. Es sind uns bis jetzt keine Atome bekannt, die, nach dem thermischen Effecte ihrer Vereinigung zu schliessen, eine grössere Verwandtschaft zu einander besässen, wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs, und doch ist diese starke Anziehungskraft bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht im Stande, die zur Wasserbildung nothwendige Umlagerung der Atome in den 3 Molekülen — 1 Sauerstoff- und 2 Wasserstoffmolekülen — bei einem der der Theorie nach so häufigen Zusammenstösse zu erzwingen. Vielmehr bedarf es hierzu jederzeit noch einer Lockerung des Atomverbandes durch gehörige Erwärmung.¹⁾

Aehnliches wissen wir ja auch von einer Reihe von Reactionen in Flüssigkeiten und ebenso zwischen festen Körpern; von Reactionen, die erst auf Wärmezufuhr von aussen beginnen, um sich nachher von selbst, unter eigener Wärmeerzeugung, zu vollenden.²⁾

¹⁾ Siehe hierüber auch Clausius' Betrachtungen in seiner Abhandlung: „Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit“. Abhandlungen über die mechan. Wärmetheorie I, 269.

²⁾ Ein lehrreiches Beispiel dieser Art bietet die Bildung von Salpetersäureäther bei unmittelbarer Berührung von conc. Salpetersäure mit absolutem Alkohol. Hier ist eine vorherige Erwärmung über Zimmertemperatur hinaus für die Einleitung des Processes gar nicht einmal von Nöthen. Der Process beginnt von selbst. — Bringt man nämlich in ein Probirgläschen etwa gleiche Volumina (im Ganzen 5—6 Cc.) Alkohol und Säure, so spürt man im Anfänge gar keine Erwärmung. Hat man indess das Gläschen bei Seite gestellt, so hört man plötzlich nach einigen Minuten einen Stoss, der das Probirgläschen erklirren macht. Beim Nachschauen erscheint aber die Flüssigkeit ruhig; nur lässt sie jetzt eine schwache Erwärmung fühlen. Offenbar kommen hier schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hin und wieder einzelne Salpetersäuremoleküle infolge von Begegnung mit organischen Molekülen und unter dem Einflusse der Zugkraft der letzteren in die Lage sich zu zersetzen. Einzelne Sauerstoffatome reissen sich los vom übrigen Complexe und treten über an oxydable Atome der organischen

Hier, wie in jenem zweitgedachten Falle katalytischer Umsetzung, können wir fragen: Wozu noch diese anderweite Unterstützung?

Ueber die physikalische Ursache, weshalb diese nothwendig ist, giebt es vor der Hand nur Vermuthungen.

Wir können uns vorstellen, dass der Abstand zweier differenter Moleküle für eine erfolgreiche Wechselwirkung ihrer gegenseitigen Bestandtheile in jenen Fällen selbst dann noch zu gross ist, wenn sie unmittelbar an einander vorüberrollen, wie in Flüssigkeiten, oder heftig an einander stossen, wie in Gasen; und dass erst eine vergrösserte Schwingungsweite ihrer einzelnen Bestandtheile von Zeit zu Zeit die Gelegenheit zu einer solchen Annäherung der sich anziehenden, aber zu verschiedenen Molekülen gehörigen Atome oder Atomgruppen giebt, welche eine kräftigere Wirkung ihrer gegenseitigen Verwandtschaft und infolge davon ein völliges Ueberspringen des einen Bestandtheils zum andern gestattet. Die höchst wahrscheinliche Annahme, dass die Stärke der chemischen Anziehung eine ganz andere Function und zwar eine Function viel höheren Grades der Entfernung ist, als die

Substanz. Gleichzeitig setzen sich aber die gebildeten Salpetersäuremoleküle mit anderen Alkoholmolekülen zum bezügl. Aether und Wasser um. Bei diesen Processen wird Wärme erzeugt, soviel als hinreicht, um an begrenzter Stelle eine Dampfblase, wahrscheinlich des Aethers, zu entwickeln. Aber diese Dampfblase hat nicht die hinreichende Gewalt, um die ganze über ihr befindliche Flüssigkeitssäule emporzuschleudern; vielmehr wird sie unter einer Detonation sogleich wieder zu Flüssigkeit verdichtet, und dafür steigt nun die Temperatur der umgebenden Schichten um ein Merkliches. Aber kaum ist dieses geschehen, so sind auch schon einige Salpetersäure- und Alkoholmoleküle mehr zur gleichen Umsetzung disponirt. Die Oxydation und Aetherbildung wiederholen sich, ebenso die Detonationen, und während alledem steigt die Temperatur rasch weiter. Nach wenigen Augenblicken schon wird aber die Umsetzung rapid; die Flüssigkeit geräth in heftiges Kochen und Stossen und wenige explodirende Dampfblasen genügen, um den Gesamttinhalt des Gläschens hinauszuschleudern. — Der ganze thermische Verlauf des Processes mit seinen verschiedenen Detonationen und Ausbrüchen erinnert in der That nicht wenig an die von Bunsen gegebene Erklärung der Isländischen Geyserserscheinungen.

Stärke der Anziehungskräfte, mit denen es die gewöhnliche Mechanik zu thun hat, lässt sich, wie leicht ersichtlich, mit der eben erwähnten Vorstellung sehr passend vereinigen. Welch' mannigfache Combinationen hier aber möglich sind, wie namentlich die Höhe der Umsetzungstemperaturen verschiedener Flüssigkeiten gleichzeitig durch die Entfernungen der Anziehungscentren der einzelnen Moleküle von einander¹⁾ und durch die Stärke der in Wirksamkeit tretenden Verwandtschaften bedingt sein kann, möge hiermit nur angedeutet sein.

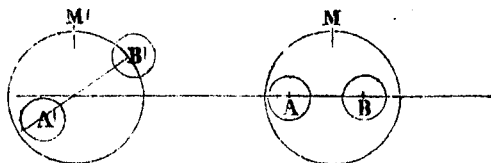
So viel ergibt sich aus der angestellten Betrachtung sogleich, dass ganz derselbe Umstand Ursache sein kann, weshalb 1) durch Katalyse bedingte Umsetzungen nicht rückgängig werden und weshalb 2) gewisse Umsetzungen ohne Beihülfe von Katalysoren überhaupt gar nicht beginnen können. Das Hinderniss ist in beiden Fällen das Beschränktsein der Wirksamkeit chemischer Anziehungen auf winzigste Entfernungen und die rasche Abnahme der chemischen Anziehung mit der Entfernung.

Eine besondere Betrachtung verdient jetzt noch die scheinbar unbegrenzte Leistungsfähigkeit katalytisch wirkender Moleküle.

Lässt man einmal die Annahme gelten, dass die Atome innerhalb des Moleküls in gewissem Grade beweglich sind, so dürfen wir uns auch vorstellen, dass bei den beschriebenen Zersetzungen in jedem der beteiligten Moleküle, auch im katalytisch wirksamen, eine Arbeit geleistet, d. h. dass in jedem derselben ein Bestandtheil entgegengesetzt dem Zuge einer chemischen Affinität bewegt wird. Nun erreicht, — wenn M und M' in auf nächster Seite stehender Figur wieder die zwei aufeinander wirkenden Moleküle sind, von denen M das katalytische, M' das

¹⁾ Ja, es dürfte selbst die etwaige Gestalt der einzelnen Moleküle, Atome und Atomgruppen hier mit in Frage kommen.

katalysirte darstellt, und wenn M wieder aus den Bestandtheilen A und B , M' aus A' und B' besteht, — der zurückgelegte Weg des von aussen angezogenen Bestandtheils A nicht die Grenze der chemischen Anziehungssphäre des andern Bestandtheils B , während dagegen der Weg, den gleichzeitig B' zurücklegt, die Grenze der Wirkungssphäre von $B'A'$ überschreitet, so dass nun eben M' zerfällt. Vergl. beistehende Zeichnung.



Das Molekül M kann natürlich auch immer von Neuem wirksam werden, so oft es nur Molekülen von gleicher Beschaffenheit, wie M' hatte, begegnet. Für die Arbeit, welche dabei in beiden geleistet wird, wird freilich jedes Mal eine bestimmte Kraftmenge verbraucht. Da aber das Molekül M gar nicht zerstört wird, sondern vielmehr der aus seiner Ruhelage verrückte Bestandtheil desselben nach vollendeter einmaliger Action gegen den andern zurückkehrt, so erlangt auch unser Molekül den Antheil an Kraft, der zur Leistung von innerer Arbeit in ihm selbst verbraucht wurde, am Schlusse dieser Arbeit in Form von lebendiger Kraft des Molekülbestandtheils jedes Mal wieder; diese Arbeit wird immer = 0. Dagegen muss die Kraft, welche zu der in M' geleisteten Arbeit verbraucht wurde, jederzeit anderweitig beschafft werden, wofern der einmal begonnene Zersetzungsprocess sich stets von Neuem wiederholen soll. Welches dieses Kraftäquivalent sei, wird sich aus folgender Betrachtung ergeben. Es wird dieselbe Betrachtung zugleich darüber aufklären, in welchem Falle eine katalytische Zersetzung oder eine unter Beihülfe einer katalytischen Kraft sich vollziehende Umsetzung zu einem Wärmegewinne, in welchem zu einem Wärmeverluste, und endlich in welchem sie zu keinem von beiden führt.

Wir wollen uns zu diesem Zwecke vorstellen, das aus der Ruhelage verrückt gewesene Atom von M sei, nachdem das Molekül M' zerrissen und seine Bestandtheile entfernt worden, eben wieder bei dem Punkt seiner Ruhelage angekommen und habe bis dahin eine gewisse lebendige Kraft erlangt. Vermöge dieser würde es ebensoweit, wie es hergekommen, nach der entgegengesetzten Seite hinüberschwingen, wenn es nicht unterwegs irgend welchen Hindernissen begegnete. Da sich nun in einem Gemenge der Annahme nach nahe aneinander vorüberrollender oder gleitender Moleküle, deren eigene Bestandtheile selbst wieder in unregelmässiger Bewegung sind, ebensowohl zu Zusammenstößen der Atome eines Moleküls unter einander als zu solchen der Atome des einen mit den Atomen eines anderen vielfache Gelegenheit bietet, und da diese Zusammenstöße der Atome ihrerseits nicht ohne Einfluss auf die fortschreitende oder rotirende Bewegung der ganzen Moleküle sein können, so sieht man, wie auch die lebendige Kraft unseres speciellen Atoms sehr bald in solche des ganzen Moleküls verwandelt werden kann, und dass somit weiter die Vernichtung der in M allein gethanen Arbeit nothwendig eine Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung innerhalb der gesammten Flüssigkeitsmasse zur Folge haben muss, innerhalb welcher der Process abläuft.

Anders verhält es sich mit dem thermischen Effecte der Zerreiſung von M' . Auf Seite 402 wurde gezeigt, warum in den meisten Fällen, wenn chemische Umsetzungen stattfinden sollen, eine bestimmte Schwingungsamplitude der Molekülbestandtheile nothwendig ist. Wir müssen annehmen, dass auch in unserem Zersetzungsfall alle Bestandtheile der betheiligten Moleküle in solchen Bewegungen begriffen sind.

Wir verfolgen jetzt eines der beiden Atome von M' , und zwar B' , unmittelbar vor dem Zerfalle des Ganzen. Ist dasselbe bei einer seiner schwingenden Bewegungen eben am Ende seiner Bahn angelangt, von wo aus es, durch chemische Anziehungskraft gezogen, gegen die Ruhelage

zurückkehren sollte, so hat es bis dahin denjenigen Theil an lebendiger Kraft bewahrt, der ihm, als dem Gliede eines Moleküls, als Antheil an der lebendigen Kraft der fortschreitenden oder rotirenden Bewegung des letzteren, zukommt; denjenigen dagegen, der es zu Sonderbewegungen befähige, hat es vollständig verloren. Dieser ist zur Leistung einer chemischen Arbeit — zur Entfernung von B' und A' — verbraucht worden. Wenn nun aber in eben dem Momente, wo dieser Theil der lebendigen Kraft von B' erschöpft ist, eine chemische Kraft (in unserem Falle der von einem Atom von M und zwar von A ausgeübte Zug) auf B' zu wirken beginnt, die eine in die Richtung von $A'B'$ fallende Componente hat, gross genug, um B' vollends von A' loszureissen, so sind in Bezug auf den thermischen Effect des nun folgenden Vorganges drei Fälle möglich: Entweder wird jetzt durch Aufwand chemischer Anziehungskraft wieder ebenso viel lebendige Kraft gewonnen, als bisher verbraucht wurde, oder es wird mehr oder es wird weniger gewonnen.

Ist nämlich B' an's Ende seiner Bahn gelangt, so hat es damit doch in den meisten Fällen die Grenze noch nicht erreicht, wo die chemische Anziehung zwischen ihm und A aufhört. Von der Grösse derjenigen Zugkraft, durch welche B' jetzt noch weiter von A' entfernt wird, subtrahirt sich also jener Rest von Anziehung, welcher am gedachten Punkte noch zwischen beiden vorhanden war. Was aber nach völliger Zerreissung von M' von der Zugkraft, die es zerstören half, also von der von A ausgehenden Zugkraft, noch übrig bleibt, wird jetzt wiederum in lebendige Kraft verwandelt, insofern sich nun B' mit wachsender Geschwindigkeit gegen A hinbewegt.

Im Anfange also, wo B' von A' entfernt und somit chemische Arbeit geleistet wurde, ward lebendige Kraft der Molekularbewegung — Wärme — verbraucht; jetzt aber wird durch Aufwand chemischer Anziehungskraft solche gewonnen. Da nun, wie wir S. 404 sahen, auch durch Vernichtung chemischer Arbeit in M lebendige Kraft gewonnen wird, deren Quantität durch die Menge ver-

erforderter Anziehungskraft zwischen einem seiner Atome und B' bestimmt ist, so wird es offenbar ganz von dem Verhältnisse der Summe der beiden Gewinne zur Grösse des Verlustes abhängen, ob der ganze betrachtete Zersetzungsprocess mit Wärmegewinn oder mit Wärmeverlust, oder ob er mit keinem von beiden verbunden ist; ob also, um den von Julius Thomsen eingeführten Terminus zu gebrauchen, die mit dem durch Katalyse bedingten Zersetzungsprocesses verknüpfte „Wärmetönung“ positiv oder negativ oder ob sie = 0 ist.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass es unter der Zahl katalytischer Processes, die bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, wirklich solche giebt, die mit einer blossen Zersetzung enden, zu deren Abschluss sich nicht doch wieder irgend eine Synthese vollzöge. Auch nach der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Platinmohr, die vorhin als Beispiel eines sich zwischen nur zwei Molekülen abspielenden Processes betrachtet wurde, bleibt, wie bereits S. 394 erwähnt wurde, die Synthese nicht aus; denn der dabei gasförmig entweichende Sauerstoff besteht aus Molekülen, zu denen sich die einzeln frei gewordenen Atome bereits wieder verbunden haben. Insofern dies allgemein der Fall ist, darf man allerdings sagen, dass am Ende eines jeden katalytischen Processes wieder ein Wärmegewinn Statt hat, oder dass ein positiver Summand mehr in die algebraische Summe eintritt, welche der ausführliche Ausdruck für die resp. Wärmetönung ist.

Jedenfalls ist klar, dass in allen Fällen immer lebendige Kraft der Molekularbewegung (Wärme) und chemische Anziehungskraft zugleich es sind, welche die einerseits zu einer vollständigen Trennung (Zersetzung des Moleküls), andererseits zu einer nur schwachen und zeitweiligen Entfernung gewisser Atome von einander (im katalytischen Molekül) nothwendige Arbeit leisten; und es ist klar, dass hier wie dort die Qualität der Wärmetönung durch das Verhältniss bestimmt ist, in welchem die Menge der zur Arbeit verbrauchten zur

Menge der durch chemische Spannkraft erzeugten lebendigen Kraft der Molekularbewegung steht.

Zwischen Kraftverbrauch und geleisteter Arbeit besteht also hier die nämliche Relation, wie bei jeder gewöhnlichen chemischen Action, einfacher oder doppelter Zersetzung. Das Charakteristische für durch katalytische Kräfte unterstützte Zersetzungen und Umsetzungen ist einzig darin zu finden, dass die chemische Anziehung, welche von bestimmten Atomen oder Atomgruppen auf den Katalysor geübt wird, nur zu einer Dehnung seines Moleküls, nicht aber zu einer völligen Zerreißung desselben hinreicht. — Damit wäre denn auch die Lösung des Räthfels gegeben, welches in dem allen katalytisch wirkenden Körpern beigelegten Prädicate der unerschöpflichen Wirksamkeit enthalten liegt.

Tübingen, am 15. Oct. 1874.

Zur Chemie der Knochen;

von

Dr. Carl Aeby.

Die in einem der letzten Hefte dieses Journals 9, 469 dargelegten Thatsachen über die Natur des basischen Knochenphosphates haben zu einer klaren Einsicht in die Beziehungen des Letzteren zur organischen Grundmasse der Knochen geführt und die geeigneten Mittel geboten, eine Reihe von Fragen zum Abschluss zu bringen, welche bis jetzt nicht mit voller Sicherheit entschieden werden konnten.

Unter allen Fragen, welche die Ossification anbetrifft, steht diejenige nach den Beziehungen des Kalkphosphates zum Knochenknorpel obenan; ihre Beantwortung bildet den Ausgangspunkt aller physiologischen Erörterungen

und die Grundlage, auf welcher das Verständniss der Metamorphose der Knochen beruht. Es ist bis jetzt indess nicht gelungen, positive Beweise in dieser Richtung beizubringen, und die neuere Literatur bietet hinreichende Belege für die Schwierigkeiten, welche sich der Benandlung dieser Frage auf rein chemischem Wege entgegenstellen; dieselbe findet indess ihre sehr einfache Lösung, wenn neben den chemischen auch die mechanischen Verhältnisse in's Auge gefasst werden: den letzteren haben wir demnach vor Allem unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Beobachtung hat gelehrt, dass ein frisch dem Cadaver entnommener kompakter Knochen, in fein gepulvertem Zustande mit Wasser befeuchtet, sich merklich erwärmt, und, bei mittlerer Sommertemperatur der Luft ausgesetzt, nicht Wasser verliert, sondern aufnimmt, während umgekehrt der kompakte Knochen, selbst unter Wasser gelegt, keine Gewichtszunahme, an der Luft aber eine Gewichtsabnahme erfährt, die einem Verlust von 1—2 % Wasser entspricht. Es liegt somit der Beweis vor, dass der Knochen auch in ganz frischem Zustande das Bestreben zeigt, Wasser aufzunehmen, und dass diese Aufnahme an die Möglichkeit einer Volumvermehrung geknüpft ist; die Starrheit der unorganischen Masse setzt aber der letzteren einen Widerstand entgegen, der durch feines Pulvern aufgehoben wird, und es ist demnach klar, dass die Gewichtsabnahme, welche der kompakte Knochen an der Luft erfährt, direct der Wassermenge entspricht, welche frei in den Canalen fließt. Dieser Schluss ist selbstverständlich und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Aus dem genannten Verhalten geht nun hervor, dass die Ossification auf einer weitgehenden Verdrängung von Wasser beruht, und es lässt sich zunächst der Beweis führen, dass der lufttrockene Knochen weniger Wasser enthält, als den näheren Bestandtheilen in isolirtem lufttrockenem Zustande entspricht; es lässt sich ferner beweisen, dass die Gewichtszunahme, welche die fein gepulverte Masse an der Luft erfährt, auf der Herstellung eines Gleichgewichtszustandes beruht, inder der Wassergehalt,

nach erlangtem constanten Gewicht, direct demjenigen des Knorpels und der Knochenerde in isolirtem Zustande entspricht.

Die letzteren sind nun äusserst hygroskopische Körper. Vom Knorpel ist bekannt, dass er bei mittlerer Sommer-temperatur 16—17% Wasser enthält, welches ihm die Eigenschaft ertheilt, beim Erwärmen zu erweichen, um nach Abgabe einer bestimmten Menge Wasser wieder zu erhärten. Diese Erscheinung kann, trotz der starken Erwärmung der getrockneten und wieder befeuchteten Masse, nicht mehr auf einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser¹⁾, der die Rolle von Krystallwasser spielt, zurückbezogen werden, indem der Beweis vorliegt, dass dasselbe die Stoffmetamorphose vermittelt, selbst dann, wenn der Feuchtigkeitsgrad nicht einmal denjenigen der lufttrocknen Substanz erreicht; indem ferner bewiesen ist, dass der ganze Wassergehalt, der überhaupt durch Anwendung von Wärme ausgetrieben werden kann, beim Trocknen über Schwefelsäure an letztere abgegeben wird.

Die letztgenannte Eigenschaft des Knorpels, an absolut trockner Luft den ganzen Wassergehalt abzugeben, der noch durch Anwendung der höchsten Hitzgrade, durch blosses Trocknen, ohne theilweise Zersetzung der Masse, ausgetrieben werden kann, ist nur der Ausgangspunkt geworden, der den bestimmten Schluss auf die Gegenwart von chemisch gebundenem Wasser im frischen Knochen gestattet.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Entwässerung des feinen Knochenpulvers im Exsiccator nicht vollständig durchgeführt werden kann, und dass sich z. B. beim Femurknochen des Menschen eine Differenz von 1,3% gegenüber der im Luftbad von 130° getrockneten Substanz ergibt. Diese Differenz entspricht annähernd derjenigen Menge Krystallwasser, welche fossiles Elfenbein, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, und nach Verlust von 10% hygroskopischer Feuchtigkeit, unter gleichen Temperatur-

¹⁾ Centralblatt für die medic. Wissenschaften 1871 No. 14.

verhältnissen, abgiebt; und es sei hier bemerkt, dass nicht nur bei fossilem Elfenbein, sondern auch bei fossilen Knochen, sobald die Abwesenheit organischer Materie eine Untersuchung in dieser Richtung überhaupt zulässt, das Krystallwasser, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ, mit grossen Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Es ist nun klar, dass die beiden Thatsachen, der Nachweis einer bestimmten Menge chemisch gebundenen Wassers, welches erfahrungsgemäss allen fossilen Knochen eigen ist, ferner die ausgesprochene Neigung der Knochen, sich diejenigen Mengen hygroscopischer Feuchtigkeit anzueignen, welche Knorpel und Kalkphosphat unter gleichen äusseren Verhältnissen in isolirtem Zustande eigen sind, — dass diese Thatsachen wenig geeignet sind, die Annahme einer molekularen oder gar substituellen Verbindung zu unterstützen, und es kann überhaupt über diese Fragen kein Zweifel mehr obwalten, wenn man das charakteristische Verhalten der thierischen Knochen gegenüber denjenigen des Menschen näher in's Auge fasst.

