

Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

II. Abhandlung.

Von **Dr. Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Ich habe am Schlusse meiner ersten Abhandlung (Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. 1880, Aprilheft, pag. 789—790) der Anschauung Ausdruck gegeben, dass die Entstehung der Olefine aus den Alkoholen durch eine Wasserabspaltung zu erklären sei. Es erschien mir nun möglich, durch einen einfachen Versuch die Berechtigung dieser Anschauung zu prüfen. Der Äther nämlich musste eine wesentlich verschiedene Zersetzung erleiden, je nachdem der Zinkstaub wirklich reducierend, oder einfach Wasser abspaltend wirkte: während im ersten Falle aller Wahrscheinlichkeit nach Butan, bezüglich Butylen entstanden wäre, hätte im zweiten Falle nur Äthylen und Wasserstoff entstehen müssen.

Ältere Versuche machten es mir von vorn herein wahrscheinlich, dass die Zersetzung im letzteren Sinne verlaufen würde, insofern alle Beobachter übereinstimmend angeben, dass beim Durchleiten von Ätherdampf durch glühende Röhren Äthylen entsteht. So fanden Reiset und Millon (Gmelin, Handbuch IV, pag. 531) Äthylen, Wasserstoff, Aldehyd und Wasser, Deimann (l. c. pag. 532) fand gleichfalls Äthylen, und zwar bis zu 50 Perc. des entweichenden Gases und Liebig (ibid.) endlich wies neben dem Äthylen in den gasförmigen Producten noch Grubengas nach. Von besonderem Interesse für mich war eine Angabe von Reiset und Millon, dass Ätherdampf sich nicht zersetzt, wenn man ihn durch ein leeres auf 300—350° erhitztes Rohr leitet; da nun bei meinen Versuchen die Temperatur diese Grenzen nie wesentlich

überschritt, so musste also die Zersetzung, falls sie eintrat, durch den Zinkstaub bedingt sein.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Schütteln mit Wasser von Alkohol befreiten und durch Destillation über metallischem Natrium entwässerten Äther. Der zum Versuch benützte Zinkstaub wurde vorher in einem Strome trockenen Wasserstoffgases entwässert. Die entweichenden Gase leitete ich zunächst durch einen leeren Kolben, der mit einer Mischung von zerstoßenem Eis und Chlorcalcium gut gekühlt wurde, dann durch einen mit Wasser gefüllten Kolben in ein System Bunsen'scher Röhren, aus denen das Gas durch eine weitere Waschflasche in ein kleines Glasgasometer gelangte, um grössere Quantitäten des Gases behufs weiterer Untersuchung zu gewinnen.

Der Versuch ergab ziemlich unzweideutig, dass im Wesentlichen die Zersetzung in der That so verläuft, dass Wasser abgespalten wird, welches dann durch weitere Einwirkung des Zinkstaubes zu Wasserstoff reducirt wird. Die Analyse des ursprünglichen Gases ergab nämlich:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	27·07
Nach Zusatz von Sauerstoff	76·94
Nach Zusatz von Luft	132·67
Nach der Explosion	81·73
Nach Absorption der CO ₂	47·30.

Es ist demnach:

Contraction	50·94
Kohlensäure	34·43

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·882
Kohlensäure	1·272.

Den 55·73 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	44·05	} Vol.
Sauerstoff	11·68	
	<hr/> 55·73	

es waren mithin an Sauerstoff vorhanden:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Reiner} \dots\dots\dots 49 \cdot 87 \\ \text{In der Luft} \dots\dots\dots 11 \cdot 68 \\ \hline 61 \cdot 55 \end{array} \right\} \text{Vol.}$$

und da davon:

$$47 \cdot 30 - 44 \cdot 05 \dots\dots\dots 3 \cdot 25 \text{ Vol.}$$

unverbraucht geblieben waren, so bestimmt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes zu

$$58 \cdot 30 \text{ Vol.},$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet zu

$$2 \cdot 154.$$

Löst man nun die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{3x}{2} + 2y \dots\dots &= 1 \cdot 882 \\ 2y \dots\dots &= 1 \cdot 272 \end{aligned}$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{array}{l} \text{Wasserstoff} \dots\dots\dots 0 \cdot 406 \\ \text{Äthylen} \dots\dots\dots 0 \cdot 636 \\ \hline 1 \cdot 042 \end{array}$$

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{aligned} \frac{x}{2} \dots\dots &= 0 \cdot 203 \\ 3y \dots\dots &= 1 \cdot 908 \\ \hline 2 \cdot 111. \end{aligned}$$

Die Abweichungen finden ihre Erklärung in der unvermeidlichen Verunreinigung des Gases durch Ätherdampf und ferner in dem Umstande, dass neben der soeben angedeuteten Zersetzung noch ein secundärer Process verläuft, dessen gasförmige Producte sich mit Sicherheit in dem durch Brom vom Äthylen befreiten Gase nachweisen liessen. Ich leitete nämlich das Gas durch Brom, das in einem Pettenkoferischen Rohre unter Wasser geschichtet war, und fing das nicht absorbirbare Gas von Neuem in Bunsen'schen Röhrchen auf. Auf diesem Wege erhielt ich zunächst eine Flüssigkeit, die nach Entfernung des überschüssigen

Brom durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorealcium den Siedepunkt 127° zeigte, und durch eine Brombestimmung auf das Untrügliche als Äthylenbromür identificirt wurde. Ich erhielt aus:

0·7198 Grm. angewendeter Substanz 1·4397 Grm. AgBr.

dem entsprechen:

Berechnet für $C_2H_4Br_2$	
Br	85·11 Perc. 85·10 Perc.