Der Mensch behauptet in der Natur eine gewisse Ausnahmstellung, indem seine Röhrenknochen 4 % Knochenerde weniger enthalten, als diejenigen sämmtlicher bis jetzt untersuchten Säugethiere, ein Verhältniss, das sich bis in die älteste Steinzeit zurückverfolgen lässt, und demnach nicht auf Unterschiede in der Nahrung oder der Lebensweise zurückzuführen ist. Diese stärkere Infiltration von 4 % Kalksalzen bedingt nun die stärker ausgesprochenen hygroscopischen Eigenschaften z. B. der Rinderknochen, und die stärkere Erwärmung der Masse beim Durchfeuchten mit Wasser. Nachdem nun der Beweis vorliegt, dass die Mehraufnahme von Wasser der durch stärkere Einlagerung von Kalksalzen verdrängten Menge direct entspricht, ist es klar, dass die Annahme jeder chemischen Verbindung fallen muss.

Verbindung und Zersetzung sind im Sinne der neueren Chemie zurückzuführen auf Platzwechsel; ist nun die ausschliessliche Verdrängung von freiem Wasser erwiesen, so fällt zunächst die Annahme einer substituellen Verbindung

von selbst dahin, und es ist nur noch die Möglichkeit einer molekularen Verbindung in's Auge zu fassen. Eine molekulare, d. h. lockere chemische Verbindung zweier Atomcomplexe, mit hervorragend hygroskopischen Eigenschaften, deren Wasser vollständig in die Verbindung eingeht, ist nun nicht denkbar, und es ist somit der Beweis geliefert, dass Knorpel und Kalkphosphat als selbständige Verbindungen auftreten, und dass die organische Grundlage der Knochen die Ossification bloss vermittelt, ohne in chemische Beziehungen zum Kalkphosphat zu treten.

Die geringe Stabilität des Tricalciumphosphates¹⁾, die Neigung aller²⁾ Kalkphosphate sich mit Wasser in saure Salze und in basische Salze von gleicher Grundformel mit weit geringerer Löslichkeitsverhältnissen als dem Tricalciumphosphate entspricht, umzusetzen, und die allgemeine Verbreitung³⁾ dieser Phosphate in der Naturwelt, alle diese Verhältnisse weisen auf ein gemeinsames chemisches Gesetz zurück, das in und ausser dem Körper die Affinitätsverhältnisse dieser Atomcomplexe beherrscht.

Einen charakteristischen Bestandtheil dieser basischen Phosphate bildet nun der Gehalt von Krystallwasser, und dieser Umstand bedingt, bei der Bestimmung der organischen Substanz durch das gewöhnliche Glühverfahren, eine nicht unbedeutende Fehlerquelle. Es ist erwiesen, dass beim Trocknen des Knochens, auch bei den höchsten Temperaturgraden, welche der Knorpel noch erträgt, ohne eine Zersetzung zu erleiden, das Kalkphosphat eine bestimmte Menge Wasser zurückhält, die sich später zu dem bekannten Ausfall von constituirender Kohlensäure addirt, und es erklärt sich demnach die bekannte Thatsache, dass der Stickstoffgehalt eines Knochens niemals dem aus dem Glühverlust berechneten Gehalt an Leim, auch bei Berück-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 827 Nr. 12.

²⁾ E. Reichardt „Ueber neutralen phosphors. Kalk“, Zeitschr. f. analyt. Chemie Jahrg. 11. 1872. S. 275.

³⁾ Petersen, 11. Bericht des Offenb. Ver. f. Naturk. 1872.

sichtigung der accessorischen Bestandtheile, entspricht, sondern stets kleiner gefunden wird.

Dieser Umstand bezeichnet einen tief greifenden Unterschied in der Constitution des Zahnschmelzes und demjenigen des Zahnbeines und der Knochen, indem das erstere weder Krystallwasser noch constituirende Kohlensäure enthält, und demnach durch den Glühverlust, nach Behandlung der Asche mit kohlensaurem Ammoniak, annähernd den Gehalt an organischer Materie anzeigt.

Es liegt nun in der Natur der Sache, dass die mechanische Auffassung der Verhältnisse sich äusserst fruchtbar erweisen muss für die Erklärung einer Reihe von physiologischen Erscheinungen, sie hat aber auch ihre tief greifende mineralogische und geologische Bedeutung. Sie erklärt zunächst in der allereinfachsten Weise die eigenthümliche Erscheinung der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Knochen im todten und lebenden Zustande, indem sie auf die harte Beschaffenheit des Knorpels in der Kälte und dessen Erweichung beim Erwärmen auf die Körpertemperatur, d. h. auf den Umstand hinweist, dass ein Knorpel, der geringeren Wassergehalt als die lufttrockene Substanz besitzt, in höherer Temperatur, unter dem Einfluss der hygroskopischen Feuchtigkeit des Knorpels, die Eigenschaften eines befeuchteten Gewebes annimmt.

Am schlagendsten tritt uns die Bedeutung der mechanischen Verhältnisse in der ganzen Metamorphose der Pfahlbauten entgegen, indem das nämliche Gesetz, das die Unveränderlichkeit des Knochenknorpels unter Wasser bedingt, zugleich die unorganische Metamorphose beherrscht, und in der That hat die ausserordentlich variable Zusammensetzung der ersteren, die anfänglich so wenig Hoffnung für die Deutung chronologischer Verhältnisse versprach, durch den Nachweis, dass diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung in engster Beziehung zu dem ungleichen Erhaltungszustande des Knorpels unter Wasser steht, die besten Beweise für die Herrschaft eines grossen Naturgesetzes beigebracht.

Bei einer früheren Gelegenheit wurde die Unveränderlichkeit des Knochenknorpels unter Wasser auf den Mangel an Wasser zurückgeführt, und die Richtigkeit dieser Annahme wurde in genügender Weise begründet, durch den Nachweis, dass jede Durchfeuchtung des Knorpels dessen Zersetzung einleitet. Der Richtigkeit dieser Annahme kann immerhin noch die Thatsache entgegengestellt werden, dass die organische Grundlage kompakter Röhrenknochen, auch nach der Abfuhr von 7—8 % Knochen-erdesalzen (unter theilweiser Substitution von kohlensaurem Eisenoxydul) und der Aufnahme von 3 % Wasser, dennoch in sehr vielen Fällen sich vollständig unverändert erhalten konnte; in Wirklichkeit wird aber gerade durch die Betonung dieser Verhältnisse der volle Beweis für die allgemeine Gültigkeit der festgestellten Grundsätze beigebracht, indem die Erfahrung lehrt, dass auch durch Eintritt von 3 % Wasser bei den dichtesten Knochen nur ein Gleichgewichtszustand hergestellt wird, der demjenigen der feingepulverten und lufttrockenen Substanz entspricht; in der That lässt sich auch mit Leichtigkeit constatiren, dass ein frisch dem Seegrund entnommener Pfahlbautenknochen, dessen äusseres Ansehen noch die unveränderte Beschaffenheit des Knorpels erkennen lässt, trotz der Aufnahme von annähernd 3 % Wasser, dennoch ein staubtrockenes Pulver liefert, das in vielen Fällen noch hygroscopische Eigenschaften zeigt.

Es ist dadurch der Beweis geliefert, dass die Metamorphose dieser Knochen ausschliesslich unter der Herrschaft eines ungeheuer langsam wirkenden Diffusionsprocesses steht, und dass das einfachste Gesetz, das die Physik kennt, nicht nur die Erhaltung des Knorpels bedingt, sondern auch den Gang und den Verlauf der Metamorphose regelt. Die allmälige Ueberführung des Kalkphosphates in Phosphorit durch Wechselwirkung mit Fluoralkalien, die Verdrängung von kohlensaurem Kalk durch kohlensaures Eisenoxydul, unter Elimination des ersteren, die Abfuhr des grössten Theiles der kohlensauren Magnesia nach rein mineralogischen Gesetzen, alle diese Vorgänge

lassen sich bei der Trockenheit des Knochens und der Armuth unserer Seeegründe an freier Kohlensäure, an kohlen-saurem Eisen und gelösten Fluorverbindungen, als Pro-cesse bezeichnen, deren Wirkung sich im Verlauf vieler Menschenalter vollständig der Beobachtung entzieht; aber schon jetzt lässt sich der Zeitpunkt festsetzen, da die un-organischen Veränderungen einen anderen und rascheren Verlauf nehmen werden, und dieser Zeitpunkt muss ein-treten, sobald durch weitere Aufnahme von Wasser der Knorpel durchfeuchtet erscheint und somit einer allmöglichen Zersetzung anheimfällt.

Die allgemeine Beherrschung dieser Verhältnisse durch ein und dasselbe Naturgesetz tritt uns am deutlichsten in dem ungleichen Grade der Erhaltung der Knochen ver-schiedener Thiere, ja sogar der verschiedenen Knochen eines und desselben Thieres entgegen, und es lässt sich der Satz beweisen, dass die grössere Dichtigkeit der or-ganischen Grundmasse auch die grösste Dauer des Knor-pels unter Wasser bedingt. In allen Fällen ist diese Er-scheinung verknüpft mit der Neigung eine grössere Menge Wasser zu binden, wie sich bei den Knochen der wilden Thiere und den Rippen vom Rind experimentell nachweisen lässt, und die auffallend gute Erhaltung dieser Theile selbst bis in die älteste Pfahlbautenzeit, und die durchaus mangelhafte Erhaltung aller menschlichen Knochen ist der experimentelle Beweis der Natur im Grossen für die all-gemeine Gültigkeit dieses Satzes.

Die vergleichende Untersuchung der Röhrenknochen vom Rind verschiedener Steinstationen hat nun zunächst für die schweizerischen Seen gelehrt, dass alle Knochen, deren Metamorphose ausschliesslich unter der Herrschaft jenes ungeheuer langsam wirkenden Diffusionsprocesses stehen und welche demnach, frisch dem Seegrund ent-nommen, ein staubtrockenes Pulver liefern, annähernd den gleichen Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul (annähernd 3 %), gleichen Fluorgehalt, gleichen mittleren Wasser-gehalt, und im Mittel das gleiche specifische Gewicht be-sitzen; und für die Knochen der ausschliesslichen Bronce-

stationen hat sich als Thatsache herausgestellt, dass hier die nämliche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung herrscht, dagegen hat sich ein Unterschied herausgestellt zu den Knochen der Steinstationen, bedingt durch die ungleiche Dauer der Infiltration. Sie zeigen nämlich einen geringeren Wassergehalt, eine geringere Abfuhr von Kalksalzen und ein höheres specifisches Gewicht nach folgenden Verhältnisszahlen:

Mittlere Zusammensetzung der Röhrenknochen vom Rind verschiedener Pfahlbaustationen.

	Org. Substanz.	Wasser.	Spec. Gew.
Steinzeit	27 Proc.	12,70 Proc.	2,014
Broncezeit	26,52 „	12,20 „	2,020

Diese Zahlen sind für die Deutung chronologischer Verhältnisse so sprechend, dass sie kaum einer Erläuterung bedürfen; eine weitere Ausführung dieses Themas schlägt dagegen nicht mehr ein in unser Gebiet. Unter allen Umständen ist festzuhalten, dass eine Bedingung zur Zersetzung in der eigenen Masse der Knochen fehlt, und dass letztere, durch den freien Einfluss der Atmosphärien z. B. in porösem Boden eingeleitet, nur äusserst langsam von Aussen nach Innen, aber niemals gleichzeitig durch die ganze Masse erfolgt. An die Trockenheit des Gewebes auch unter Wasser knüpft sich die geologische Bedeutung der Metamorphose der Knochen; es tritt uns hier das Walten der nämlichen Kräfte entgegen, welches in der Naturwelt im Grossen die Umwandlung ganzer Gebirge bewirkt.

Bern.

Ueber die Löslichkeit und die Dissociation des sauren kohlensauren Kaliums, Natriums und Ammoniums;

von

Dr. H. O. Dibbits.

§ 1. Die Zersetzung durch Wasser.

Die Zersetzung, welcher die sauren kohlensauren Alkalien in wässriger Lösung unterliegen, ist, wenigstens für das Kalium- und das Natriumsalz, schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. Der berühmte H. Rose¹⁾ theilte in Bezug auf diese Salze im Jahre 1835 folgende Versuche mit. Als er die Lösung des sauren kohlensauren Kaliums entweder unter gewöhnlichem Luftdruck oder im luftleeren Raume verdampfen liess, verlor sie eine ansehnliche Menge Kohlensäure, im luftleeren Raume sogar in einzelnen grossen Blasen. Als er die Lösung des Salzes unter gewöhnlichem Luftdruck bei der gewöhnlichen Temperatur neben Schwefelsäure und einer grossen Menge festen Kalis zur Trockne verdampfte, den Rückstand wieder in Wasser löste und wieder zur Trockne verdampfte, und diese Operation noch einige Male wiederholte, war das Salz beinahe ganz in das neutrale Carbonat verwandelt. Auch beim Kochen der Lösung sah er Kohlensäure entweichen, und wurde das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so blieb ebenfalls fast nur neutrales Carbonat zurück. — Dieselben Versuche stellte er auch mit dem sauren kohlensauren Natrium an, wobei er ganz dieselben Resultate erhielt.

Kurz darauf, im Jahre 1837, zeigte Gustav Magnus²⁾, dass ein Strom von Wasserstoff einer Lösung von saurem kohlensaurem Natrium eine sehr merkbare Menge Kohlen-

¹⁾ Pogg. Ann. 34, 158.

²⁾ Pogg. Ann. 40, 590.

418 Dibbits: Ueber die Löslichkeit und d. Dissociation

säure entzieht. Diese Methode wurde im Jahre 1845 von R. F. Marchand¹⁾ bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Blut, zur Bestimmung der Grösse der Zersetzung angewandt. Er beschreibt seine Versuche wie folgt: „Durch eine bei 0° vollkommen gesättigte Auflösung von reinem saurem kohlensaurem Natron, deren Volumen 140 Cbc. betrug, wurde ein starker Strom feuchter atmosphärischer Luft geleitet, während die in einem hohen Glascylinder sich befindende Flüssigkeit stets von schmelzendem Eise umgeben war. Nachdem anderthalb Millionen Cubikcentimeter Luft hindurchgeströmt waren, untersuchte ich die Zusammensetzung der Lösung, indem ich in zwei abgewogenen Mengen einmal das Natron, einmal die Kohlensäure bestimmte. Ich fand auf 1,785 Grm. Natron 1,892 Grm. Kohlensäure, oder auf 390 Theile Natron 402 Theile Kohlensäure. Dies ist das Verhältniss wie 2 Aeq. Natron zu 3 Aeq. Kohlensäure, denn dieses Verhältniss würde sein $2 \cdot 390 \text{ NaO}^2)$ zu $2 \cdot 412,5 \text{ CO}_2$. Man kann daher mit Recht annehmen, dass auf diese Weise das saure kohlensaure Salz in das Sesquicarbonat umgewandelt wird.“

„Als die bei 0° gesättigte Lösung bis 38° erwärmt und während der ganzen Behandlung auf dieser Temperatur erhalten wurde, leitete ich zwei Millionen Cubikcentimeter Luft hindurch. Die Kohlensäure-Entwicklung war diesmal viel stärker als vorher. Ausser den durchstreichenden Luftblasen stiegen zahlreiche feine Gasperlen in die Höhe, und das durchströmende Gas zeigte den deutlichen Geruch nach Kohlensäure.“

„Nachdem diese grosse Menge Luft durch die Lösung geströmt war, wurde ihre Zusammensetzung geprüft. Auf 390 Theile Natron waren diesmal 290 Theile Kohlensäure enthalten. Ich zweifle nicht, dass ein noch anhaltenderer Luftstrom das Verhältniss endlich auf 390:275 gebracht

¹⁾ Dies Journ. 35, 389.

²⁾ O = 8.

haben würde, und hielt es für überflüssig, diesen Versuch noch weiter auszudehnen.“

Aus den erwähnten Versuchen geht deutlich hervor, dass die beiden sauren kohlen-sauren Salze (des Kaliums und des Natriums) in der Lösung theilweise zersetzt sind, und die Folge davon ist, dass die Lösungen, wenn sie der Luft ausgesetzt sind, Kohlensäure verlieren. Hat die Lösung eines dieser Salze Kohlensäure verloren, so wird, — wie schon H. Rose bemerkte, — eine neue Quantität Salz zersetzt, so dass wieder Kohlensäure entweichen kann, worauf wieder ein neuer Theil des Salzes zersetzt wird, bis schliesslich bei steter Fortführung der Kohlensäure das saure Carbonat vollständig in neutrales umgeändert ist. Das Entweichen der freien Kohlensäure hängt nicht vom Drucke der Luft oder anderer Gase ab, sondern nur vom Drucke, den die Kohlensäure selbst über der Lösung auf die Lösung ausübt. Setzt man die Lösung der Luft aus, so wird die entwichene Kohlensäure vorübergehend eine dünne Schicht über der Lösung bilden, welche dem weiteren Entweichen der Kohlensäure und also der weiteren Zersetzung des Salzes entgegen wirkt. „Nimmt man indessen,“ sagt Rose, „diese Schicht der Kohlensäure fort, sei es, indem man die Auflösung kocht, wobei die Wasserdämpfe die Kohlensäure fortreiben, oder durch Einwirkung des luftleeren Raumes, besonders aber durch neben die Auflösung gestelltes Kalihydrat, so entweicht Kohlensäure in Menge, und durch lange fortwährende Einwirkung der genannten Mittel würde endlich das zweifach kohlen-saure Kali (oder Natron) sich vollständig in einfach kohlen-saures verwandeln.“ Wenn hingegen die entwichene Kohlensäure ihren Druck auf die Lösung bleibend ausübt, so hört, sobald ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht ist, das Entweichen der Kohlensäure auf, und die weitere Zersetzung des Salzes wird verhindert. Die Zersetzung wird um so kleiner sein, je grösser der Druck der Kohlensäure auf die Lösung ist, und wenn dieser Druck sehr gross wäre, würde wahrscheinlich gar keine Zersetzung stattfinden.

Aus dem Gesagten folgt, dass feuchte Krystalle von saurem kohlensaurem Kalium oder Natrium, also Krystalle welche mit einer Schicht Lösung bedeckt sind, wenn sie während des Trocknens, auch bei der gewöhnlichen Temperatur, der Luft ausgesetzt sind, — sei es feuchter oder trockner Luft, — immer etwas Kohlensäure verlieren und dadurch mit einer Schicht neutralen Carbonates bedeckt werden, während die beiden Salze im trocknen Zustande sich erst bei einer viel höheren Temperatur zu zersetzen beginnen.¹⁾ Man muss also die Krystalle, wenn man sie ganz frei von neutralem Carbonate darstellen will, in einer Atmosphäre von Kohlensäure trocknen. Der Kohlensäureverlust beim Trocknen der Krystalle in der Luft lässt sich durch die Analyse leicht nachweisen. Dieser Verlust ist indessen beim Natriumsalz geringer als beim Kaliumsalz, was sich leicht erklären lässt. Denn das einmal gebildete neutrale Natriumcarbonat zieht nur sehr langsam Wasser aus der Luft an, sodass die Krystalle in kurzer Zeit trocken sind. Beim Kaliumsalze hingegen nimmt das gebildete neutrale Carbonat, jedesmal wenn es mit feuchter Luft in Berührung kommt, schnell wieder Wasser auf; dieses Wasser wird wieder einen Theil des sauren Carbonates auflösen und giebt also von Neuem Veranlassung zu theilweiser Zersetzung und also zum Entweichen von Kohlensäure. Ein paar Analysen mögen dies bestätigen.

Krystalle von reinem saurem kohlensaurem Kalium, die von Sulphat und Chlorid absolut frei waren, wurden zwischen Filtrirpapier gepresst und sodann in trockener Luft über Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet. Reines saures kohlensaures Natrium wurde ebenso behandelt. Drei Analysen von jedem gaben mir:

¹⁾ Nach den Untersuchungen von A. D. van Riemsdyk (*De scheik. werking der warmte op anorg. verbindingen*, Seite 77) fängt saures kohlensaures Kalium, im absolut trocknen Zustande, erst bei 106° an, die erste Spur von Kohlensäure zu verlieren, saures kohlensaures Natrium, absolut trocken, bei 61° C.

Saures kohlensaures Kalium.

	Glühverlust.	Kohlensäure (CO ₂).
I	31,15 %	40,93 %
	31,08 „	42,02 „
	31,40 „	42,36 „
	<hr/>	<hr/>
	31,21 %	41,77 %
	31,00 „	44,00 „

Saures kohlensaures Natrium.

	Glühverlust.	Kohlensäure (CO ₂).
I.	36,67 %	52,07 %
II.	36,68 „	52,12 „
III.	36,73 „	51,97 „
	<hr/>	<hr/>
Mittel	36,69 %	52,05 %
Berechnet	36,90 „	52,38 „

Wie man sieht, wurde beim Kaliumsalz immer zu wenig Kohlensäure und zu viel Wasser gefunden; es enthielt also neutrales Carbonat. Beim Natriumsalz war ebenso der Gehalt an Kohlensäure zu klein, dabei aber auch der Glühverlust geringer als der berechnete. Berücksichtigt man jedoch, dass das neutrale Natriumcarbonat, wenn es ursprünglich wasserhaltig war, in trockner Luft bei der gewöhnlichen Temperatur 1 Molekül Wasser behält¹⁾, und dass also $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ nur 14,5 % Glühverlust und 35,3 % Kohlensäure geben muss, so ergibt sich aus den kleineren Werthen sowohl des gefundenen Glühverlustes als der gefundenen Menge Kohlensäure, dass die über Schwefelsäure in Luft getrockneten Krystalle etwas neutrales Carbonat enthielten.

Als ich aber dieselben Krystalle der beiden Salze, während sie noch feucht waren, in einen mit trockner Kohlensäure gefüllten Raume brachte und sie darin mehrere Tage über Schwefelsäure trocknen liess, während die Kohlensäure täglich erneuert wurde, fand ich bei bei-

¹⁾ G. J. Mulder, *Bydragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water*, S. 131.

den Salzen sowohl den Glühverlust als den Kohlensäuregehalt viel näher mit den berechneten Zahlen übereinstimmend (siehe unten Seite 428 und 432). Auf diese Weise können also die sauren kohlensäuren Salze ganz und gar frei von neutralem Carbonat sein.

Das saure kohlensäure Ammonium unterliegt derselben Zersetzung, wenn es in Wasser gelöst ist, und, wie man unten sehen wird, in noch stärkerem Maasse als die beiden andern. Die Kohlensäure entweicht aus der wässerigen Lösung, auch schon bei niedrigen Temperaturen, in grosser Menge. Es ist indessen leicht, dieses Salz im festen Zustande ganz frei von neutralem Carbonat darzustellen, wegen der Flüchtigkeit des letzteren. Trocknet man die feuchten Krystalle in trockner Luft über Schwefelsäure und kaustischem Kali oder Natron, so werden die flüchtigen Zersetzungsproducte — Kohlensäure, neutrales Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Wasser — alle rasch absorbirt und das saure Carbonat bleibt rein zurück (s. S. 435).

§ 2. Die Löslichkeit in Wasser.

Die Löslichkeit des sauren kohlensäuren Kaliums und Natriums ist schon im Jahre 1843 von Poggiale bestimmt worden, die des sauren kohlensäuren Ammoniums, so viel ich weiss, noch niemals. Die Löslichkeit der beiden erstgenannten Salze in 100 Theilen Wasser giebt Poggiale an wie folgt¹⁾:

¹⁾ Ann. ch. Phys. [3] 8, 468. — Poggiale giebt hier für jedes Salz zwei Tabellen, mit den Ueberschriften: Bicarbonate de potasse anhydre und Bicarb. de potasse cristallisé; Bicarb. de soude anhydre und Bicarb. de soude cristallisé. Es ist aber leicht einzusehen, dass die erste Tabelle für jedes Salz (sel anhydre), die von einigen Autoren angenommen ist, aus der zweiten (sel cristallisé) berechnet ist, und dass die erste, wie sich leicht nachrechnen lässt, sich bezieht auf die unbekanntere Verbindung $K_2C_2O_5$ resp.

Temperatur.	Saures	Saures
	kohlensaures Kalium.	kohlensaures Natrium.
0°	19,61	8,95
10°	23,23	10,04
20°	26,91	11,15
30°	30,57	12,24
40°	34,15	13,36
50°	37,92	14,45
60°	41,35	15,57
70°	45,24	16,69

Dass aber viele Löslichkeitsbestimmungen von Poggiale kein grosses Zutrauen verdienen, darauf hat schon G. J. Mulder¹⁾ hingewiesen, der sie „in vielen Fällen Modelle von Ungenauigkeit und Unwahrheit“ nennt. Es scheint, dass Poggiale die genannten Zahlen durch graphische Interpolation aus schlecht bestimmten geraden Linien abgeleitet hat. Von der Zersetzung des Salzes in der Lösung macht er gar keine Erwähnung; nur sagt er, dass oberhalb 70° die Lösungen der beiden Salze Kohlensäure verlieren, und er deshalb die Löslichkeit oberhalb 70° nicht bestimmen konnte; aber von einem Kohlensäureverlust oder einer Zersetzung der Salze bei niedrigeren Temperaturen — welche ihm bei genauen Untersuchungen doch schwerlich ganz hätte entgehen können, und welche von H. Rose schon längst gefunden war — spricht er kein Wort. Seine Bestimmungen weichen denn auch, wie man unten sehen wird, von den meinigen ansehnlich ab.

Ausser diesen Angaben von Poggiale liegen, so viel ich weiss, nur noch ein paar vereinzelte Bestimmungen

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, oder nach der älteren Schreibweise $\text{KO}, 2\text{CO}_2$, resp. $\text{NaO}, 2\text{CO}_2$, während die zweite gilt für die einzigen bekannten Verbindungen KHCO_3 , resp. NaHCO_3 , oder nach der älteren Schreibweise $\text{KO}, \text{HO}, 2\text{CO}_2$, resp. $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{CO}_2$. Die Zahlen der zweiten Tabelle sind natürlich als die von Poggiale gefundenen Werthe zu betrachten.

¹⁾ G. J. Mulder. Bydragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water, S. 10.

424 Dibbits: Ueber die Löslichkeit und d. Dissociation

vor. Anthon¹⁾ giebt an, dass 100 Theile Wasser, bei 19°—11,25° C. (8°—9° R.),

24,4 Theile saures kohlen-saures Kalium,
8,3 „ „ „ Natrium

auffösen. Letztere Zahl stimmt für 11,25° mit meinen Versuchen sehr gut überein, erstere aber nicht. Endlich erwähnt Redwood²⁾ noch eine Bestimmung für das Kaliumsalz, nach welcher 1 Theil Salz bei 15° 3 $\frac{1}{2}$ Theile Wasser zur Lösung erfordert, oder 28,6 Theile Salz auf 100 Theile Wasser. Auch diese Zahl stimmt mit meinen Versuchen nicht überein. Keiner der beiden letztgenannten Forscher erwähnt die Zersetzung der Salze in der Lösung bei niedrigen Temperaturen.

Ich habe versucht, die Löslichkeit der drei genannten sauren kohlen-sauren Salze in Wasser zu bestimmen unter Umständen, wobei die oben erwähnte Zersetzung so viel als möglich verhindert wurde. Ich wandte dazu kleine Fläschchen an von 40 bis 50 Cc. Inhalt, welche, nachdem sie mit reinem, von neutralem Carbonate freiem Salze und Wasser (ersteres im Ueberschuss) bis zum Halse gefüllt waren, mit einem fehlerfreien Korkstöpsel geschlossen wurden: Ueber der Lösung im Fläschchen blieb dann nur eine Luftblase von höchstens 2 Cc. Inhalt übrig. Es war nicht möglich, das Fläschchen ganz anzufüllen, 1) weil dadurch das Schütteln sehr erschwert sein würde, und 2) wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit beim Erwärmen. Die kleine Luftblase im Halse des Fläschchens durch Kohlensäure zu ersetzen, schien mir nicht rathsam, da die Kohlensäure sich im Wasser auflösen würde und ich so gut wie möglich die Löslichkeit in reinem Wasser zu bestimmen wünschte. Es ergab sich bald, dass die bei der

¹⁾ Dingler's Polyt. Journ. 161, 216. — Chem. Centralblatt 1861, S. 629.

²⁾ Nach Otto, Ausführl. Lehrbuch der anorg. Chem. 4. Aufl. II. S. 141.

Zersetzung des aufgelösten Salzes frei gewordene Kohlensäure immer einen grossen Druck auf die Innenseite des Fläschchens und den Pfropfen ausübte, um so grösser, je höher die Temperatur war. Deshalb wurde der Pfropfen immer mit einer starken Schnur auf dem Fläschchen befestigt. Wenn ich diese Vorsorge vernachlässigte, so geschah es öfters, besonders bei höheren Temperaturen, dass der Pfropfen mit einem Knall emporgeschleudert, oder doch gehoben wurde, wobei seitwärts Kohlensäure entwich. Der Versuch wurde dann als gescheitert betrachtet. Denn, falls Kohlensäure entwichen ist, enthält die Lösung mehr neutrales Carbonat, das in den drei Fällen viel löslicher ist als das saure Carbonat, und sowohl die Kohlensäure- als die Metallbestimmung fielen dann auch immer zu hoch aus.

Die über 0° gesättigten Lösungen wurden erhalten durch anhaltendes Schütteln bei möglichst constanten Temperaturen, unter 10° in der Luft, über 10° in einem grossen Wasserbade. Das Fläschchen stand dann bis zum oberen Theile des Halses im Wasser und wurde unter Wasser geschüttelt. Um Uebersättigung zu vermeiden, wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur eher etwas stieg als sank. Die Temperatur wurde immer in der Lösung selbst bestimmt mittelst eines Thermometers, das vorher in einem nahe stehenden Luftbade bis zur Temperatur des Wasserbades erwärmt war. Das hierzu angewandte Thermometer war bei allen Versuchen dasselbe; vor dem Anfang dieser Löslichkeitsbestimmungen zeigte es, sowohl bei 0° als bei 100° , $0,2^{\circ}$ zu hoch, und nach Ablauf aller Bestimmungen hatte es sich höchstens um $0,1^{\circ}$ geändert. Die Temperaturangaben sind natürlich für diesen Fehler des Thermometers corrigirt.

Die bei 0° gesättigten Lösungen wurden auf folgende Weise erhalten. Das Fläschchen wurde bei der Temperatur von 5° oder 6° mit Salz und Wasser gefüllt und gleich darauf mit Pfropfen und Schnur verschlossen. Es wurde dann einige Stunden bei 5° oder 6° geschüttelt und darauf in ein grosses Becken mit schmelzendem Eise gestellt, worin es fünf bis acht Tage verweilte. Die

Temperatur des Zimmers, worin das Eisbecken sich befand, schwankte von 4° bis 7° . Die Eisschicht, welche die Fläschchen umgab, hatte eine Dicke von wenigstens 2 Decimeter und wurde täglich erneuert.

Wenn das Fläschchen, worin die gesättigte Lösung bereitet war, geöffnet wurde, entwich immer hörbar Kohlensäure. Sogar bei 0° entwickelten sich, nachdem der Pfropfen entfernt war, bei den drei Salzen, deren Löslichkeit ich bestimmt habe, in der Lösung kleine Bläschen Kohlensäure, und bei höheren Temperaturen fand ein viel stärkeres Aufbrausen statt. Es genügte oft, die Schnur, mit welcher der Pfropfen befestigt war, durchzuschneiden, damit der Pfropfen wie von einer Champagnerflasche empor geschleudert wurde. Beim Natriumsalz geschah dies zuerst bei $40,6^{\circ}$, beim Kaliumsalz schon bei $21,5^{\circ}$, und beim Ammoniumsalz schon bei noch niedrigeren Temperaturen. Da die Salze immer in Pulverform angewandt waren und die aufsteigenden Blasen Kohlensäure oft kleine Salztheilchen mit sich in die Höhe führten, so war einige Umsicht nöthig, um die gesättigte Lösung ganz klar zu erhalten. Bei niedrigeren Temperaturen wurde die Lösung deshalb durch ein trocknes, wenn nöthig etwas erwärmtes, Filter filtrirt; bei Temperaturen oberhalb 40° , wo das Abkühlen der Lösung während des Filtrirens schwerlich ganz zu vermeiden war, wurde, unmittelbar nachdem das erste, starke Aufbrausen vorüber war, mittelst einer Pipette, welche vorher in einem Luftbade bis zur Temperatur der Lösung erwärmt war, ein Theil der Lösung aus dem Fläschchen genommen, und nur wenn diese klar, zu den Bestimmungen angewandt.

Von derselben Lösung wurden immer zwei Theile untersucht, einer zur Bestimmung der Kohlensäure, der andere zur Bestimmung des Metalls. Der Theil der Lösung, worin die Kohlensäure bestimmt werden sollte, wurde in ein gewogenes, gläsernes Kölbchen aufgefangen, das gleich darauf geschlossen und wieder gewogen wurde, und darin wurde, unmittelbar nach der letzten Wägung, die Kohlensäure bestimmt. Diese wurde durch

verdünnte Schwefelsäure ausgetrieben, und, nachdem sie durch neutrales Calciumchlorid getrocknet war, in zwei Röhren mit Natronkalk aufgefangen, von denen die zweite niemals mehr als einige Milligramme an Gewicht zunahm. Das Gewicht der Kohlensäure betrug bei jeder Bestimmung 0,7—1,3 Gramme.

Der andere Theil der gesättigten Lösung wurde ebenfalls möglichst schnell gewogen, und, je nach dem Metalle, verschieden behandelt.

Beim Kaliumsalze wurde dieser Theil der Lösung in einem gewogenen gläsernen Kölbchen mit langem Halse aufgefangen; das Salz wurde mittelst Salpetersäure in Nitrat verwandelt, in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und zuletzt einige Stunden auf 150° — 160° erhitzt; der erhaltene Salpeter, dessen Gewicht bei jeder Bestimmung 1,5—2,5 Gramme betrug, wurde immer, nachdem er gewogen war, sowohl mit blauem als mit rothem Lakmuspapier auf seine Neutralität geprüft.

Beim Natriumsalze wurde der Theil der Lösung, worin das Natrium bestimmt werden sollte, in einem gewogenen Platintiegel aufgefangen. Der Inhalt des Tiegels wurde auf einem Wasserbade erwärmt, dessen Wasser niemals heisser war als 70° , bisweilen nur 60° oder 50° . Auf diese Weise verdampft die Lösung des sauren kohlen-sauren Natriums ganz ohne sichtbare Gasentwicklung, und also ohne den geringsten Verlust durch Spritzen. Schliesslich wurde das Wasserbad zum Kochen gebracht; das trockne Salz wurde dann im bedeckten Tiegel, anfangs sehr schwach, allmählich etwas stärker, über der freien Flamme erhitzt und zuletzt schwach geglüht, jedoch ohne dass das neutrale Natriumcarbonat zum Schmelzen kam.

Beim Ammoniumsalze wurde der Theil der gesättigten Lösung, worin ich das Ammonium bestimmen wollte, wieder in ein gewogenes, gläsernes Kölbchen mit langem Halse aufgefangen, das gleich darauf geschlossen wurde. Um einem Verluste an Ammoniak möglichst vorzubeugen, wurde das gelöste Salz, unmittelbar nachdem das Kölbchen

wieder gewogen war, bei schiefem Stande des Kölbchens, mittelst Salzsäure in Chlorammonium verwandelt. Die Lösung wurde dann in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und das Chlorammonium auf demselben erwärmt, bis das Gewicht constant war.

§ 3. Saures kohlensaures Kalium.

Das zu diesen Bestimmungen angewandte Salz wurde auf folgende Weise bereitet. Krystallisirtes, saures kohlensaures Kalium, das nur noch Spuren von Sulphat und Chlorid enthielt, wurde aus Wasser von 50°—60° umkrystallisirt; die jetzt erhaltenen Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier gepresst, zerrieben und gleich darauf, in kleinen Portionen, in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Kohlensäure wurde täglich erneuert. So erhielt ich aus 1 Kilogramm der ursprünglichen Krystalle über 300 Gramm sehr reines Salz, das keine Spur von Sulphat und Chlorid mehr enthielt, und von neutralem Carbonat ebenfalls vollkommen frei war, wie aus den folgenden drei Bestimmungen, zu denen jedesmal 4—6 Gramme Salz angewandt wurden, hervorgeht. Diese Bestimmungen wurden zu verschiedenen Zeiten angestellt. Die Kohlensäure wurde auf die oben beschriebene Art (Seite 426) bestimmt.

	Glühverlust.	Kohlensäure (CO ₂).
I.	30,99 %	43,95 %
II.	31,00 „	43,94 „
III.	31,00 „	44,00 „
Mittel	31,00 %	43,97 %
Berechnet	31,00 „	44,00 „

Ueber 60° konnte ich die Löslichkeit nicht bestimmen, weil die Spannung der freien Kohlensäure bei höheren Temperaturen zu gross wurde. Ich erhielt die folgenden

Zahlen, welche ich, um die Uebersicht zu erleichtern, alle auf 10 Gramm der gesättigten Lösung reducirt habe.

Saures kohlenensaures Kalium.

Versuchsnummer.	Temperatur.	10 Gramme gesättigte Lösung gaben:	
		KNO ₃	CO ₂
1	0°	1,2537 Gramme	0,6008 Gramme
2	0°	1,8527 „	0,8018 „
3	0°	1,6530 „	0,8018 „
4	5,5°	2,0398 „	0,8783 „
5	11,0°	2,2262 „	0,9536 „
6	16,3°	2,4034 „	1,0265 „
7	21,5°	2,5745 „	1,0970 „
8	27,4°	2,7616 „	1,1737 „
9	32,2°	2,9138 „	1,2345 „
10	37,5°	3,0813 „	1,3009 „
11	41,8°	3,2171 „	1,3558 „
12	46,3°	3,3643 „	1,4147 „
13	51,4°	3,5283 „	1,4832 „
14	54,9°	3,6455 „	1,5262 „
15	59,0°	3,7903 „	1,5486 „

Aus diesen Zahlen habe ich die Löslichkeit auf die folgende, von der gewöhnlichen etwas abweichende Weise berechnet. Aus der gesammten Quantität KNO₃, d. h. aus der gefundenen Quantität K, berechnete ich die CO₂, die gefunden hätte werden müssen, wenn keine CO₂ entwichen war; der Unterschied zwischen diesem Werthe und der direct gefundenen Quantität CO₂ giebt die Quantität CO₂ an, welche beim Oeffnen des Fläschchens entwichen ist. Diese entwichene Quantität CO₂ gehörte zu der Lösung, und ihr Gewicht ist also dem Gewichte der gesättigten Lösung hinzugefügt.

Ein Beispiel möge das Gesagte erklären. Beim Versuche No. 15. Temp. = 59,0°, wurde gefunden:

in 10 Grm. der gesättigten Lösung:

3,7903 Grm. KNO₃ = 3,7528 Grm. KHCO₃ = 1,6512 Grm. CO₂

Gefunden: 1,5486 „ „

Differenz: 0,1026 Grm. CO₂

430 Dibbits: Ueber die Löslichkeit und d. Dissociation

Beim Oeffnen des Fläschchens und beim Uebergiessen oder Filtriren hatten also 10 Grm. Lösung 0,1026 Grm. CO_2 verloren.

3,7528 Grm. KHCO_3 waren also, als das Fläschchen noch geschlossen war, nicht in 10 Grammen, sondern in 10,1026 Grammen der gesättigten Lösung aufgelöst gewesen. Für die Löslichkeit in 100 Theilen Wasser ergibt sich daraus: 59,10, während man, ohne diese Correction für die verdampfte Kohlensäure, die Zahl 60,07 finden würde.

Auf diese Weise habe ich aus den oben mitgetheilten Zahlen folgende Tabelle berechnet.

Saures kohlensaures Kalium.

Versuchs- nummer.	Tempe- ratur.	CO_2		Löslichkeit in 100 Th. Wasser.
		zu wenig in 10 Gramm gesätt. Lösung.	zu wenig in Proc. der CO_2 .	
1	0°	0,0067 Gramme	0,8	22,46
2	0°	0,0053 „	0,7	22,45
3	0°	0,0054 „	0,4	22,45
4	5,5°	0,0103 „	1,2	25,27
5	11,0°	0,0162 „	1,7	28,22
6	16,3°	0,0205 „	2,0	31,14
7	21,5°	0,0246 „	2,2	34,10
8	27,4°	0,0294 „	2,4	37,48
9	32,2°	0,0349 „	2,7	40,35
10	37,5°	0,0415 „	3,1	43,64
11	41,8°	0,0457 „	3,3	46,43
12	46,3°	0,0510 „	3,5	49,57
13	51,4°	0,0539 „	3,4	53,25
14	54,9°	0,0619 „	3,9	55,94
15	59,0°	0,1026 „	6,2	59,10

Wie nach dem früher Gesagten über die Zersetzung des gelösten Salzes zu erwarten war, wurde immer zu wenig Kohlensäure gefunden. Berücksichtigt man, dass die Kohlensäure immer möglichst schnell bestimmt und die Lösungen alle auf dieselbe Weise behandelt wurden, so folgt daraus, dass die Zahlen, welche den Kohlensäure-

verlust bei verschiedenen Temperaturen ausdrücken, sich unter einander vergleichen lassen. Man sieht, dass der Kohlensäureverlust mit steigender Temperatur zunimmt, nicht nur wenn man ihn in absoluter Quantität auf 10 Gramme gesättigter Lösung ausdrückt, sondern auch, und um so mehr, wenn man ihn auf 10 Gramme Wasser berechnet. Auch wenn man den Kohlensäureverlust in Procenten der ganzen Quantität Kohlensäure ausdrückt, wird er mit steigender Temperatur immer grösser. Dies rührt wohl, ausser von dem Abnehmen des Absorptionscoefficienten der Kohlensäure, davon her, dass bei steigender Temperatur die Zersetzung des Salzes grösser wird.

Auf die Spannung der freien Kohlensäure in der gesättigten Lösung komme ich am Schluss dieser Abhandlung noch kurz zurück. (Seite 440.)

Die Löslichkeitslinie ist eine schwach gekrümmte Curve, deren concave Seite nach oben gekehrt ist. Die Tabelle der Löslichkeit folgt unten (S. 439).

§ 4. Saures kohlen-saures Natrium.