Die Untersuchung des mit Brom behandelten Gases ergab, dass dasselbe seiner überwiegenden Menge nach aus Wasserstoff besteht, dem geringe Quantitäten von Kohlenoxyd und Grubengas beigement sind. Ich fand:

Volum, red. auf $0^{\circ} C.$ und 1 M. Druck.	
Ursprüngliches Volum	22·85
Nach Zusatz von Sauerstoff	77·58
Nach der Explosion	43·24
Nach Absorption der CO_2	39·78

demgemäss ist:

Contraction	34·34
Kohlensäure	3·46

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·503
Kohlensäure	0·151.

Löst man die drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z & \dots = 1\cdot000 \\ \frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} & \dots = 1\cdot503 \\ y + z & \dots = 0\cdot151 \end{aligned}$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·849
Grubengas	= 0·103
Kohlenoxyd	= 0·048
	1·000

Der verbrauchte Sauerstoff bestimmt sich zu:

$$54\cdot73 - 39\cdot78 = 14\cdot95$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$0.6543$$

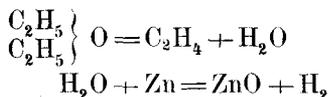
während er der Theorie nach ist:

$$\begin{array}{r} \frac{x}{2} \dots\dots\dots = 0.4245 \\ 2y \dots\dots\dots = 0.2060 \\ \frac{z}{2} \dots\dots\dots = 0.0240 \\ \hline 0.6545 \end{array}$$

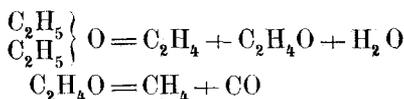
also in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experimente.

Den Schlüssel für die Erklärung der Entstehung von Grubengas und Kohlenoxyd dürfte die übereinstimmende Beobachtung von Reiset, Millon und Liebig liefern, dass überhitzter Ätherdampf Aldehyd liefert, der dann durch eine weitere Einwirkung des Zinkstaubes in Grubengas und Kohlenoxyd gespalten wird. Man hätte darnach also zwei neben einander verlaufende Processe zu unterscheiden:

I.



II.



Wie dem auch sei, so ist doch auf Grund meiner Versuche der Process I als der Wesentliche anzusehen, so dass ich die Richtigkeit der von mir vertretenen Anschauungsweise als erwiesen betrachten möchte.

Ich habe mich nunmehr dem Studium der Einwirkung des Zinkstaubes auf einbasische fette Säuren zugewendet.

Ameisensäure.

Das Arrangement des Apparates war genau dasselbe, wie es eben bei dem Versuche mit Äther beschrieben worden ist.

Destillirt man krystallisable Ameisensäure über gut getrockneten Zinkstaub, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, sowie der Dampf der Ameisensäure mit dem Zinkstaub in Berührung

also in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Zahl.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich ein Gas, dessen Analyse ergab: ¹

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·17
Nach Zusatz von Sauerstoff	63·35
Nach der Explosion	34·52
Nach Absorption der CO ₂	22·39
Nach Zusatz von Wasserstoff	92·71
Nach der Explosion	34·07.

Aus der letzten Contraction folgt, dass:

$$\frac{58 \cdot 64}{3} = 19 \cdot 54 \text{ Vol.}$$

Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, das Gas enthielt mithin:

$$22 \cdot 39 - 19 \cdot 54 = 2 \cdot 85 \text{ Vol.}$$

Stickstoff, oder

$$2 \cdot 85 + \frac{2 \cdot 85 \times 20 \cdot 96}{79 \cdot 04} = 3 \cdot 61 \text{ Vol.}$$

Luft, so dass sich das Volum des brennbaren Gases zu:

$$24 \cdot 56$$

bestimmt. Es ist nun:

$$\text{Contraction} = 28 \cdot 83$$

$$\text{Kohlensäure} = 12 \cdot 13,$$

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

$$\text{Contraction} = 1 \cdot 174$$

$$\text{Kohlensäure} = 0 \cdot 494.$$

Es waren ferner an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	35·18	}	Vol.
In der Luft	0·76		
	35·94		

¹ Es war während des Versuches einer der Stopfen undicht geworden, so dass die Untersuchung des Gases auf beigemengte Luft nöthig war.

Da nun davon

19·51 Vol.

unverbraucht geblieben waren, so ergibt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes zu:

16·40 Vol.

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet, zu:

0·668.