Das zu den Bestimmungen angewandte Salz wurde erhalten durch Umkrystallisiren des schon ziemlich reinen käuflichen Salzes aus Wasser von etwa 60°. Die erhaltenen Krystalle wurden zerrieben, zweimal mit einer grossen Menge kalten Wassers abgespült, zwischen Filtrirpapier gepresst, und schliesslich in Portionen in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Aus 1 Kilogramm des ursprünglichen Salzes erhielt ich also etwa 300 Gramm Salz in Pulverform, das von Sulphat und Chlorid, und dabei auch von neutralem Carbonat vollkommen frei war. Bei drei Bestimmungen erhielt ich:

432 Dibbits: Ueber die Löslichkeit und d. Dissociation

	Glühverlust.	Kohlensäure (CO ₂).
I.	36,88 ‰	52,25 ‰
II.	36,88 „	52,38 „
III.	36,90 „	52,36 „
Mittel:	36,89 ‰	52,33 ‰
Berechnet:	36,90 „	52,38 „

Die Löslichkeit dieses Salzes habe ich bestimmt bis 60°. Auf höhere Temperaturen habe ich meine Bestimmungen nicht ausgedehnt, weil die Spannung der freien Kohlensäure zu gross wurde. Dazu kommt, dass nach den Untersuchungen von A. D. van Riemschyk¹⁾ das trockne Salz — also ohne alle Mitwirkung des Wassers — sich schon bei 61° zu zersetzen beginnt. Bei 61° und darüber wird also, wenn man Wasser mit einem Ueberschusse des Salzes schüttelt, auch das nicht gelöste Salz sich in neutrales Carbonat, Kohlensäure und Wasser zersetzen, und die gefundene Menge des gelösten Salzes würde dann eine ganz andere Bedeutung erhalten.

Meine Versuche gaben folgende Zahlen, die wieder auf 10 Gramme der gesättigten Lösung reducirt sind.

Saures kohlensaures Natrium.

Versuchsnummer.	Temperatur.	10 Gramme gesättigter Lösung gaben:	
		NaCO ₃	CO ₂
1	0°	0,4057 Gramme	0,3323 Gramme
2	0°	0,4065 „	0,3332 „
3	0°	0,4063 „	0,3329 „
4	5,6°	0,4428 „	0,3613 „
5	8,2°	0,4620 „	0,3764 „
6	14,8°	0,5124 „	0,4165 „
7	20,5°	0,5573 „	0,4524 „
8	24,8°	0,5913 „	0,4792 „
9	30,2°	0,6336 „	0,5127 „
10	34,7°	0,6695 „	0,5415 „
11	40,6°	0,7192 „	0,5808 „
12	44,8°	0,7554 „	0,6030 „
13	51,4°	0,8150 „	0,6524 „
14	57,2°	0,8684 „	0,6887 „
15	60,0°	0,8945 „	0,6990 „

¹⁾ De scheikundige werking der warmte op anorg. verbindingen, S. 71.

d. sauren kohlens. Kaliums, Natriums u. Ammoniums. 433

Aus diesen Zahlen habe ich, in der beim Kaliumsalz angegebenen Weise (S. 430), folgende Tabelle berechnet.

Saures kohlensaures Natrium.

Versuchsnummer.	Temperatur.	CO ₂	CO ₂	Löslichkeit in 100 Th. Wasser.
		zu wenig in 10 Gramm gesätt. Lösung.	zu wenig in Proc. der CO ₂ .	
1	0 ^o	0,0045 Gramme	1,3	6,87
2	0 ^o	0,0043 „	1,3	6,88
3	0 ^o	0,0044 „	1,3	6,88
4	5,6 ^o	0,0063 „	1,7	7,54
5	8,2 ^o	0,0071 „	1,8	7,89
6	14,8 ^o	0,0089 „	2,1	8,83
7	20,5 ^o	0,0103 „	2,2	9,68
8	24,8 ^o	0,0117 „	2,4	10,33
9	30,2 ^o	0,0133 „	2,5	11,15
10	34,7 ^o	0,0143 „	2,6	11,65
11	40,6 ^o	0,0163 „	2,7	12,84
12	44,8 ^o	0,0191 „	3,0	13,57
13	51,4 ^o	0,0242 „	3,6	14,79
14	57,2 ^o	0,0322 „	4,5	15,90
15	60,0 ^o	0,0436 „	5,9	16,14

Man sieht, dass der Kohlensäureverlust, obgleich die Lösungen alle auf dieselbe Weise behandelt wurden, bei steigender Temperatur immer grösser wird. Auch die Spannung der freien Kohlensäure nimmt zu mit der Temperatur (siehe Seite 442), was wohl auf eine Zunahme der Zersetzung bei steigender Temperatur hindeutet.

Die Löslichkeitslinie ist, ähnlich der des Kaliumsalzes, eine Curve mit schwächer Krümmung, deren concave Seite nach oben gekehrt ist. Die Krümmung ist aber schwächer als beim Kaliumsalz; zwischen 15^o und 30^o ist die Curve von einer geraden Linie kaum zu unterscheiden. Die Tabelle der Löslichkeit folgt unten (S. 439).

§ 5. Saures kohlensaures Ammonium.

Die verschiedenen Entstehungsweisen dieses Salzes sind zuerst von H. Rose ¹⁾ ausführlich beschrieben worden. Er schrieb demselben, je nach der Weise der Bereitung, einen verschiedenen Wassergehalt zu. Deville ²⁾ aber zeigte — wie ich dies auch bestätigt fand —, dass das Salz immer wasserfrei krystallisirt, d. h. dass die Krystalle immer die Zusammensetzung haben, welche durch die Formel $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ausgedrückt wird. Deville beschrieb auch die Krystallform, nachdem dies von Miller ³⁾ und von G. Rose ⁴⁾ schon früher gethan war. Teschenmacher, Ulex ⁵⁾ und T. L. Phipson ⁶⁾ fanden das Salz krystallisirt im Guano von verschiedener Herkunft, und A. Schrötter ⁷⁾ traf es an, in Krystallen, welche bis 2 Centimeter lang waren, in einem 3 Decimeter weiten Gasleitungsrohre der Wiener Gasfabrik, das von dem noch nicht gereinigten Leuchtgase durchströmt wurde, worin das Salz also durch Sublimation entstanden war. Uebrigens ist das Salz noch wenig untersucht worden.

Ich bereitete mir eine grosse Quantität Salz durch Auflösen des kohlensauren Ammoniaks des Handels in Wasser von 40° bis 50°, und Durchführen eines Stromes von Kohlensäure während des Abkühlens. Das Rohr, durch welches die Kohlensäure in die Lösung einströmt, darf dabei nicht zu eng sein, weil es sonst leicht verstopft wird. Ich erhielt auf diese Weise ganz durchsichtige, meistens kleine, bisweilen aber — wenn der Kohlensäurestrom vor der vollständigen Abkühlung unterbrochen

1) Pogg. Ann. 40, 395.

2) Ann. ch. phys. [3] 40, 87.

3) Trans. of the phil. Soc. of Cambridge III. — Pogg. Ann. 28, 558.

4) Pogg. Ann. 46, 401.

5) Ann. Chem. Pharm. 66, 44. — Dis. Journ. 46, 409.

6) Journ. of the Chem. Soc. [2] 1, 74.

7) Sitz.-Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. zu Wien, 44, 2. Abtheil., Seite 33. — Chem. Centralbl. 1862, S. 92.

wurde — ziemlich grosse Krystalle, welche bis 1 Centimeter lang waren. Auch ohne Anwendung von Kohlensäure giebt die heiss gesättigte Lösung des künstlichen Salzes beim Abkühlen Krystalle des sauren Salzes; die Quantität ist dann etwas geringer, ihre Zusammensetzung aber dieselbe. Die erhaltenen Krystalle wurden, gleich nachdem sie von der Mutterlauge getrennt waren, zwischen Filtrirpapier gepresst und während mehrerer Tage in einem mit Luft gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure und kaustischem Natron getrocknet. Das Wasser, das freie Ammoniak und die Kohlensäure, welche den Krystallen noch anhängen, werden dabei gänzlich absorbirt, und das saure Salz bleibt rein zurück.

Die erhaltenen Krystalle gehörten zum rhombischen System und besaßen meistens die von Deville¹⁾ abgebildete und beschriebene Form. Einmal erhielt ich auch Krystalle, welche mehr mit der etwas von dieser abweichenden, von G. Rose²⁾ und Rammelsberg³⁾ abgebildeten Form übereinkamen. Deville aber hat gezeigt, dass beide Formen nicht nur demselben Systeme angehören, sondern auch die nämlichen Flächen und dieselben Winkel besitzen; der Unterschied besteht nur in dem Vorherrschen gewisser Flächen.

Die Zusammensetzung des auf oben beschriebene Weise getrockneten Salzes wird ausgedrückt durch die Formel $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, die zu verschiedenen Zeiten angestellt wurden.

	NH_3	CO_2	H_2O
I.	21,51 %	55,71 %	
II.	21,51 „	55,64 „	
III.	21,43 „	55,41 „	
IV.	21,40 „	55,88 „	
Mittel	21,46 %	55,66 %	22,88 %
Berechnet	21,52 „	55,70 „	22,78 „

1) Ann. ch. phys. [3] 40, 94.

2) Pogg. Ann. 46, 401.

3) Krystallogr. Chemie Seite 152.

436 Dibbits: Ueber die Löslichkeit und d. Dissociation

Die Ammoniakbestimmung IV. geschah, nachdem das Salz in einem Kölbchen mit langem Halse mittelst Salzsäure in Chlorammonium verwandelt war, durch Präcipitation mit Platinchlorid; das Präcipitat wurde gegläht und als Platin gewogen. Die anderen, so wie auch alle folgenden Ammoniakbestimmungen geschahen auf die schon oben (Seite 427) beschriebene Weise (Wägung als NH_4Cl). Bei der Kohlensäurebestimmung IV. wurde die Kohlensäure mit Baryumchlorid und Ammoniak präcipitirt und als Baryumcarbonat gewogen. Die anderen, so wie auch alle folgenden Kohlensäurebestimmungen wurden in der schon früher (Seite 426) genannten Weise angestellt (durch Auffangung in Natronkalk). Das Wasser wurde durch Differenz gefunden.

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen zeigt, dass das Salz völlig frei war von neutralem Carbonat.

Das über Schwefelsäure und kaustischem Natron getrocknete Salz hat gar keinen Geruch. Setzt man es aber der Luft aus, so zieht es ein wenig Wasser an und riecht dann stark nach Ammoniak. Durch Wasser wird nämlich das Salz theilweise zersetzt; es entweicht erst Kohlensäure und nachher Ammoniak, wodurch der Geruch des feuchten Salzes erklärt wird.

Das trockne Salz verdampft aber auch, wie folgender Versuch lehrte. Fein zerriebene Krystalle wurden längere Zeit über Schwefelsäure und kaustischem Natron getrocknet. Ein Theil dieses Salzes (2,476 Gramme) wurde schnell gewogen, wieder in einen Exsiccator neben Schwefelsäure und kaustisches Natron gebracht und von Zeit zu Zeit wieder gewogen. Nach 12 Tagen hatte das Salz 24,2 $\%$, nach 18 Tagen 36,5 $\%$, nach 24 Tagen 52,0 $\%$ an Gewicht verloren, während die Temperatur zwischen 12° und 16° abgewechselt hatte. Der Rückstand gab mir:

55,64 $\%$ CO_2 ,

67,71 „ NH_4Cl = 21,52 $\%$ NH_3 .

in vollkommener Uebereinstimmung mit dem ursprünglichen Salze. Bei theilweiser Verdampfung wird also die Zusammensetzung des Rückstandes nicht geändert.

Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes habe ich, unter Anwendung kleiner, gut geformter Krystalle, mittelst eines Pyknometers bestimmt, dessen Inhalt bei 15° 2,8876 Cc. betrug, in Steinöl, dessen specifisches Gewicht bei 15° = 0,7252 war (Wasser von 4° = 1). Ich fand für das specifische Gewicht des Salzes bei 15°, in Bezug auf Wasser von 4°:

I.	1,5448
II.	1,5439
Mittel	1,544

Ulex¹⁾ fand bei Krystallen aus Guano, welche freilich nicht ganz rein waren, das specifische Gewicht 1,45.

Die Löslichkeit des sauren kohlen-sauren Ammoniums habe ich auf die früher beschriebene Weise bestimmt. Die grosse Spannung der freien Kohlensäure machte es mir unmöglich, meine Bestimmungen über 30° auszudehnen. Die gefundenen Zahlen, reducirt auf 10 Gramme der gesättigten Lösung, sind folgende:

Saures kohlen-saures Ammonium.

Versuchs- nummer.	Tempe- ratur.	10 Gramme gesättigter Lösung gaben:	
		NH ₄ Cl	CO ₂
1	0°	0,7212 Gramme	0,5768 Gramme
2	0°	0,7222 „	0,5777 „
3	3,0°	0,7800 „	0,6222 „
4	8,4°	0,8943 „	0,7126 „
5	12,5°	0,9925 „	0,7800 „
6	17,1°	1,1033 „	0,8585 „
7	20,9°	1,2098 „	0,9229 „
8	22,8°	1,2581 „	0,9516 „
9	26,2°	1,3523 „	1,0159 „
10	29,9°	1,4566 „	1,0816 „

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 44.

Daraus habe ich, auf die beim Kaliumsulse angegebene Weise (Seite 430), folgende Tabelle berechnet:

Saures kohlen-saures Ammonium.

Versuchsnummer.	Temperatur.	CO ₂	CO ₂	Löslichkeit in 100 Th. Wasser.
		zu wenig in 10 Gramme gesätt. Lösung.	zu wenig in Proc. der CO ₂ .	
1	0°	0,0163	2,7	11,90
2	0°	0,0163	2,7	11,92
3	3,0°	0,0193	3,0	12,99
4	8,4°	0,0229	3,1	15,17
5	12,5°	0,0363	4,4	17,10
6	17,1°	0,0489	5,4	19,35
7	20,9°	0,0721	7,2	21,56
8	22,8°	0,0831	8,0	22,59
9	26,2°	0,0963	8,7	24,65
10	29,9°	0,1163	9,7	27,00

Die Spannung der freien Kohlensäure in den gesättigten Lösungen ist, bei gleicher Temperatur, bei diesem Salze viel grösser als bei den zwei vorigen sauren Carbonaten. Demgemäss ist auch der Kohlensäureverlust, obgleich die Art der Behandlung der Lösungen genau dieselbe war, bei gleicher Temperatur viel grösser. Es deutet dies auf eine grössere Zersetzung des Ammoniumsulses hin. Ausserdem nimmt der Kohlensäureverlust bei steigender Temperatur schnell zu; er betrug bei 0° 2,7 %, bei 30° beinahe 10 % der totalen Quantität Kohlensäure, welche das gelöste Salz enthielt.

Die Löslichkeitslinie ist wieder eine Curve mit schwacher Krümmung, deren concave Seite nach oben gekehrt ist; die Krümmung ist etwas stärker als beim sauren kohlen-sauren Kalium. Die Löslichkeitslinien der drei untersuchten sauren Carbonate haben übrigens im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass, da bei meinen Versuchen in den Fläschchen, worin die gesättigten Lösungen bereitet wurden, immer eine kleine Luftblase übrig blieb (siehe Seite 424), worin etwas Kohlensäure diffundiren konnte, der Zersetzung des Salzes nicht ganz vorgebeugt war. Könnte man die Zersetzung durch grösseren Druck oder auf andere Weise absolut verhindern, so würde die Löslichkeit bei den drei Salzen wahrscheinlich etwas kleiner gefunden werden. Ich glaube indessen,

d. sauren kohlens. Kaliums, Natriums u. Ammoniums. 439

da die Zersetzung der Salze gewiss auf ein Minimum reducirt war, dass die von mir gefundenen Zahlen nicht viel von der Wahrheit abweichen können,

Aus allen meinen Bestimmungen habe ich folgende Tabellen abgeleitet, wobei ich noch halbe Zehntel abgelesen habe. Daher kommt in der zweiten Decimale nur die Zahl 5 vor.

Löslichkeit in 100 Theilen Wasser.

Temperatur.	Saures kohlensaures Kalium.	Saures kohlensaures Natrium.	Saures kohlensaures Ammonium.
00	22,45	6,9	11,9
1	22,95	7,0	12,25
2	23,45	7,1	12,6
3	24,0	7,2	12,95
4	24,5	7,35	13,35
5	25,0	7,45	13,7
6	25,55	7,6	14,1
7	26,1	7,7	14,55
8	26,6	7,85	15,0
9	27,15	8,0	15,4
10	27,7	8,15	15,85
11	28,2	8,25	16,3
12	28,75	8,4	16,8
13	29,3	8,55	17,3
14	29,85	8,7	17,8
15	30,4	8,85	18,3
16	30,95	9,0	18,8
17	31,5	9,15	19,35
18	32,1	9,3	19,9
19	32,65	9,45	20,45
20	33,2	9,6	21,0
21	33,8	9,75	21,6
22	34,35	9,9	22,15
23	34,9	10,05	22,7
24	35,5	10,2	23,3
25	36,1	10,35	23,9
26	36,65	10,5	24,5
27	37,25	10,65	25,1
28	37,8	10,8	25,75
29	38,4	10,95	26,35
30	39,0	11,1	27,0
31	39,6	11,25	
32	40,2	11,4	
33	40,8	11,55	
34	41,45	11,7	
35	42,05	11,9	
36	42,7	12,05	
37	43,3	12,2	
38	43,95	12,35	
39	44,6	12,5	
40	45,25	12,7	

440 Diluents: Ueber die Löslichkeit und d. Dissociation

Temperatur.	Saures kohlensaures Kalium.	Saures kohlensaures Natrium.	Saures kohlensaures Ammonium.
41 ^o	45,9	12,9	
42	46,55	13,05	
43	47,2	13,2	
44	47,9	13,4	
45	48,6	13,55	
46	49,3	13,75	
47	50,0	13,9	
48	50,7	14,1	
49	51,4	14,3	
50	52,15	14,45	
51	52,9	14,65	
52	53,65	14,85	
53	54,4	15,0	
54	55,15	15,2	
55	55,9	15,4	
56	56,7	15,6	
57	57,5	15,8	
58	58,3	16,0	
59	59,1	16,2	
60	60,0	16,4	

§ 6. Ueber die Spannung der Kohlensäure in Lösungen der genannten sauren Carbonate.

In der Absicht, die Grösse der Spannung der freien Kohlensäure in den gesättigten Lösungen der genannten Salze wenigstens einigermaassen zu bestimmen, stellte ich noch folgende Versuche an. Das Fläschchen, das zur Aufnahme der gesättigten Lösung diente, wurde, nachdem es mit Salz und Wasser beinahe ganz angefüllt war, mit einem guten, durchbohrten Korkstöpsel verschlossen. Die Durchbohrung des Stöpsels trug ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen, das an seinem, vom Fläschchen am meisten entfernten Ende mit einem doppelt durchbohrten Hahn versehen war. Nachdem der Pfropfen, bei geöffnetem Hahn, gut befestigt war, wurde der Hahn geschlossen, das Fläschchen in ein Becken mit Wasser gestellt und geschüttelt. Als die Lösung als gesättigt zu betrachten war, wurde das untere Ende des Hahnes mit einem verticalen U-förmigen Glasrohr verbunden, das als Manometer diente und dessen einer Schenkel etwa 2 Decimeter, der andere etwa ein Meter lang war. In den

langen Schenkel wurde dann Quecksilber gegossen, und mittelst der zweiten Durchbohrung des Hahnes konnte das Glasrohr gerade bis in die Oeffnung des Hahnes mit Quecksilber gefüllt werden. Es wurde dann — nachdem der Hahn so gedreht war, dass das Fläschchen mit dem Manometer in Verbindung war — in den langen Schenkel so viel Quecksilber zugegossen, dass dieses gerade bis zur Oeffnung des Hahnes reichte. Die Höhendifferenz des Quecksilbers in den beiden Schenkeln des Manometers wurde dann gemessen, und die Spannung des Gases demnach ohne Volumveränderung bestimmt.

Wenn ich die Spannung bei einer höheren Temperatur bestimmen wollte, wurde der Hahn geschlossen, das Manometer abgelöst, das Wasser im Becken bis zu der bestimmten Temperatur erwärmt und das Fläschchen, bei möglichst constanter Temperatur, längere Zeit geschüttelt. Sodann wurde das Manometer wieder mit dem Fläschchen verbunden und die Spannung von neuem bestimmt.

Grosse Genauigkeit kann man dieser Versuchsweise nicht zuschreiben. Denn die beobachtete Spannung hängt, auch bei constanter Temperatur, von einer Anzahl von Umständen ab, wie: vom Volum des mit dem Gemenge von Kohlensäure und Luft gefüllten Raumes über der Salzlösung (im Fläschchen und im Glasröhrchen bis zum Hahn), oder richtiger vom Verhältnisse zwischen diesem Volum und dem Volum der Lösung; von der Contraction der Flüssigkeit beim Auflösen des Salzes; von der Compressibilität des Pfropfens und des Glases, u. s. w. Wird dazu die Temperatur erhöht, so wird noch die Spannung geändert, nicht nur durch die grössere Menge Kohlensäure, welche in der Lösung frei wird, sondern auch durch die folgenden Umstände: die Ausdehnung der Flüssigkeit, wodurch das Volum des Gases über der Lösung kleiner wird; die Ausdehnung des Glases; die grössere Spannung der ursprünglich eingeschlossenen Luft; die grössere Spannung des Wasserdampfes; die geänderte Compressibilität des Pfropfens und des Glases, u. s. w. Deshalb habe ich mit diesem kleinen Apparate nur einzelne Versuche angestellt. Sie sind folgende:

Saures kohlen-saures Kalium.

Zwei Bestimmungen. Bei II. wurde das Fläschchen von Neuem gefüllt. Bei beiden wurde das Fläschchen bei 15° geschlossen.

442 Dibbits: Ueber die Löslichkeit und d. Dissociation

	Sättigungs- temperatur.	Höhe des Quecksilbers.
I.	15°	440 Millim.
II.	15°	482 „
	Mittel:	461 Millim.

Saures kohlensaures Natrium.

Das Fläschchen wurde geschlossen bei 15°

Sättigungstemperatur.	Höhe des Quecksilbers.
15°	120 Millim.
30°	282 „
40°	484 „
50°	750 „

Als ich das Fläschchen mit reinem Wasser füllte und es bei 15° schloss, fand ich:

Temperatur.	Höhe des Quecksilbers.
15°	0 Millim.
30°	70 „
40°	128 „
50°	187 „

Durch Subtraction dieser Zahlen, welche die zunehmenden Spannungen des Wasserdampfes und der eingeschlossenen Luft in meinem Apparate ausdrücken, von den oben genannten Spannungen, findet man:

Sättigungstemperatur.	Spannung der Kohlensäure.
15°	120 Millim.
30°	212 „
40°	356 „
50°	563 „

Saures kohlensaures Ammonium.

Das Fläschchen wurde geschlossen bei 14,5°.

Sättigungstemperatur.	Höhe des Quecksilbers.
14,5°	720 Millim.

d. h. eine Spannung von beinahe einer ganzen Atmosphäre über dem gewöhnlichen Luftdruck.

Wenn man bei jedem dieser Salze den Ueberschuss des Gases entweichen lässt durch momentanes Oeffnen des Hahnes, so nimmt die Spannung, welche = 0 geworden war, allmählich wieder zu. Diese Zunahme geht anfangs ziemlich schnell, nachher langsamer von Statten. Beim Kaliumsalze z. B. (Versuch I.) war die Spannung 2 Stunden nach dem momentanen Oeffnen des Hahnes wieder auf 82, nach 24 Stunden wieder auf 400 Millim. Quecksilber gestiegen, d. h. sie hatte beinahe den ursprünglichen

Werth wieder erreicht, obgleich die Temperatur während dieser Zeit um nicht mehr als $\frac{1}{2}^{\circ}$ variirt hatte. Beim Ammoniumsalze war die Spannung 24 Stunden nach dem Oeffnen des Hahnes ohne nennenswerthe Temperaturveränderung wieder auf 355 Millim. gestiegen, und war dann noch im Zunehmen begriffen. Wenn also die Spannung weggenommen ist, so entweicht aus den Lösungen von neuem Kohlensäure, aber es dauert eine lange Zeit, ehe das Gleichgewicht wieder hergestellt ist.

Wegen der Complicirtheit der Sache liegt es für den Augenblick nicht in meiner Absicht, sie weiter zu untersuchen. Das Gesagte möge genügen, um wenigstens eine Idee von der Grösse dieser Spannungen zu geben, und die von H. Rose zuerst gefundenen Thatsachen, dass die Lösungen des sauren kohlensauren Kaliums und Natriums in der Luft oder im luftleeren Raume Kohlensäure verlieren und sich endlich in die neutralen Carbonate verwandeln, finden darin ihre völlige Erklärung. Beim sauren kohlensauren Ammonium ist die Spannung der freien Kohlensäure bei weitem am grössten, obgleich die Löslichkeit kleiner ist als beim Kaliumsalze; bei jenem muss die Zersetzung des gelösten Salzes also auch noch grösser als bei den beiden anderen Salzen sein.

Schliesslich noch eine Bemerkung über das saure kohlensaure Ammonium. Oben (Seite 436) habe ich schon erwähnt, dass dieses Salz, im festen, trocknen Zustande, auch schon bei der gewöhnlichen Temperatur verdampft, und zwar ohne dass nach theilweiser Verdampfung der Rückstand seine Zusammensetzung ändert. Deshalb würde es sehr interessant sein, die Dampfdichte dieses Salzes bei verschiedenen Tensionen zu bestimmen; es ist wahrscheinlich, dass es auch im Dampfzustande sich dissociirt oder vielleicht ganz zersetzt. Wie das carbaminsaure Ammonium, nach den sinnreichen Versuchen Alex. Naumann's¹⁾, im Dampfzustande nicht bestehen kann, da 1 Molekül des Salzes sich in 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. NH_3 spaltet, so würde auch das saure kohlensaure Ammonium, bei totaler Zersetzung, da 1 Molekül Salz sich in 1 Mol. CO_2 , 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O spalten würde, eine Dampfdichte geben müssen, welche dreimal kleiner als die berechnete wäre.

Amsterdam, November 1874,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 1.

444 Müller: Ueber die antiseptische Eigenschaft der
Ueber die antiseptische Eigenschaft der Salicyl-
säure gegenüber den der Carbonsäure:

von

Apotheker Julius Müller in Breslau.

Anschliessend an die von Professor H. Kolbe gemachte so interessante Entdeckung der antiseptischen Eigenschaft der Salicylsäure (s. S. 107) erlaube ich mir, die von mir in ähnlicher Richtung angestellten Versuche hier zu veröffentlichen; dieselben beziehen sich auf Parallelversuche, angestellt mit gleichen Mengen Salicylsäure und Carbonsäure. — Kolbe giebt an, dass wenn Traubenzuckerlösung mit höchstens ein Tausendstel Salicylsäure versetzt wird, die Hefe keine Wirkung ausübt. Ich wiederholte die Versuche mit einer 10 % Traubenzuckerlösung und guter Presshefe. $\frac{1}{1000}$ Salicylsäure hemmt die Gährung vollständig; $\frac{1}{1000}$ Carbonsäure thut dies ebenfalls; steigert man aber die Verdünnung, so ergibt sich, dass die Salicylsäure bei einer Verdünnung von $\frac{1}{2500}$ die Gährung erst nach ungefähr 24 Stunden eintreten lässt, die Carbonsäure in dieser Verdünnung aber absolut keine hemmende Eigenschaft besitzt; die Gährung beginnt nach ganz kurzer Zeit. In Betreff des Gerinnens der Milch, welche Eigenschaft die Salicylsäure nach Kolbe schon bei einer Verdünnung von 0,04 % um 36 Stunden verlangsamt,¹⁾ verhält sich die Carbonsäure, in solch geringer Menge der Milch zugesetzt, völlig indifferent; die Milch gerinnt nach wie vor und zeigt schon bei dieser Verdünnung den eigenthümlichen Carbonsäuregeschmack.

Interessant ist das Verhalten der Carbonsäure und Salicylsäure zum Harn. Kolbe giebt an, dass frisch gelassener Harn bei Zufügen von wenig Salicylsäure noch am dritten Tage klar, und frei von Ammoniak blieb. Ich stellte folgende Versuche darüber an: 100 Grm. frisch gelassener Harn wurden mit 0,1 und 0,2 Grm. Carbonsäure, mit 0,1, 0,2 und 1 Grm. Salicylsäure versetzt. Der Urin mit 0,1 und 0,2 Grm. Carbonsäure ist noch heute, nach ungefähr 6 Wochen, völlig klar, reagirt sauer, zeigt den Geruch des

¹⁾ Ich habe mich durch spätere Versuche überzeugt, dass die Verzögerung des Sauerwerdens der Milch durch Zusatz kleiner Mengen von Salicylsäure wesentlich von der Temperatur abhängt. Bei 18° C. hält die Salicylsäure den Process des Sauerwerdens viel länger auf, als bei voller Sommerwärme von 30° C. Meine ersten Versuche sind mit Milch von 18° angestellt.

H. Kolbe.

frischen Harns und ist absolut frei von Stäbchen-Bakterien. — Ganz anders nun verhält sich hier die Salicylsäure: der Urin mit 0,1 Grm. Salicylsäure wurde nach ungefähr 5—6 Tagen trübe; unter dem Mikroskop waren die schönsten Hefezellen zu beobachten; nach und nach bildete sich eine vollständige Schimmeldecke; vier Wochen nach dem angeestellten Versuch war der Urin noch sauer und zeigte keine Stäbchen-Bakterien; heute, nach 6 Wochen, dagegen reagirt der Urin alkalisch und enthält eine Menge dieser Bakterien. — Auch der Urin mit 0,2 % Salicylsäure zeigte in ungefähr derselben Zeit wie der mit 0,1 % Salicylsäure versetzte „Hefezellen“ und die nach und nach entstehende Schimmeldecke; derselbe ist aber noch sauer und enthält keine Bakterien. — Der Urin mit 1 % Salicylsäure versetzt ist noch heute völlig unverändert. — Ziemlich dieselbe Erscheinung trat bei nachfolgenden Versuchen ein: Frische Leber wurde zerschnitten in 0,1 % und 0,2 % Carbonsäure- und in 0,1 % und 0,2 % Salicylsäurelösung gelegt. In der 0,1 % Carbonsäurelösung zeigten sich nach 14 Tagen geringe Mengen von Hefezellen; nach 6 Wochen war die Flüssigkeit mit einer sehr schwachen Schimmeldecke überzogen; der Geruch war faul. In der 0,2 % Carbonsäurelösung sind noch keine Hefezellen zu beobachten; irgend welche Fäulnis ist nicht eingetreten. In der 0,1 % und 0,2 % Salicylsäurelösung zeigten sich schon nach 8 Tagen bedeutende Mengen von Hefezellen; heute, nach 6 Wochen, sind beide Flüssigkeiten mit einer dichten Schimmeldecke überzogen und riechen faul. — Ich erwähne ausdrücklich, dass alle diese Versuche in dicht neben einander stehenden, mit Glasplatten lose bedeckten Gläsern ausgeführt wurden. Jedenfalls stehen diese im Vergleich der Wirkung der Carbonsäure zu Ungunsten der Salicylsäure sprechenden Thatsachen mit der erst angeführten gährungshemmenden Eigenschaft der Salicylsäure im Widerspruch; man sieht, dass die Salicylsäure zu frischer Hefe zugefügt die Wirkung derselben auf Traubenzucker in weit grösserer Verdünnung als die Carbonsäure angewandt, hemmt; dass sie aber den in der Luft enthaltenen Keimen zur Aufnahme und Entwicklung derselben einen geringeren Widerstand leistet, als dies die Carbonsäure thut. Ich versuchte, ob in lose bedeckten verdünnten reinen Salicylsäurelösungen Hefezellen sich entwickeln; dies ist aber nicht der Fall. — Liesse sich die grössere Widerstandsfähigkeit der Carbonsäure betreffs der in der Luft enthaltenen Keime vielleicht auf deren Flüchtigkeit zurückführen?

Ich gehe nun zu den mit nicht organisirten Fermenten angestellten Versuchen über. Kolbe giebt an, dass Salicylsäure in kleinen Mengen einer Amygdalinlösung zugesetzt, die Spaltung desselben durch Emulsin verhindere. Ich habe dies prächtig bestätigen können: ein Zusatz von 0,2 % Salicylsäure genügt, um die Umsetzung vollständig zu verhindern; stellt man den Versuch unter denselben Verhältnissen mit Carbolsäure an, so gebraucht man zur Erreichung desselben Zweckes 10 %.

Eine ungleich hemmendere Wirkung als die Carbolsäure übt auch die Salicylsäure auf das Speichelferment „das sogenannte Ptyalin“ aus: setzt man zu Speichel eine angemessene Menge verdünnten Stärkekleisters, so ist bei normalem Speichel gewöhnlich nach 3 Stunden alle Stärke in Zucker verwandelt; die Carbolsäure verhindert diese Umsetzung erst bei einem Zusatz von mindestens 10 %; die Salicylsäure dagegen verlangsamt schon bei einem Zusatz von 0,2 % die Umsetzung und verhindert sie fast vollständig bei Zufügen von 1 %. — In noch bedeutenderem Grade ist diese hemmende Wirkung bei dem Leberferment zu beobachten: Legt man frische Leber — ich operirte stets mit der aus dem schnell getödteten Kaninchen sofort herausgenommenen Leber — in Wasser, so ist gewöhnlich nach 24–36 Stunden alles Glykogen in Zucker verwandelt; man kann sich leicht durch die so schöne Jodreaction von der An- oder Abwesenheit des Glykogens überzeugen. Carbolsäure verhindert diese Umsetzung erst bei einem Zusatz von 10 %; die Salicylsäure dagegen verlangsamt schon bei 0,1 % die Umsetzung und verhindert sie vollständig bei 0,5 %. Hierbei will ich jedoch nicht unerwähnt lassen, dass jedenfalls der Charakter der Säure bei dieser hemmenden Wirkung eine Rolle spielt; Ebstein und ich haben bei anderer Gelegenheit gefunden, dass alle Säuren die Umsetzung des Glykogens in der Leber mächtig hemmen. — Wie das Leber- und Speichelferment in ihren Wirkungen durch die Salicylsäure beeinträchtigt werden, so ist dies auch bei dem Magenferment, dem Pepsin, der Fall. Ich stellte die hierauf bezüglichen Versuche zuerst sehr roh an:

2,5 Grm. gutes Pepsin-Glycerin wurden mit 50 Grm. einer 0,2 % Salzsäure verdünnt und hierzu 1 Grm. gekochtes Hühner-Eiweiss zugefügt; nach zwölfstündigem Stehen im Brütöfen war alles Eiweiss gelöst. Setzte ich vorher der verdauenden Flüssigkeit 0,2 % Carbolsäure zu, so war ebenfalls nach 12 Stunden alles Eiweiss gelöst;

fügte ich aber 0,2 % Salicylsäure der verdauenden Flüssigkeit zu, so wurde 1 Grm. Eiweiss erst nach 3—4 Tagen gelöst. Um diese hemmende Wirkung auf das Pepsin genauer zu bestimmen, benutzte ich die schöne Methode von Grützner: Ich stellte mir eine verdauende Flüssigkeit dar aus 1 Cc. Pepsin-Glycerin und 100 Cc. einer 0,2 % Salzsäure. Von dieser wurden zu jedem Versuch 2 Cc. verdünnt mit 18 Cc. einer 0,2 % Salzsäure, und in die verschiedenen Reagirylinder Salicylsäure resp. Carbonsäure gefügt, so dass Verdünnungen derselben von 1:100 bis 1:2000 erzielt wurden. Zu diesen so präparirten Flüssigkeiten wurden nun zur selben Zeit gleiche Mengen mit verdünnter Salzsäure aufgequollenes roth gefärbtes Fibrin zugefügt und genau beobachtet, wann die fein zertheilten rothen Fibrinflocken gelöst waren. Bei der verdauenden Flüssigkeit ohne Salicylsäure resp. Carbonsäure war die Lösung nach einer Stunde erfolgt. Bei der Carbonsäurelösung 1:2000 erfolgte die Lösung ungefähr erst nach zwei, bei 1:1000 nach drei, bei 1:500 nach vier, bei 1:250 nach fünf, bei 1:100 nach sieben und einer halben Stunde. Bei der Salicylsäurelösung dagegen erfolgte die Lösung bei 1:2000 erst nach drei, bei 1:1000 nach vier, bei 1:500 nach fünf und einer halben, bei 1:250 erst nach länger als vierundzwanzig Stunden. Stelle ich diese von mir angestellten Verdauungsversuche zusammen, so komme ich zu dem Schluss, dass Salicylsäure bei einer Verdünnung von 1:1000 die verdauende Kraft des Pepsin so hemmt, als ob nur der vierte Theil des vorhandenen Pepsin zur Wirkung kömmt; ja dass bei einem Zusatz von 1:250 die verdauende Wirkung des Pepsin so gut wie aufgehoben wird; — dass Carbonsäure wohl auch die Pepsinwirkung hemmt, doch bei einer Verdünnung von 1:500 nur so, als ob die Hälfte des vorhandenen Pepsin zur Wirkung käme; dass selbst eine Concentration von 1:100 die verdauende Kraft nicht vollständig aufhebt.

Diese physiologische Thatsache aber stimmt nicht mit der Wirkung der Salicylsäure im Organismus überein: Professor Kolbe hatte die Freundlichkeit, mir brieflich mitzutheilen, dass er mehrere Tage hindurch pro Tag 1 bis 1,5 Grm. Salicylsäure genommen habe, ohne irgend eine unangenehme Wirkung zu spüren; ich selbst habe wiederholt 0,25—0,5 Grm. Salicylsäure genommen, ohne Verdauungsstörungen zu beobachten; ja ich habe Kaninchen pro Tag 0,5 Grm. in Dosen von 0,1 Grm. wiederholt gegeben, ohne bei den Thieren eine Appetitabnahme dabei zu bemerken. — Ich kann mir

diesen Widerspruch nur erklären durch das schnelle Ausgeschiedenwerden der Salicylsäure aus dem Organismus; schon nach zwei Stunden war bei mir im Urin stets die Salicylsäure durch Eisenchloridlösung nachzuweisen, nach 12 Stunden die Reaction nicht mehr zu bemerken.

Stelle ich die angeführten Versuche zusammen, so ergibt sich, dass die Salicylsäure eine die Gährung und Fäulniss stark hemmende Substanz ist, und dass sie die Wirkung der sogenannten unorganisirten Fermente ungleich stärker aufhält, als dies die Carbonsäure thut. Ich kann mir dies wohl dadurch erklären, dass bei der Salicylsäure die saure Eigenschaft sich dem hemmenden Einflusse der Carbonsäure, die ja nicht sauer reagirt, gleichsam addirt.

Ueber die Nutzenanwendung der Salicylsäure in medicinischer Hinsicht werde ich meine Ansichten und etwaige Vorschläge in einem medicinischen Journal aussprechen. — Nachfolgende auffallende Reaction der Salicylsäure aber will ich zum Schluss noch erwähnen:

Es ist bekannt, dass wenn ein Gemisch von Oxalsäure- und Jodsäurelösung ernitzt wird, schnell sich unter Kohlensäureentwicklung Jod ausscheidet. Millon fand nun, dass Zusatz einer Spur von Blausäure diese Reaction vollständig sistirt. Ich versuchte, bewogen durch die so hemmende Wirkung der Salicylsäure auf Fermente, ob der Salicylsäure nicht etwa dieselbe Wirkung zukäme, wie dies bei der Blausäure der Fall ist. In der That fand ich, dass, wenn man dem kalten Gemisch von Oxalsäure- und Jodsäurelösung auch nur eine Spur von Salicylsäure — weit unter $\frac{1}{1000}$ — der Flüssigkeit zusetzt, sich keine Spur von Jod ausschied. Andere Säuren, wie Benzoësäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure etc., verhindern die erwähnte Reaction eben so wenig, als dies die Carbonsäure thut.

Meine Annahme, dass diese in rein chemischer Hinsicht hemmende Reaction möglicher Weise mit der hemmenden Eigenschaft der Salicylsäure auf die Fermente in Zusammenhang stehe, hat sich leider nicht bestätigt, da die mit der Salicylsäure isomere Paraoxybenzoësäure¹⁾, die nicht antiseptisch wirkt, ebenso wie die Salicylsäure die Reduction der Jodsäure durch Oxalsäure aufhebt. Immerhin ist angegebene Reaction wohl von Interesse.

Breslau, den 16. November 1874.

¹⁾ Professor Kolbe hatte die Güte, mir etwas reine Paraoxybenzoësäure zur Ausführung des angeführten Versuches zu überlassen.

Chemischer Rückblick auf das Jahr 1874.

Die im verflossenen Jahre veröffentlichten chemischen Arbeiten bewegten sich in der grossen Mehrzahl auf demselben Felde und in derselben Richtung, wie früher. Das mit Vorliebe bearbeitete Feld sind die aromatischen Verbindungen und das noch immer beliebte Ziel war: Auffindung von Isomerien und Bestimmungen des Platzes, welchen im Molekül der isomeren Verbindungen die einzelnen Elemente einnehmen, womit man glaubt, für jene Isomerien eine ausreichende Erklärung geben zu können. Für eben diese speculative Behandlung chemischer Fragen hat man einen besonderen Namen gewählt, man nennt sie die Lagerungschemie.

Was Kekulé über die Bindung der Kohlenstoffatome im Benzolring und über die Anlagerung der Wasserstoffatome resp. deren Substitute als Vermuthung aussprach, und was ihm, wie ich glaube, noch heute nichts mehr als Hypothese, als ein Versuch ist, eine Menge von Thatsachen unter einen Gesichtspunkt und in einen einfachen Zusammenhang zu bringen, das ist nach und nach Vielen zum unfehlbaren Dogma geworden, an welchem zu zweifeln ihnen eben so vermessen gilt, wie die heutigen Ultramontanen bereit sind, den in den Bann zu thun, welcher das modernste Dogma von der Unfehlbarkeit des alten Mannes in Rom für eine Hypothese oder gar für verwerflich hält. Vieler Chemiker hat sich ähnlich jener Ultramontanen ein wahrer Fanatismus bemächtigt, welcher sie dahin bringt, dass sie

im Gefühl eingebildeter Superiorität mitleidig auf die herabsehen, denen die neue Richtung der Chemie und die moderne Untersuchungsmethode (die gar oft der Methode entbehrt) nicht zusagt.

Ich habe in diesem Sinne von jüngeren wie von erfahrenern Chemikern über die auf anderer Basis sich bewegendenden Arbeiten und Leistungen Anderer die absprechendsten Urtheile vernommen, und ich habe in der Unterhaltung mit modernen Chemikern es oft genug herausgeföhlt, dass man auch mich als einen mit der Wissenschaft nicht Fortgeschrittenen betrachtet. Sie haben freilich in so fern Recht, als ich den modernen Lageristen in ihren Argumentationen nicht zu folgen vermag, und als ich von Anfang an der Meinung gewesen bin, dass ihre auf die Stellung der Atome im Molekül gerichteten Untersuchungen keinen festen Boden haben, dass ihre Schlussfolgerungen in der Luft schweben.

Obwohl ich für die Versuche, die Lagerung der Atome im Molekül zu bestimmen, keinen Sinn und kein Interesse habe, so will ich doch mich nicht blos auf das Negiren beschränken, sondern an einem Beispiel darthun, auf wie losem Sande die Fundamente der Lagerungschemie erbaut sind.

Um die Isomerie des Hydrochinons, Brenzkatechins und Resorcins zu erklären, d. h. um die Stellung der beiden Hydroxylatome in jeder der drei Verbindungen gegen einander zu ermitteln, hat man die bekannten isomeren drei Jodphenole mit Kalihydrat geschmolzen, und so zu bestimmen gesucht, welches dieser drei Jodphenole dabei das zugehörnde Oxyphenol liefert. Man hat darnach ohne Weiteres sich zu dem Schlusse berechtigt gehalten, dass in dem Oxyphenol, welches so, etwa aus dem sog. Orthojodphenol hervorgeht, das zweite Hydroxylatom denselben Platz einnimmt, welcher in dem Orthophenol von dem Jodatome ausgefüllt wird. Auf Grund eben dieser Annahme hat man in noch vielen anderen Fällen die Schmelzungen verschiedener isomerer Haloidverbindungen

oder auch isomerer Sulfonsäuren mit Kalihydrat benutzt, und ihre Ergebnisse für ausreichend gehalten, um in den Produkten genaue Ortsbestimmungen der eingetretenen Atome zu machen.

Dass auf diesem Wege, bei Einhaltung von scheinbar ganz demselben Verfahren, der eine Chemiker ein anderes Produkt erhalten hat als der andere, ist wohl aufgefallen, hat aber den Glauben an die Zuverlässigkeit und die Beweiskraft jener Methode bis jetzt nicht zu erschüttern vermocht.

Der umsichtige Chemiker, welchem eine Untersuchungsmethode geeignet scheint, daraus allgemeine Schlüsse zu ziehen, wird dieselbe zuvörderst einer vielseitigen Prüfung unterwerfen, und vor Allem sich darüber Gewissheit zu verschaffen suchen, ob die Methode stets constante Resultate liefert. Da die Jünger der Lagerungschemie, welche die Schmelzungen mit Kalihydrat als Mittel benutzen, um aus deren Ergebnissen Ortsbestimmungen für die Atome zu machen, es unterlassen oder nicht für nöthig erachtet haben, die Brauchbarkeit der Methode überhaupt zu prüfen, und die Grenzen zu ermitteln, innerhalb welcher sie constante Resultate liefert, so hat unlängst mein Assistent, Herr Ost, sich der Mühe unterzogen, diese Frage einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Die höchst interessantesten, mir selbst unerwarteten Resultate dieser Arbeit lehren, dass die Schlüsse, welche man bisher aus den Ergebnissen der Kalischmelzungen gezogen hat, keinen festen Boden haben, mindestens von sehr zweifelhaftem Werthe sind.

Ohne Herrn Ost in Veröffentlichung seiner Untersuchung vorgreifen zu wollen, gebe ich hier folgende kurze Zusammenstellung der von ihm in jener Richtung gemachten Beobachtungen:

1) 1 Mol. Salicylsäure mit 2 bis $2\frac{1}{2}$ Mol. Kalihydrat auf 220° erhitzt, liefert sog. basisch paraoxybenzoësaures Kali, Phenol und kohlenensaures Kali.

2) 1 Mol. Salicylsäure mit 3 Mol. Kalihydrat bis 250°

erhitzt, erfährt keine Veränderung. Die erhitzte Masse enthält keine Paraoxybenzoësäure, kein Phenol und keine Kohlensäure. — Bei stärkerem Erhitzen auf 300° erfolgt vollständige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure. Paraoxybenzoësäure entsteht auch hier nicht.

3) 1 Mol. Salicylsäure mit 4 Mol. Kalihydrat erhitzt, hält sich bis 270° unverändert; bei 300° erfolgt partielle Zersetzung ohne Bildung von Paraoxybenzoësäure.

4) 1 Mol. Salicylsäure mit 6 Mol. Kalihydrat längere Zeit auf 300° erhitzt, erleidet keinerlei Veränderung, und keine Spur Paraoxybenzoësäure wird gebildet. Aus der erhitzten Masse wird die ganze Menge angewandter Salicylsäure unverändert und schneeweiss wieder gewonnen.

5) 1 Mol. Salicylsäure vereinigt sich mit 2 Mol. Natronhydrat zu sog. basischem Salz, welches bis 300° keinerlei Veränderung erfährt.

6) 1 Mol. salicylsaures Natron mit 2 Mol. Natronhydrat, $\frac{1}{4}$ Stunde auf 300° erhitzt, ist nur partiell zersetzt in kohlen-saures Natron und Phenol-Natron. Ein grosser Theil Salicylsäure ist unverändert geblieben.

7) 1 Mol. salicylsaures Natron mit 3 bis 6 Mol. Natronhydrat, auf 300° erhitzt, hat nach einer viertel Stunde fast völlige Zersetzung erlitten in kohlen-saures Natron und Phenol-Natron.

8) 1 Mol. salicylsaures Natron und 7 Mol. Natronhydrat auf 300° erhitzt, bleiben fast ganz unverändert.

9) Paraoxybenzoësäure verhält sich beim Erhitzen mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen genau so wie die Salicylsäure. Natronhydrat in verschiedenen Verhältnissen mit Paraoxybenzoësäure erhitzt, bewirkt keine Veränderung derselben, nur bei Anwendung von 3 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Paraoxybenzoësäure sind nach längerem Erhitzen kleine Mengen Phenol in der Masse nachzuweisen.

Hält man mit diesen Beobachtungen die schon bekannte Thatsache zusammen, dass salicylsaures Natron

beim Erhitzen auf 220° sog. basisches salicylsaures Salz, Kohlensäure und Phenol liefert, das Kalisalz dagegen in basisches paraoxybenzoësaures Salz übergeht, während dasselbe bei 150° noch keine Spur Paraoxybenzoëssäure giebt, und ferner, dass trocknes Phenol-Kali, bis 150° im Kohlensäurestrom erhitzt, salicylsaures Kali, bis 220° dagegen nur paraoxybenzoësaures Salz liefert, so folgt, dass bei der zur Ortsbestimmung der Atome im Molekül benutzten beliebten Methode des Schmelzens mit Kalihydrat (oder Natronhydrat) für den Verlauf der Prozesse und für die Natur der resultirenden Verbindungen drei Momente von wesentlicher Bedeutung sind:

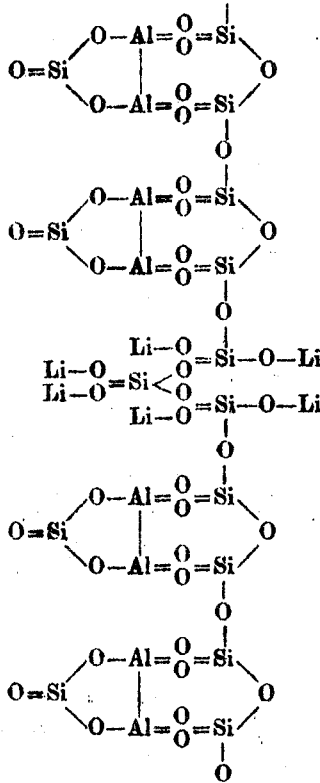
- 1) die Natur des Alkalis, welches zum Schmelzen verwandt wird (Kali oder Natron),
- 2) die Gewichtsmengen, in welchen die Alkalien zu den Versuchen angewandt werden,
- 3) die Schmelztemperatur.

Hieraus folgt weiter, dass die Ergebnisse solcher Schmelzversuche mit Alkalien, bei denen jene drei Punkte unbeachtet blieben, wenig Bedeutung haben, dass daher alle diese Versuche unter Berücksichtigung jener von Hrn. Ost klar gelegten Verhältnisse zu wiederholen sind, und dass die Argumente für Ortsbestimmungen, welche die Jünger der Lagerungschemie aus jenen Schmelzversuchen gezogen haben, auf schwachen Füßen stehen.

Ich habe in dem chemischen Rückblicke auf das Jahr 1873 der Alles interpretirenden Structurchemie mit ihrem extravaganten Formulirungssystem gedacht. Zu welchen Verirrungen diese moderne Behandlungsweise der Chemie selbst tüchtige und sonst verständige Männer führt, davon giebt ein kürzlich erschienenes Werk: „Die Constitution der natürlichen Silikate, auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen, nach den neueren Ansichten der Chemie von Dr. K. Hauskofer“ ein beredtes Zeugniß.

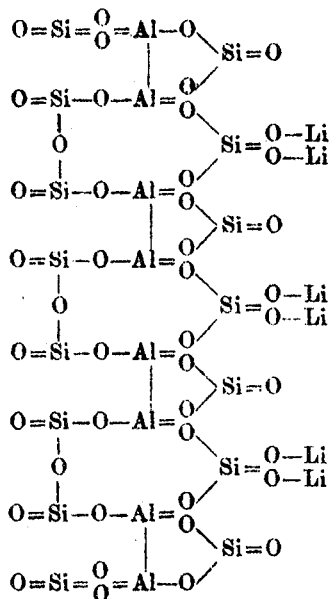
Als Beweis für diese Leistungsfähigkeit der Structurchemie diene nachstehender Abdruck von S. 97 und 98 jener Schrift:

Spodumen (Triphan) $Si_{15}Al_3Li_6O_{45}$. Die unzweifelhafte Isomorphie des Spodumen mit dem Augit gestattet die durch folgendes Schema dargestellte Auffassung der Constitution desselben, in welchem vier Atomgruppen der Form $Si_3Al_2O_9$ mit der ähnlichen Gruppe $Si_3Li_6O_9$ als Polysilicat verbunden sind:



Die geringen Schwankungen in den Mengenverhältnissen zwischen Monoxyden und Thonerde machen es nicht wahrscheinlich, dass die Gruppen $Si_3Al_2O_9$ und $Si_3Li_6O_9$ als isomorphe Componenten in molekularer Verbindung stehen. Aus diesem Grunde und unter Rücksichtnahme auf die Atomgruppierung

im Petalit kann auch die folgende Anordnung gerechtfertigt erscheinen:



in welcher die vier Aluminiumgruppen $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_9$ durch drei Gruppen der Form SiLi_2O_3 verbunden erscheinen. Das Auftreten von Natron und Kali weist auf die Existenz von isomorphen Natron- und Kalisilicaten oder auf die Beimengung von Oligoklas hin, das von Kalkerde und Magnesia kann von einer Verunreinigung der Substanz durch Diopsid (Salit) herrühren. —

Dieses Beispiel, welchem aus jener Schrift zahlreiche andere, zum Theil noch curiosere zugefügt werden können, genügt, um die Extravaganzen zu charakterisiren, in welche die moderne chemische Mineralogie oder die mineralogische Chemie verfallen ist. Auf diese Weise vermeint heute der chemische Mineralog die chemische Constitution der Mineralien zu bestimmen!

456 Kolbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1874

Wenn eine extreme Richtung an der äussersten Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist, wie eben die modernste Struktur- und Lagerungschemie, so ist der Zeitpunkt der Ernüchterung und der Umkehr nicht mehr fern, und ich schöpfe hieraus die Hoffnung, dass die chemische Forschung bald wieder eine solidere Richtung nimmt.

Einen herben Verlust hat im verflossenen Jahre unsere Wissenschaft durch den Tod Rochleder's erlitten, zu dessen Andenken Professor Gintl nachstehende Erinnerungsschrift verfasst hat.

H. Kolbe.

Zur Erinnerung an Friedrich Rochleder.

Kaum hat sich das Grab über dem Leichnam unseres grossen Meisters geschlossen, und wieder rief uns eine traurige Botschaft an die Bahre eines der besten unserer Fachgenossen! Einer der bedeutendsten Schüler des unsterblichen Liebig, Friedrich Rochleder ist nicht mehr! Mit ihm verloren wir einen der wenigen Sprossen aus der Blüthezeit der Giessener Schule, deren Besitzes wir uns noch freuen, mit ihm erlosch ein Stern erster Grösse auf dem Gebiete der chemischen Forschung.

Friedrich Rochleder wurde am 15. Mai des Jahres 1819 zu Wien geboren. Sein Vater, ein sehr bemittelter und geachteter Apotheker der Vorstadt Landstrasse, hatte frühzeitig den Plan gefasst, seinen Sohn, der mit dem Erwachen bestimmter Neigungen eine unverkennbare Vorliebe für die Naturwissenschaften an den Tag legte, für die Pharmacie heranzubilden. So kam es, dass der junge Rochleder, der bereits mit dem neunten Lebensjahre in das akademische Gymnasium eingetreten war, in seinen freien Stunden mit Wissen und mit Absicht des Vaters im Laboratorium der väterlichen Apotheke sich aufhielt und hier anfangs einen mit regem Interesse all die verschiedenen Arbeiten, mit denen man damals in Apothekenlaboratorien sich mehr zu befassen pflegte als heute, verfolgenden Zuschauer abgab, der aber alsbald hier und dort sich als Arbeiter anstellen liess und seine Freude daran hatte, wenn ihm diese oder jene Arbeit gelungen war. So vergingen 6 Jahre des Gymnasialstudiums und Rochle-

leder hatte die Sexta mit eminentem Erfolge absolvirt als der Vater, dem einmal gefassten Plane gemäss, seinen Sohn die pharmaceutische Laufbahn betreten und als Lehrling in eine Apotheke Wiens eintreten lassen wollte. Von dieser Absicht wusste ein Freund des Rochleder'schen Hauses, der k. k. Ministerialbeamte J. Klier, der in dem jungen Fritz ein hervorragendes Talent erkannt hatte, den Vater abzubringen und so entschloss sich denn dieser, wenn auch mit Widerstreben, den Sohn noch die beiden Jahre Philosophie absolviren zu lassen. Als Rochleder auch diese mit vorzüglichem Erfolge absolvirt hatte, sollte er unabänderlich in das pharmaceutische Tyrocinium eintreten, aber nun hatte er selbst jegliche Neigung für diese Laufbahn verloren. Der Wirkungskreis, der sich ihm da eröffnen konnte, schien ihm zu enge, und seinem Widerstreben gelang es, im Vereine mit dem Einflusse Klier's, nochmals sich die Einwilligung, wenn auch nicht mehr die Unterstützung seines Vaters zur Fortsetzung seiner Studien zu erwirken. So bezog Rochleder im Jahre 1836 die medicinische Facultät der k. k. Universität zu Wien. Die spärliche Unterstützung vom elterlichen Hause und die unverholenen Vorwürfe des Vaters spornten ihn zu verdoppeltem Eifer an. Mit besonderem Fleisse und unverkennbarer Vorliebe hatte er während seiner medicinischen Studien sich der Botanik und der Chemie gewidmet, wiewohl letzteres Fach zu jener Zeit an der Wiener Universität freilich nicht allzu gut besetzt war. Nebenbei pflegte er auch andere dem Berufe des Mediciners ferne stehende Studien; so hörte er Aesthetik und Kunstgeschichte, Geschichte der Philosophie, Naturgeschichte, Münz- und Alterthumskunde, Mechanik, und war nicht minder ein eifriger Besucher der Vorlesungen über Physik, in welchen der bekannte damalige Professor v. Ettlinghausen eine grosse Schülerzahl um sich versammelte. Im Sommer des Jahres 1841 hatte Rochleder sein Quinquennium an der medicinischen Facultät absolvirt, und nachdem er in dem darauf folgenden Halbjahre die erforderlichen Rigorosen mit eminentem Erfolge abgelegt hatte,

wurde er am 26. April 1842 zum Doctor der Medicin promovirt.

War sich Rochleder bisher noch nicht völlig klar, ob es ihm möglich sein werde, die zu seinem Lieblingsstudium erwähnte Wissenschaft anders als in der Apotheke seines Vaters zu pflegen, so sollte dies nun anders werden, als der Vater sich im Hinblick auf die vortrefflichen Studienerfolge des Sohnes nicht abgeneigt fand, ihm behufs seiner weiteren Ausbildung in diesem Fache, dessen Bedeutung durch die glänzenden Erfolge eines Liebig nun auch den weniger weit ausschauenden Geistern klar vor Augen gerückt war, entsprechende Mittel zur Verfügung zu stellen. So konnte Rochleder daran gehen, die Lücken, die die Schule Jacquin's und später Pleischel's in seinem Wissen gelassen hatte, auszufüllen, und so eilte er denn, angezogen durch den glänzenden Ruf, den der als Nachfolger Pleischel's nach Prag berufene Professor J. Redtenbacher sich während seiner kurzen Lehrthätigkeit erworben hatte, mit Beginn des Sommersemesters nach Prag, um in dem dortigen Universitätslaboratorium seine Lieblingswissenschaft zu pflegen. Aber Rochleder fand hier nicht, was er suchte. Der bestechende und geistvolle Vortrag Redtenbacher's allein vermochte ihn, der schon über das, was den Gegenstand einer Schulvorlesung bilden konnte, weit hinaus war, nicht zu befriedigen und der Laboratoriumsunterricht war noch nicht völlig organisirt, Redtenbacher selbst dem emporstrebenden Jünger der Wissenschaft, dem es um oberflächliche Aufklärung nicht mehr zu thun war, zu wenig mittheilsam.

So entschloss sich denn Rochleder, namentlich auf den Rath seines Gönners, des Gr. n Stadion, nach Giessen zu gehen, um an der Quelle selbst zu schöpfen. Im Wintersemester 1842—43 trat er in die Reihen der Schüler Liebig's und wurde, durch seine so zu sagen von Jugend her erworbene Bekanntschaft mit chemischen Manipulationen in der Technik des experimentellen Studiums bereits geübt, und bei seinem unverkennbaren Talente, bald einer der bevorzugtesten

Schüler des grossen Chemikers. Durch volle vier Semester blieb Rochleder im Laboratorium Liebig's und diese Schule wurde bestimmend für die Richtung, welche er auf der Bahn der chemischen Forschung einschlug. Hatte er schon früher zwei kleinere Arbeiten und zwar 1842 (Ann. Chem. Pharm.) „Ueber die Einwirkung von Kalihydrat auf Hydrobenzamid“ und in demselben Jahre am gleichen Orte: „Ueber die künstliche Darstellung des Camphers der Laurineen“ publicirt, so begannen seine aus dem Giessener Laboratorium stammenden Arbeiten schon deutlich den Charakter phytochemischer Untersuchungen an sich zu tragen, die fortan das eigentliche Feld seiner Thätigkeit bildeten, und es ist kein Zweifel, dass die um jene Zeit von Liebig mit so grossem Erfolge cultivirte analytische Methode des Studiums der Vitalitäts- und Vegetationsprocesse an Rochleder einen eifrigen Anhänger gefunden hatte.

Von Arbeiten Rochleder's aus jener Zeit sind namentlich seine Untersuchung über das Legumin, weiter seine gemeinschaftlich mit Heldt geführte Untersuchung einiger Flechtenarten (beide in den Ann. Chem. Pharm. 1843), dann seine in das Jahr 1844 fallende Untersuchung der Kaffeebohnen zu nennen.

Im Jahre 1845 wurde die technische Akademie zu Lemberg errichtet und die Regierung suchte nach einem Chemiker, der bei der Einrichtung des dort zu schaffenden chemischen Laboratoriums ihr mit Rath zur Seite zu stehen vermöchte. Die Wahl fiel auf Rochleder, und vorerst nur mit der Einrichtung des Laboratoriums betraut, wurde er, nachdem er die ihm gestellte Aufgabe nahe zu Ende geführt, am 27. Sept. 1845 zum Professor der Chemie an der deutschen technischen Akademie zu Lemberg ernannt. Anfangs zögerte er, den ihm übertragenen Posten an der äussersten Grenze des Polenreiches anzutreten, aber der Einfluss seines zu jener Zeit mächtigen Gönners, des Grafen Stadion, brachte ihn endlich zu einem anderen Entschlusse und so zog er denn im Herbst des Jahres 1845 nach seinem neuen Bestimmungsorte, um mit Beginn des Winter-

semesters seine Vorlesungen zu eröffnen, deren anregendes und durch die geistreiche Auffassung des Gegenstandes gewürztes Wesen gar bald ein so zahlreiches Auditorium herbeiführte, dass sich die Räume des Hörsaales zu enge erwiesen.

Das erste Jahr des Aufenthaltes in Lemberg verging, ohne dass Rochleder genügend Zeit gefunden hätte, an eine ernstliche Wiederaufnahme seiner zum Theile noch in Giessen, zum Theile in seinem Privatlaboratorium zu Wien begonnenen Untersuchungen zu gehen; theils nahm ihn das Lehramt selbst, theils die Ergänzung und Vervollständigung der Laboratoriumseinrichtungen in Anspruch. Erst im Jahre 1847 begann er, seine Arbeit über die Kaffeebohnen wieder fortzusetzen, und aus diesem Jahre stammt auch eine diesen Gegenstand betreffende Publikation (Annalen Chem. Pharm.). Die Arbeiten im Laboratorium kamen allmählich, nachdem sich der junge Professor in Dr. E. Czerniansky einen tüchtigen Assistenten herangebildet hatte, immer mehr und mehr in ein regelrechtes Geleise, und Rochleder, der sich inzwischen seinen häuslichen Herd gegründet, und in der Tochter des Würzburger Arztes Dr. Stöhr, die er während seines Aufenthaltes in Giessen kennen gelernt, eine lebenswürdige Gattin erworben hatte (19. August 1846), fing an, sich in der galizischen Hauptstadt völlig heimisch zu fühlen. Da brach das für so Manchen Unheil bringende Jahr 1848 heran, das für Rochleder verhängnissvoll wurde. Seine zärtlich geliebte Gattin und mit ihr sein Kind wurden ihm durch den Tod entrissen und die Stätte seiner wissenschaftlichen Thätigkeit, sein Laboratorium, bei der Belagerung Lembergs zerstört. So war mit einem Male alles dahin, was ihm sein Theuerstes war, und bei den Wirren der Revolution am Lehrstuhle entbehrlich, hielt ihn nichts mehr zurück an der Stätte, die ihn vielleicht die Ahnung seines Geschickes nur mit Widerstreben hatte betreten lassen. Tief gebeugt vom Schmerze um die so innig geliebte Gattin kehrte er in seiner Eltern Haus zurück, wo er bei seiner ihm mit seltener Zärtlichkeit zugethanen

Mutter den Trost fand, dessen sein zart besaitetes Gemüth so sehr bedurfte.

Die Stürme der Revolution hatten allenthalben ausgetobt und mit der Wiederkehr geordneter Zustände rückte für Rochleder der Zeitpunkt der Rückkehr in seinen früheren Dienstposten heran. Da fügte es sich, dass durch die Berufung Redtenbacher's an die Wiener Universität die Lehrkanzel für Chemie an der Hochschule zu Prag in Erledigung kam. Rochleder trat in die Reihe der Competenten um diese Lehrkanzel und wurde auf Grund des vorzüglichen Resultates seiner Concurzarbeit am 9. April 1849 zum ordentlichen Professor der allgemeinen und pharmaceutischen Chemie an der Prager Universität ernannt. Er übernahm hier ein, wenn auch nicht vollkommenes, so doch so weit eingerichtetes Laboratorium, dass er dasselbe ohne wesentliche Schwierigkeit seinen Ansichten entsprechend adaptiren konnte. Hatte er schon während des unfreiwilligen Aufenthaltes im väterlichen Hause seine wissenschaftlichen Untersuchungen wieder aufgenommen und als Ergebniss derselben Mehreres über Caffein (Ann. Chem. Pharm. 1849), dann über Theobromin, Kaffeegerbsäure, endlich über die Säure der Blätter von *Ilex paraguayensis* (Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. 1849) veröffentlicht, so boten sich ihm in seiner neuen Stellung genügende Mittel, um seinen Arbeiten mit Erfolg weiter obliegen zu können. Er entwickelte hier alsbald eine so intensive Thätigkeit, wie sie das Prager Laboratorium vorher kaum gekannt hatte.

Unterstützt von einzelnen seiner Schüler, darunter namentlich seinem damaligen Assistenten, dem nachmals durch seine klassischen Untersuchungen um die Wissenschaft hoch verdienten Dr. H. Hlasiwetz begann er eine systematische Arbeit über die wichtigsten Glieder der Familie der Rubiaceen, so über *Chiococca racemosa* (mit Hlasiwetz), *Richardsonia scabra* (mit Willigk), über die Wurzel von *Rubia tinctorum* u. a. m., neben welcher kleinere Gelegenheitsarbeiten nebenhergingen. Die Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien, in

die Reihe deren Mitglieder Rochleder von dem Tage der Gründung derselben zählte, zeugen von der rührigen wissenschaftlichen Thätigkeit, die sich im Prager Laboratorium allenthalben entfaltete. Zugleich widmete sich Rochleder mit seltenem Eifer und bewundernswerther Ausdauer dem Lehramte, führte namentlich einen geregelten praktischen Unterricht im Laboratorium ein, den er selbst leitete und bei dem er ein hervorragendes Gewicht auf die Ausbildung seiner Schüler in der Analyse legte.

An seinem Eifer und seiner Hingebung für die Wissenschaft und das Lehramt änderte sich nichts, als Rochleder, bald nachdem er in Prag eingewöhnt war, am 25. September 1849 in der Schwester seiner ihm nach so kurzem Glücke entrissenen Gattin sich zum zweiten Male eine Lebensgefährtin wählte. Er blieb nach wie vor der unermüdete Arbeiter, den man vom frühen Morgen bis zum späten Abend, theils seine Schüler unterweisend, theils in seinem Arbeitszimmer mit der Führung seiner Untersuchungen beschäftigt, im Laboratorium fand, das er nur in den Ferienmonaten verliess, um an der Seite seiner Gattin, der leider das Glück nicht beschieden war, den Verlust des ihm mit seiner ersten Frau entrissenen Kindes wieder zu ersetzen, in den Tyroler Alpen, welche er mit Vorliebe aufsuchte, wenigstens körperliche Erholung zu finden. Geistige Erholung gönnte er sich auch hier nicht und benutzte die Ferienzeit zur Sichtung der Resultate seiner Arbeiten und zu publicistischer Thätigkeit. So ist es erklärlich, dass Rochleder in der verhältnissmässig kurzen Zeit vom Jahre 1850—1856 an dreissig theils grössere, theils kleinere Arbeiten publiciren konnte, von denen nur drei unter Mitwirkung seines Assistenten Dr. Rob. Schwarz entstanden waren, während er alle übrigen ohne jedwede Unterstützung durchgeführt hatte, und dass er überdies noch mit zwei selbständigen Werken und zwar jenem über die Genussmittel und Gewürze in chemischer Beziehung (Verlag von J. Manz 1852) und jenem über Phytochemie (Verlag von Engelmann 1854) hervortreten konnte, von denen namentlich das letztere

als eine unbestritten treffliche Leistung überall willkommene Aufnahme fand. Auch die folgenden Jahre waren nicht minder ergiebig an schätzenswerthen und für die Wissenschaft höchst werthvollen Resultaten der Untersuchungen Rochleder's. So brachte namentlich die Zeit von 1856 bis 1860 mehrere bemerkenswerthe Arbeiten, unter ihnen die Studien über gepaarte Kohlehydrate und die Substitution des Wasserstoffs durch Radikale der Fettsäuren, jene über Albumin und analoge Stoffe, sowie mehrere Untersuchungen von Pflanzentheilen. In diese Zeit fällt auch das Erscheinen zweier selbständiger Werke aus der Feder Rochleder's, deren eines die Chemie und Physiologie der Pflanzen betraf, das einen Theil der Fortsetzung des Gmelin'schen Handbuches der Chemie (5. Band) bildete und 1858 bei Winter in Heidelberg im Separatabdrucke erschien, aus welchem Jahre auch das zweite unter dem Titel „Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen“ bei Stahl in Würzburg erschienene datirt. Beide Werke zeugen von der umfassenden Orientirtheit Rochleder's auf dem Gebiete der Phytochemie und namentlich birgt das letztgenannte einen wahren Schatz an werthvollen Erfahrungen, die Rochleder bei seinen phytochemischen Arbeiten gesammelt hatte.

Mit dem Jahre 1859 trat in der Produktivität Rochleder's eine kleine Pause ein. Die Ueberanstrengungen der vorangegangenen Jahre, in welchen er neben seiner aufopfernden Hingebung für das Lehramt und die Wissenschaft, durch die Berufung in die ständige Medicinalcommission für das Königreich Böhmen mit amtlichen Arbeiten reichlich bedacht war, brachten ihn im Vereine mit den Gemüthsaffecten, die das schwere Unglück der Erblindung seiner geliebten Mutter für ihn im Gefolge hatte, auf's **Krankenlager**, von dem er sich Dank der fürsorglichen Behandlung durch seinen Collegen Prof. Dr. Jaksch zwar bald erhob, doch nicht ohne einer ernstlichen Schonung zu bedürfen. Erst nach den Ferien des Jahres 1860, die er in gewohnter Weise in den Alpen verbrachte, hatte er sich völlig erholt und nun hielt ihn auch nichts mehr, seine

gewohnte Thätigkeit wieder aufzunehmen. Das erste Morgengrauen traf ihn im Laboratorium, das er für kaum eine Stunde des Tages zu verlassen pflegte, seine Mahlzeiten einzunehmen, und es musste eine besondere Veranlassung sein, wenn man ihn nicht bis in die ersten Stunden der Nacht noch in seinem Laboratorium traf; ja er geizte so um die Zeit und gönnte sich so wenig Erholung, dass er, der im Laboratoriumsgebäude eine Amtswohnung inne hatte, oft Wochen lang die Strasse nicht sah!

Nur solch unermüdliche Thätigkeit lässt es begreifen, dass Rochleder, der die wohl in anderen Laboratorien herrschende Uebung, der Verwendung von Schülern zur Ausführung der physischen Arbeit bei Untersuchungen, nicht pflegte, und alle Arbeiten mit eigener Hand durchführte, eine so erstaunliche Fruchtbarkeit entwickeln konnte, wie sie das nun folgende Decennium aufzuweisen hat, eine Fruchtbarkeit, die gewiss noch bedeutender gewesen wäre, wenn er, dem es fremd war seine Arbeiten am Schreibtische zu führen und auf Grund einzelner Reactionen Bogen lange Abhandlungen zu fabriciren, dem Beispiele Anderer folgend, sich begnügt hätte, die wohl charakterisirten Substanzen allein in das Bereich der Untersuchung zu ziehen und nicht, wie er es that, mit dem Aufwande einer bewunderungswerthen Geduld sich in das Studium so schwer fassbarer Körper, wie es die diversen Gerbsäuren und andere schwierig isolirbare Stoffe, die er untersuchte, waren, vertieft haben würde. Aber er legte geradezu einen Werth darauf, ein Feld zu bearbeiten, auf dem so wenige Andere Erfolge errungen hatten. In dieses Decennium fallen seine höchst werthvollen Arbeiten über die Bestandtheile der einzelnen Theile von *Aesculus hippocastanum* und deren Verwandlungen, über die Bestandtheile der Stammrinde von *Pyrus malus*, der Blüten von *Juglans regia*, der Früchte von *Cerasus acida*, der Nadeln von *Abies pectinata*, dann seine Untersuchungen über das Saponin, das Caëncin und die Caëncensäure, über Aloë, über das Quercitrin und Luteolin: so wie viele andere, unter denen namentlich noch jene, durch seine früheren Arbeiten

über die Wurzel von *Rubia tinctorum* zum Theile vorbereitete Untersuchung über einige Farbstoffe des Krapp, darum besonders erwähnenswerth ist, weil er im Verlaufe derselben jene Erfahrungen sammelte, welche zu der von ihm unter Mitwirkung seines ehemaligen Schülers A. Schwab mit Erfolg für die Praxis ausgearbeiteten Methode der Herstellung eines Krappextractes führten, das unter dem Namen Rochlederin von der Firma W. Brosche in Prag fabrikmässig dargestellt wurde und sich so trefflich bewährte, dass die Jury der Pariser Ausstellung dem durch direkte Impression mit diesem Produkte erzeugten Cattundruck der Firma Leitenberger die goldene Medaille zuerkannte.

In diese Zeit fällt auch das Erscheinen der letzten seiner publicistischen Arbeiten, d. i. des im Vereine mit Hallier für das Mayer'sche Lexikon bearbeiteten Artikels „die Pflanze“, welche Arbeit 1866 auch im Separatdrucke erschien und zwei Auflagen erlebte.

Mit dem Jahre 1869 bahnte sich eine neue Phase in dem Leben Rochleder's an. War schon früher die Frage an ihn herangetreten, seine Professur in Prag mit dem durch das Scheiden Schrötter's vom Lehramte und das Eintreten Hlasiwetz's an dessen Stelle erledigten Lehrstuhle für chemische Technologie am k. k. Polytechnikum zu Wien zu vertauschen und hatte er sich bei der von seiner Richtung ziemlich weit abliegenden Art dieses Faches um so weniger entschliessen können, den ihm gestellten Antrag anzunehmen, als er fast eine Scheu davor hatte, in seiner durch das Ueberwuchern des Personencultus und eines schlimmen Cliqueswesens ihm nicht mehr heimlichen Vaterstadt dauernd Aufenthalt zu nehmen, so sollte es nun anders kommen. Es starb Redtenbacher und die Lehrkanzel der Chemie an der ersten Universität des Reiches war erledigt. Hlasiwetz, den man zuerst berufen wollte, lehnte ab, und nachdem man nun an so mancher anderen Thüre vergeblich angeklopft hatte, war man in Verlegenheit. Da wusste der Einfluss der Autorität Hlasiwetz's, des wärmsten und aufrichtigsten Freundes

Rochleder's, zu bewirken, dass Rochleder, dessen gerades und offenes Wesen und dessen in gewissen Kreisen gefürchtetes strenges und im Vereine mit der völlig unverblühten Sprache doppelt schwer treffendes Urtheil es Manchem gerathener scheinen liess, ihn ferne zu halten, nicht übergangen werde. Hatte man früher seine nicht zu leugnenden Ansprüche auf die erledigte Lehrkanzel dadurch zu beschwichtigen gesucht, dass man an höchster Stelle für ihn, der nie nach Titeln strebte, die Verleihung des Titels eines Regierungsrathes (de dato 9. Mai 1870) erwirkte, so blieb nun nichts übrig, als an ihn mit der Berufung heranzutreten. Rochleder schwankte lange, und er war fast entschlossen auch diesmal abzulehnen, als ihn die Bitten seiner Mutter, die in den Qualen der ewigen Nacht, in der sie schmachtete, sich unaufhörlich nach der Nähe ihres liebsten Sohnes sehnte, und die Vorstellungen Hlasiwetz's bestimmten, der Berufung zu folgen.

Mit Beginn der Ferien des Jahres 1870 wurde er für Wien ernannt und ihm die in Folge der hohen Orts beschlossenen Theilung der ursprünglich überbürdeten Lehrkanzel Redtenbacher's in zwei Kanzeln, kreirte II. Lehrkanzel der Chemie übertragen, während die vornehmlich für den Unterricht der Mediciner bestimmte I. Lehrkanzel an den durch sein langjähriges Wirken an der medicinischen Akademie (Josephinum) hierzu besonders berufenen Prof. Dr. Schneider fiel.

So zog er denn mit dem Wintersemester 1870—71 in Wien ein.

Seine Existenz hier war eine vom Anbeginne an ziemlich unbehagliche. Nicht allein, dass er ein mangelhaftes Laboratorium übernahm, mit dem er bis zur Vollendung des bereits in Angriff genommenen Neubaus Vorlieb nehmen musste, war er dadurch, dass er hier keine Amtswohnung inne hatte, sondern entfernt von seinem Laboratorium Wohnung nehmen musste, völlig aus seiner gewohnten Lebensweise gebracht. Hierzu kam noch, dass der immer mehr emporstrebende Neubau des Laboratoriums, das von Redtenbacher nur für die Aufnahme einer

Lehrkanzel geplant, nun unter Einhaltung des Grundplanes für zwei Lehrkanzeln adaptirt werden sollte, ihn vielfach mit Bau- und Adaptirungsfragen beschäftigte, die ihm um so lästiger wurden, als seine Wünsche vielfach nicht entsprechende Berücksichtigung fanden.

War es ihm so erschwert, ja fast unmöglich gemacht, seinem Drange nach wissenschaftlicher Thätigkeit zu genügen, und war er darum recht unzufrieden, so trug die unvermeidliche Berührung mit jenen, die, wie er wohl wusste, ihn nicht mit Vergnügen nach Wien kommen sahen, nun aber, wo sie mit ihm rechnen mussten, doch die Miene der ungeheucheltsten Freundschaft anzunehmen wussten, nicht wenig dazu bei, ihn zu verbittern. Zu allem dem traf ihn noch ein harter Schlag. — Es starb seine Mutter! die Mutter, der zu Liebe er sich entschlossen hatte, in das Verhältniss zu treten, in dem er sich nun so unzufrieden fand. Kein Wunder, wenn sein schon unter dem Drucke der unbehaglichen Situation leidendes Gemüth sich nun völlig verstimmt und sich seiner eine gewisse Gereiztheit bemächtigte, die manches Missverständniss heraufbeschwor und selbst die Beziehungen trübte, in denen er zu seinen ihm freundlichen Collegen stand. Doch das führte, wie begreiflich, zu erhöhter Unbehaglichkeit und entfremdete ihm Manchen, der die raube Schale von dem edlen Kerne nicht zu sondern verstand.

So durchlebte er zwei Jahre, und erst mit Beginn des Jahres 1873 schien es, als wollte die Zufriedenheit in seinem Herzen wieder Einkehr halten. Das neue Laboratorium war vollendet und reichlich ausgestattet, der Verdruß, den ihn Bau und Einrichtung bereitet hatten, war überwunden und er konnte mit Befriedigung Besitz ergreifen von der Stätte, die, wenn auch nicht alles seinen Wünschen entsprach, im Ganzen doch ein Pallast war gegenüber den Laboratorien, in welchen er bisher gewirkt hatte. Rüstig ging er wieder an die Arbeit, die Themen, deren er sich mehrere schon zurechtgelegt hatte, in Angriff zu nehmen. Aber der Sonnenblick sollte nicht lange währen! — Der Sommer des Jahres 1873 brachte ihm ein

hartnäckiges Unwohlsein, das ihn, wenn auch nur vorübergehend, an's Krankenbett fesselte. Er war sichtlich angegriffen und fühlte selbst, dass er der Erholung bedürfe. Diese fand er, wenigstens zum Theile, durch den Aufenthalt in der herrlichen Natur des Gloggnitzer Thales, wo er die Ferien verlebte. Ruhigeren Gemüthes, wenn auch körperlich nicht völlig gekräftigt, kehrte er heim, und als gälte es, Versäumtes nachzuholen, ging er mit verdoppeltem Eifer an die Fortsetzung seiner unterbrochenen Arbeiten, seinem Lehramte zugleich mit gewohnter Pünktlichkeit obliegend. Da brach ein neues Unheil über ihn los! Ein Günstling Redtenbacher's, den Rochleder mit dem Inventare seines Vorgängers übernommen hatte, hatte es verstanden, die Herzensgüte seines nunmehrigen Vorgesetzten so auszubeuten, dass dieser trotz der Abmahnungen seiner Freunde sich herbeiliess, ihm die Stelle eines Adjunkten der Lehrkanzle zu übertragen, ja er glaubte anfangs wohl daran gethan zu haben, denn der Adlatus liess sich trefflich an, seinen Professor der lästigen Führung öconomischer und administrativer Geschäfte der Lehrkanzle zu entheben. Allein Differenzen, in welche der im Besitze des unbegrenzten Vertrauens seines Vorgesetzten sich wählende Adjunkt, mit seinem Amtscollegen und den Assistenten der Lehrkanzle gerathen war, hatten eine Beschwerde dieser an das h. Ministerium zur Folge, welche so gravirende Inzichten gegen die Art der Gebahrung dieses Adlatus zu Tage förderten, dass sich das Ministerium veranlasst sah, nach Einholung der Aeusserung Rochleder's, der nun auch erkannte, dass er hintergangen sei, die Entlassung dieses Officianten zu verfügen. Der Entlassene fand es gerathen, sich weiterer Verantwortung durch Selbstmord zu entziehen, aber Rochleder hatte sein jenem geschenktes Vertrauen schwer zu büssen. Er wurde zum Ersatze der von seinem Adjunkten veruntreuten erheblichen Summe verhalten! Die aufregenden Scenen, die im Gefolge dieser Affairen standen, die Vorwürfe, die Rochleder, dem man die Schuld an der Entlassung, die jenen in den Tod trieb, seitens der Familie desselben bei-

maass, und die er selbst seitens feiler Federn in der Oeffentlichkeit erfuhr, endlich der materielle Verlust, den er durch den ihm aufgetragenen Ersatz einer erheblichen Summe zu erleiden hatte, das alles stürmte so mächtig auf ihn ein, dass sein kaum in etwas beruhigtes Nervensystem ernstlich zu leiden begann!

Mit dem Aufwande aller Kraft, gegen die sichtlich zunehmende Abspannung ankämpfend, hielt er sich noch durch das Sommersemester aufrecht, ja er gewann noch so viel Ruhe über sich, die begonnenen Arbeiten über Lakmus, dann über Abkömmlinge des Cinchonins und über das Hyperisin, bei welchen ihn seine beiden Assistenten eifrig unterstützten, so weit zu bringen, dass er im Anzeigebblatt der k. Akademie der Wissenschaften Einiges über die gewonnenen Resultate veröffentlichen konnte (die letzte seiner Publicationen!), aber er fühlte sich ernstlich leidend und sehnte sich nach Erholung, die er in den Bergen von Gloggnitz, wo er kurz vorher ein kleines Häuschen, zu seinem Ruhesitz bestimmt, erworben hatte, zu finden hoffte. Es war vergebens! War auch der Einfluss der ersten Tage des Landaufenthaltes ein scheinbar so günstiger, dass er schon wieder daran gehen zu können glaubte, ein selbständiges Werk über die Einwirkung verschiedener Reagentien auf organische Substanzen, zu dessen Verfassung ihn R. Fleischer in Dessau bewogen hatte, zu schreiben, so hielt er doch nicht an und schon in der ersten Hälfte des Monats September begannen sich Lähmungserscheinungen der unteren Extremitäten einzustellen, die rasch fortschreitend ihn bald auf das Krankenbett warfen. Es war ihm selbst klar, dass die Quelle seines Leidens im Centrale des Nervensystems liege, und er war sich dessen bewusst, dass alles Hoffen eitel sei. So brachte er, an den Gliedmaassen gelähmt und unbeweglich, sechs lange Wochen der entsetzlichsten Qual am Krankenlager zu, in der Stube einer ärmlichen Hütte, die wohl einem bescheidenen Ferienaufenthalte dienen machte, aber nicht zur Krankenstube taugte. Mit jedem Tage hinfalliger werdend, glaubte man nicht an seinen Transport nach

Wien denken zu können, aber das hereinbrechende, im Gebirge doppelt rauhe Herbstwetter machte ein längeres Verbleiben an dieser Stätte unmöglich und er wünschte, zumal im Interesse seiner ihn mit völligster Aufopferung pflegenden Gattin, nun selbst seine Ueberführung nach Wien. Dank der von dem Generaldirector der österreich. Südbahn mit höchst anerkennenswerther Fürsorge getroffenen Maassnahmen, gelang am 3. November das schwierige Unternehmen der Ueberführung des kaum mehr transportablen Kranken nach Wien. Es that ihm wohl, sich wieder in seinem Heim zu wissen; doch es war ihm nicht mehr lange vergönnt, die Vortheile zu geniessen, die es haben musste, der wahrhaft beklagenswerthen Lage entrückt zu sein, in der er und seine treue Pflegerin sich in der Fremde befunden hatten. In der Nacht vom 4. zum 5. November schlug seine letzte Stunde! Bei vollem Bewusstsein nahm er in Vorhersehung seines nahen Endes Abschied von seiner Gattin, und ehe der Morgen des 5. November 1874 heranbrach, hatte er sich für immer zur Ruhe gelegt. —

Die Welt beeilte sich, dem Todten die Anerkennung zu beweisen, die dem Lebenden nur von Wenigen gebracht war, und mit dem Aufgebote seltener Ehrenbezeugung senkte man die vergängliche Hülle eines der bedeutendsten Geister hinab in's Grab.

Dies ein Bild von dem Leben Rochleder's; es sei uns noch vergönnt, ein Wort über die Bedeutung seines Wirkens zu sagen.

Als Forscher gebührt ihm unbestritten der Anspruch, mit den besten seiner Zeitgenossen genannt zu werden, und wenn auch das moderne Junkerthum in der Chemie ihn im Sinne der Geringschätzung den „Kräuterchemiker“ zu nennen beliebte, so mag solches sein Verdienst doch nicht zu schmälern. Er war nicht der einfache Kräuteruntersucher, zu dem man ihn stempeln wollte, vielmehr lag seinen Arbeiten ein fester, wohl durchdachter Plan zu Grunde, der dahin zielte, auf dem Wege der Untersuchung aller einzelnen Bestandtheile einer Pflanze in

den verschiedenen Phasen ihrer Entwicklung, dem Bildungsproceſſe der einzelnen Producte des pflanzlichen Lebens auf die Spur zu kommen. Indem er die einzelnen, dem Organismus einer bestimmten Pflanze eigenthümlichen Stoffe ſtudirte, hoffte er den Zusammenhang zu erkennen der von den Bildungselementen an zwischen den einzelnen Producten der Lebensthätigkeit der Pflanze, bis zu dem complicirtesten hinauf besteht, und so den Schlüssel zu einer rationellen der Natur selbst abgelausehten Theorie über die Constitution allgemein verbreiteter Vegetationsproducte zu finden. Er strebte also, wenngleich auf anderem, ungleich muhevollerem Wege, dem gleichen Ziele zu, dem die moderne Richtung unserer Wissenschaft nachgeht, dem Ziele nach der Erkenntniſſ der Art des Aufbaues der Stoffe aus ihren näheren und nächsten Elementen. Dass dieses Ziel ihm wirklich vorgeschwebt, davon zeugen viele der geistreichen Reflexionen in seinen Schriften, ja es wird nicht bestritten werden können, dass er mit zu den Ersten zählte, die das Eingehen auf die Constitution complicirterer organischer Verbindungen mit Erfolg versuchten¹⁾ und so die Richtung anbahnten, in der sich das Gros der Forscher auf dem Gebiete der Chemie heute bewegt. Nur ganz nebenher verfolgte er auch den Plan, zugleich Aufschlüsse darüber zu erhalten, in welcher Beziehung die Formen der Pflanzen zu der Natur der in ihnen vorwaltenden Bestandtheile stehen und hoffte so auch für die Pflanzenphysiologie werthvolles Material zu sammeln. Hat er auch nicht all das erreicht, was er erstrebte, so haben seine Arbeiten doch zweifellos einen hohen Werth für die Wissenschaft, der wesentlich dadurch gewinnt, dass Rochleder ein höchst gewissenhafter Experimentator war, der die leichthin über Differenzen hinwegging, über die mancher Andere sich mit billigen Phrasen hinwegzuhelfen gewusst hätte, sondern nicht anstand, Dutzende von Ana-

¹⁾ S. seine Publicationen über die Constitution org. Verbindungen. Sitzber. der k. Akad. zu Wien 1853, 1854 und endlich auch im 49. Bande dieser Berichte, seine Arbeiten über Benzolderivate u. A.

lysen einzelner schwer fassbarer Substanzen auszuführen, wenn es galt, ein entscheidendes Resultat zu ziehen.

Als Lehrer wirkte Rochleder auf Alle, welche über die Anfangsgründe hinaus, sich mit Ernst dem Studium des Faches gewidmet hatten, höchst anregend, und wenn auch seine Vorträge in ihrer Form weniger ansprechend waren, so boten sie doch dem, der reif war ihnen zu folgen, eine Fülle geistiger Nahrung und Anregung. Besondere Sorgfalt widmete er der praktischen Unterweisung seiner Schüler und versäumte keinen Tag, zwei bis drei Mal mit jedem seiner Schüler am Arbeitstische selbst sich zu befassen. Ungleich anregender war aber der nähere Verkehr mit ihm, der freilich nicht Vielen gegönnt war, denn die Verschlossenheit, die er gegen Jedermann äusserte, den er nicht näher kannte, sein kurzes und aller Phrase baures Wesen erregte in den Meisten eine gewisse Scheu, sich ihm zu nähern. So kam es auch, dass nur Wenige Gelegenheit fanden, das durchaus edle und uneigennütziges Wesen, die Reinheit der Gesinnung, die seltene Herzensgüte und das tief empfindende Gemüth zu erkennen, das ihm eigen war, so kam es, dass er von Manchem völlig ungerecht beurtheilt wurde.

Seines von dem lautersten Streben beseelten Geistes Werke werden nie vergehen und die schönen Züge seines Edelsinnes werden Allen, denen es vergönnt war, ihm näher zu sein, für immer unvergesslich bleiben!

Gintl.

Berichtigungen zu Bd. 10.

- Bd. 10, S. 99 Z. 9 v. u. *ist zu streichen*: „nach dem Erkalten“.
S. 111, Z. 4 v. o. *ist zu streichen*: „mit geringen Kosten“.
S. 417, Z. 2 v. u. *ist zu setzen*: Pogg. Ann. 34, 149, *statt*:
Pogg. Ann. 34, 158.
S. 424, Z. 3 v. o. *ist zu setzen*: 26,1, *statt*: 24,4.
S. 430, Z. 19 v. u., 4. Columne *ist zu setzen*: 0,7, *statt*: 0,4.
S. 432, Z. 11 v. o. *ist zu setzen*: von Riemsdyk, *statt*:
Riemschyk.
S. 432, Z. 18 v. u. *ist zu setzen*: Na_2CO_3 , *statt*: NaCO_3 .
-





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1874.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band 9 und 10.

Sachregister.

A.

Acrolein, über eine neue Bildungsweise desselben aus Aethylen (v. Meyer) 10, 113.

Aloë, über den Nachweis von A. und ähnlichen Bitterstoffen (Bach) 9, 188.

Allophansäure, einige Bemerkungen über den Zusammenhang der A., Oxalursäure und Alloxansäure (Salomon) 9, 290.

Allylverbindungen, Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der A. und der Acrylsäure (Linnemann) 10, 157.

Amide, über die Einwirkung von Chloriden auf A. (Kretzschmar und Salomon) 9, 299.

Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens (Fresenius) 9, 454.

Anthracen und Chrysen, Beiträge zur Kenntniss ders. (Schmidt) 9, 241.

Antimonkrystalle, Mittheilung über künstliche A. (Laspeyres) 9, 305.

B.

Benzoylchlorid, über die Einwirkung von B. auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung (Lössner) 10, 235.

Bindungsverhältnisse der Basen und Säuren (Wiedemann) 9, 145.

Bleichkalk, über die chemische Constitution desselben (Wolters) 10, 128.

C.

Chlorkohlensäureäther, über die Einwirkung desselben auf Rhodan ammonium (Delitsch) 10, 116.

Chlorsaure Alkalien und alkalische Erden, über bequemes Pulvern derselben (Gawalowski) 9, 240.
 Chrysen und Anthracen, Beiträge zur Kenntniss ders. (Schmidt) 9, 241.
 Cyankohlensäure, deren Aether und Derivate derselben (Weddige) 10, 193.

D.

Dissociation der wasserhaltigen Salze (Wiedemann) 9, 338.
 Dissociation, über die Löslichkeit und D. des kohlen-sauren Kaliums, Natriums und Ammoniums (Dibbits) 10, 417.

F.

Feldspathe, zur Kenntniss der triklinen F. (Petersen) 9, 237.
 Fermente, über ungeformte F. und ihre Wirkungen (Hüfner) 10, 1.
 Flammen, über die Entleuchtung derselben durch Stickstoff und andere Gase (Stein) 9, 180.

G.

Glycerin, Untersuchungen über Derivate des G. (Henry) 9, 231.
 Glycerinderivate, Untersuchungen über die G. (Henry) 9, 476.
 Glycerinderivate, Untersuchungen über G. (Henry) 10, 185.
 Glycocholsäure, schnelle Darstellung derselben (Hüfner) 10, 267.
 Glycol, zur Darstellung desselben (Zeller) 10, 268.
 Glycol, neue Darstellungsweise desselben (Zeller und Hüfner) 10, 270.
 Glycolsaures Calcium (Carius) 9, 303.
 Glycolsaures Calcium, über die Zusammensetzung des wasserhaltigen gl. C. (Fittig) 10, 271.
 Guanidin, über eine neue Synthese desselben (Melitsch) 9, 1.

H.

Harn, über die bei der sauren Reaction des H. bethelligten Substanzen (Donath) 9, 172.
 Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigs. Natrons (Schleich) 10, 261.

J.

Jodsaure Salze, über eine neue Reaction auf jodsaure Salze (Pollacci) 9, 47.
 Isocyankohlensäureäther, über I. (Salomon) 9, 298.

K.

Kampf um's Dasein unter den Molekülen, ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik (Pfaundler) 10, 37.
 Katalytische Wirkungen, zur Lehre von den k. W. (Hüfner) 10, 148.
 Katalytische Wirkungen, zur Lehre von den k. W. (Hüfner) 10, 385.
 Kirchhofbrunnenwässer Leipzig (Bach) 9, 374.
 Knochen, zur Chemie der K. (Aeby) 10, 408.
 Knochenphosphat, die Constitution desselben, insbesondere die Existenz und Bildung einer basischen Verbindung (Wibel) 9, 113.
 Knochenphosphat, über das basische K. (Aeby) 9, 469.
 Korund, seine Umwandlungen und die ihn begleitenden Mineralier (Genth) 9, 49.
 Kosmischer Staub, der mit atmosphärischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche herabfällt (Nordenskjöld) 9, 356.

L.

- Lagerungsformel, Beiträge zur Feststellung der L. der Allylverbindungen und der Acrylsäure (Linnemann) **10**, 157.
 Löslichkeit, über die L. und Dissociation des sauren kohlensauren Kaliums und Ammoniums (Dibbits) **10**, 417.

M.

- Maassanalytische Bestimmung des Silbers (Volhard) **9**, 217.
 Mariotte'sches Gesetz, über die Abweichungen der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, vom M.'schen Gesetze (Budde) **9**, 30.
 Mineralquelle, chemische Untersuchung der warmen M. im Badhaus der Königlichen Wilhelmshelleanstalt zu Wiesbaden (Fresenius) **9**, 368.
 Monochloreitramalsäure, chlorfreie Derivate derselben (Morawski) **10**, 68.

O.

- Oxalsäure, über einige schwefelhaltige Derivate derselben (Wedige) **9**, 132.
 Oxaluramid (Oxalan), Synthese desselben (Carstanjen) **9**, 143.
 Oxalursäureäthyläther, über den O. und das cyansaurer Oxamethan (Grimeaux) **9**, 380.

P.

- Palladium, über Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff übersättigten Palladiumblechs (Boettger) **9**, 193.
 Palladiumwasserstoff, Notiz über P. (Troost und Hautefeuille) **9**, 199.
 Phenyläthergeschwefelter Phosphorsäuren (Schwarze) **10**, 222.
 Phosphornickel, über Viertel-Ph. (Schenk) **9**, 204.

- Podocarpssäure, über P. (Oudemans) **9**, 385.
 Polarisation, über die galvanische P. durch Chlor und Wasserstoff (Macaluso) **9**, 225.

R.

- Rhagit und Roselith (Winkler) **10**, 190.
 Rochleder, zur Erinnerung an R. (Gintl) **10**, 457.
 Roselith und Rhagit (Winkler) **10**, 190.
 Rückblick, chemischer, auf das Jahr 1874 (Kolbe) **10**, 449.

S.

- Salicylsäure, über eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften derselben (Kolbe) **10**, 89.
 Salicylsäure, über die antiseptische Wirkung derselben (Knop) **10**, 351.
 Salicylsäure, über die antiseptische Wirkung derselben gegenüber der der Carbonsäure (Müller) **10**, 444.
 Schwefeleyanokohlensäure und ihre Derivate (Henry) **9**, 464.
 Schwefelharnstoff-Benzoesäure, über die Entschwefelung derselben (Griess) **9**, 315.
 Schwefelsalze, über neue Sch. (Schneider) **9**, 209.
 Schwefelsalze, über neue Sch. (Schneider) **10**, 55.
 Silber, über eine neue Methode der maassanalytischen Bestimmung des S. (Volhard) **9**, 217.
 Spectralanalyse, zur Sp. gefärbter Flüssigkeiten und Gläser (Stein) **9**, 383.
 Spectralanalyse, zur Sp. gefärbter Flüssigkeiten, Gläser und Dämpfe (Stein) **10**, 368.
 Succinylidharnstoff, Darstellung desselben (Conrad) **9**, 300.
 Sulfoharnstoff, über einige Derivate desselben (Volhard) **9**, 6.

T.

Tellur- und Wismuthminerale, amerikanische (Genth) 10, 255.

Trimethylphosphin, über eine neue Bildungsweise dess. (Drechsel) 10, 180.

V.

Verbrennung, über die unvollkommene V. von Gasen und Gasmischungen und die bei denselben sich äussernden Wirkungen der Affinität (v. Meyer) 10, 273.

U.

Urethane, zur Kenntniss der geschwefelten U. (Conrad und Salomon) 10, 28.

W.

Wismuthminerale, amerikanische (Genth) 10, 255.

Wollfett, über die Zusammensetzung desselben (Schulze und Ulrich) 9, 321.





Autorenregister.

A.

Aeby, Carl, über das basische Knochenphosphat 9, 469.
—, zur Chemie der Knochen 10, 408.

B.

Bach, O., über den Nachweis von Aloë und ähnlichen Bitterstoffen 9, 188.
—, Untersuchung der Kirchnerbrunnenwässer Leipzigs 9, 374.
Boettger, Rud., über Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff übersättigten Palladiumblechs 9, 193.
Budde, E., über die Abweichungen der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, vom Mariotte'schen Gesetz 9, 30.

C.

Carius, L., über glycolsaures Calcium 9, 303.

D.

Carstanjen, E., Synthese des Oxaluramids (Oxalan) 9, 143.
Conrad, R., Darstellung des Succinylidiharnstoffs 9, 300.
Conrad, R. und Salomon, F., zur Kenntniss der geschwefelten Urethane 10, 28.
Delitsch, G., über eine neue Synthese des Guanidins 9, 1.
—, über die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Rhodan ammonium 10, 116.
Dibbits, H. C., über die Löslichkeit und Dissociation des sauren kohlensauren Kaliums, Natriums und Ammoniums 10, 417.
Donath, Jul., über die bei der sauren Reaction des Harns beteiligten Substanzen 9, 172.
Drechsel, E., über eine neue Bildungsweise von Trimethylphosphin 10, 180.

F.

- Fittig, Rudolf, Notiz über die Zusammensetzung des wasserhaltigen glycolsauren Calciums 10, 271.
- Fresenius, R., chemische Untersuchung der warmen Mineralquelle im Badhaus der Königlichen Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden 9, 368.
- , Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens 9, 454.

G.

- Gawalovski, A., über bequemes Pulvern von chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden 9, 240.
- Genth, F. A., über Korand, seine Umwandlungen und die ihn begleitenden Mineralien 9, 49.
- , über nordamerikanische Tellur- und Wismuthminerale 10, 255.
- Gintl, zur Erinnerung an Rochleder 10, 457.
- Griess, Peter, über die Entschwefelung der Schwefelharnstoff-Benzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid) 9, 315.
- Grimeaux, G., über den Oxalursäureäthyläther und das cyanursäure Oxamethan 9, 380.

H.

- Henry, C., Untersuchungen über Derivate des Glycerins 9, 231.
- , über Schwefelcyankohlenensäure und ihre Derivate 9, 464.
- , Untersuchungen über Glycerinderivate 9, 476.
- , Untersuchungen über Glycerinderivate 10, 185.
- Hüfner, G., über ungeformte Fermente und ihre Wirkungen 10, 1.
- , zur Lehre von den katalytischen Wirkungen 10, 148.
- , schnelle Darstellung der Glycocholsäure 10, 267.

- Hüfner, G., zur Lehre von den katalytischen Wirkungen 10, 385.
- Hüfner und Zeller, s. Zeller und Hüfner.

K.

- Knop, W., Notiz über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure 10, 351.
- Kolbe, H., über eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure 10, 89.
- , chemischer Rückblick auf das Jahr 1874 10, 449.
- Kretzschmar, P. und Salomon, F., über die Einwirkung von Chloriden auf Amide 9, 299.

L.

- Laspeyres, H., Mittheilung über künstliche Antimonkrystalle 9, 305.
- Linnemann, Eduard, Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure 10, 157.
- Lössner, Linné, über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung 10, 235.

M.

- Macaluso, D., Untersuchungen über die galvanische Polarisation durch Chlor und Wasserstoff 9, 225.
- v. Meyer, E., über eine neue Bildungswise des Acroleins aus Aethylen 10, 113.
- , über die unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen und die bei denselben sich äussernden Wirkungen der Affinität 10, 273.

- Morawski, Th., über chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure 10, 68.
Müller, Julius, über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure gegenüber der Carbonsäure 10, 444.

N.

- ordenskjöld, A. E., über den kosmischen Staub, der mit atmosphärischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche herabfällt 9, 356.

O.

- Oudemans, A. C. jr., über die Podocarpsäure 9, 385.

P.

- Petersen, Theodor, zur Kenntniss der triklinen Feldspathe 9, 237.
Pfaundler, L., der „Kampf ums Dasein“ unter den Molekülen, ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik 10, 37.
Polacci, Egidio, über eine neue Reaction auf jodsaurer Salze 9, 47.

S.

- Salomon, F., einige Bemerkungen über den Zusammenhang der Allophansäure, Oxalursäure und Alloxansäure 9, 290.
—, über Isocyankohlen säureäther 9, 298.
Salomon und Conrad, s. Conrad und Salomon.
Salomon und Kretzschmar, s. Kretzschmar und Salomon.
Schenk, R., über Viertel-Phosphornickel 9, 204.

- Schleich, G., über die Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigsaurer Natrons 10, 261.
Schmidt, Ernst, Beiträge zur Kenntniss des Anthracens und Chryseis 9, 241.

- Schneider, R., über neue Schwefelsalze 9, 209.
—, über neue Schwefelsalze 10, 55.

- Schulze, Ernst und Ulrich, A., über die Zusammensetzung des Wollfetts 9, 321.

- Schwarze, Felix, über Phenyläther geschwefelter Phosphorsäure 10, 222.

- Stein, W., über die Entleuchtung der Flammen durch Stickstoff und andere Gase 9, 180.

- , zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten und Gläser 9, 383.

- , zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten, Gläser und Dämpfe 10, 368.

T.

- Troost und Hautefeuille, Notiz über Palladiumwasserstoff 9, 199.

U.

- Ulrich, A. und Schulze, E., s. Schulze und Ulrich.

V.

- Volhard, J., über einige Derivate des Sulfoharnstoffs 9, 6.
—, über eine neue Methode der maassanalytischen Bestimmung des Silbers 9, 217.

W.

- Weddige, Anton, über einige schwefelhaltige Derivate der Oxalsäure 9, 132.

- Weddige, Anton, über Cyan-
kohlen säure, deren Aether und
Derivate derselben 10, 193.
- Wibel, F., die Constitution des
Knochenphosphates, insbesondere
die Existenz und Bildung einer
basischen Verbindung 9, 113.
- Wiedemann, G., über die Bin-
dungsverhältnisse der Basen und
Säuren 9, 145.
- , über die Dissociation der was-
serhaltigen Salze 9, 338.
- Winkler, Clemens, Rhagit und
Roselith 10, 190.
- Wolters, W., über die chemische
Constitution des Bleichkalks 10,
128.

Z.

- Zeller, A., zur Darstellung des
Glycols 10, 268.
- Zeller, A. und Hüfner, G., eine
neue Darstellungsweise des Gly-
cols 10, 270.



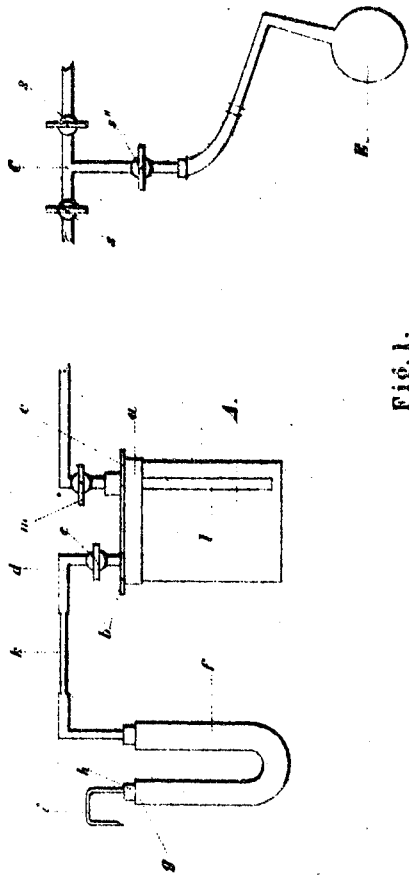


Fig. 1.

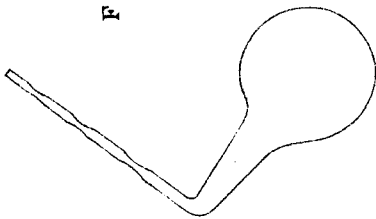
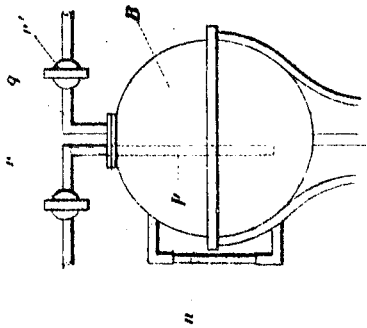
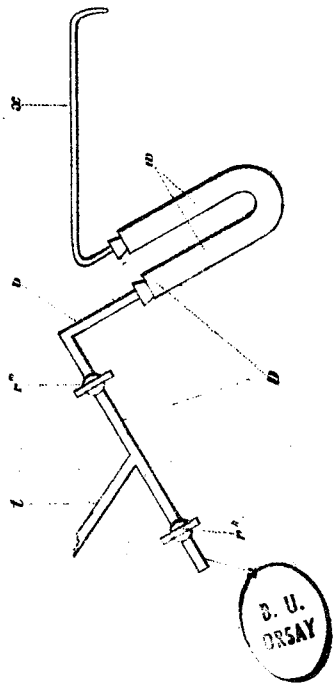


Fig. 2.



D. U. ORSAY

B. U.
ORSAY

2. U.
ORCA