Löst man die drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z & \dots\dots\dots = 1\cdot000 \\ \frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} & \dots\dots\dots = 1\cdot174 \\ y + z & \dots\dots\dots = 0\cdot494 \end{aligned}$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{aligned} \text{Wasserstoff} \dots & = 0\cdot506 \\ \text{Grubengas} \dots & = 0\cdot112 \\ \text{Kohlenoxyd} \dots & = 0\cdot382 \\ \hline & 1\cdot000 \end{aligned}$$

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{aligned} \frac{x}{2} \dots\dots & = 0\cdot253 \\ 2y \dots\dots & = 0\cdot224 \\ \frac{z}{2} \dots\dots & = 0\cdot191 \\ \hline & 0\cdot668 \end{aligned}$$

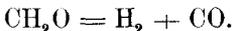
also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Entstehung des Wasserstoffes und des Kohlenoxydes war wohl a priori zu erwarten, während das Grubengas, dessen Vorhandensein die beiden Versuche übereinstimmend erwiesen, zu mehrfachen Deutungen Anlass geben konnte. Meine in der ersten Abhandlung (l. c.) ausführlich erörterten Versuche über die Reduction der Kohlensäure durch Zinkstaub machten die Reduction der Karboxylgruppe nicht unwahrscheinlich, führen aber, da sie den Beweis liefern, dass die Reduction des Kohlenoxydes durch nascirenden Wasserstoff nicht möglich ist, dazu, für die Entstehung der drei beobachteten gasförmigen Zersetzungs-

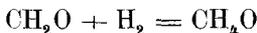
producte wohl folgende Erklärung als die den Thatsachen am meisten entsprechende anzusehen. Die Ameisensäure wird wahrscheinlich durch den Zinkstaub zu Formaldehyd reducirt:



der sich zum überwiegenden Theile alsbald in Kohlenoxyd und Wasserstoff spaltet:



Ein Theil des in der ersten Phase entstehenden Formaldehydes wird jedoch durch den reichlich vorhandenen nascirenden Wasserstoff zu Methylalkohol reducirt:



und dass dieser unter der Einwirkung von Zinkstaub neben Kohlenoxyd und Wasserstoff Grubengas liefert, ist durch meine Versuche bewiesen worden.

Diese Deutung liess nun bei der Zersetzung der höher zusammengesetzten Säuren zweierlei erwarten; denn insofern der Formaldehyd das Prototyp sowohl der Aldehyde als auch der Ketone ist, konnte sich z. B. aus Essigsäure sowohl Acetaldehyd bilden, als auf Aceton. Im ersteren Fall mussten die gasförmigen Zersetzungsproducte Äthylen enthalten, im letzteren Propylen. Der Versuch entschied für das Letztere.

Destillirt man concentrirteste

Essigsäure

über trockenen, auf 300—350° C. erhitzten Zinkstaub, so beobachtet man eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, während sich in dem leeren gekühlten Kolben eine nicht unbedeutende Menge einer frappant nach Aceton riechenden Flüssigkeit ansammelt.

Die letztere wurde nach der Neutralisation durch einige Tropfen Sodalösung aus dem Wasserbade destillirt. Es ging eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die nach dem Trocknen über calcinirtem Kupfersulfat, bis zum letzten Tropfen zwischen 56—58° C. überdestillirte, und mit concentrirter Natriumbisulfidflösung unter heftiger Erwärmung zu schönen Krystallblättchen erstarrte, mithin reines Aceton war. Dasselbe wurde des Weiteren durch eine Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung identificirt. Die erstere ergab:

0·1488 Grm. angewandter Substanz lieferten 0·3377 Grm.
CO₂ und 0·1419 Grm. H₂O

		ber. für C ₃ H ₆ O
C	61·89 Perc.	62·07 Perc.
H	10·59 „	10·34 „

Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, ergab:

0·1434 Grm. angewandter Substanz lieferten ein Dampf-
volum von

158·12 C. C.

bei 100° C. und unter einem Druck von

374·57 Mm. Quecksilber,

beide Quecksilbersäulen, sowohl der Barometerstand als die im Messrohr enthaltene Säule auf 0° C. reducirt. Daraus ergibt sich für 0° C. und 760 Mm. Druck das Dampfvolum zu:

57·05 C. C.

und für die Dampfdichte findet man, wenn nach Regnault das spezifische Gewicht der Luft bei 0° C. und 760 Mm. Druck = 0·0012932 gesetzt wird:

1·948

während die für Aceton berechnete Dampfdichte ist:

$$\frac{58}{28\cdot88} = 2\cdot008$$

Übrigens ist die Bildung des Acetons aus Essigsäure unter ähnlichen Umständen durchaus nichts Neues. Schon Liebig und Pelouze erhielten bei der Destillation von Essigsäure durch schwach glühende Eisenröhren fast reines Aceton, eine Beobachtung, die Berthelot (Liebig's Annalen, 81, pag. 114) später bestätigte.

Über die gasförmigen Zersetzungsproducte der Essigsäure liegen ziemlich unvollständige Angaben vor. So erhielt Trommsdorf ein brennbares Gas, das nach seinen Versuchen 1 Volum Kohlensäure und 3 Volumina Grubengas enthielt; Chenevix beobachtete Kohlensäure und nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe, Liebig und Pelouze sprechen nur von einem brennbaren Gasgemenge und Berthelot berichtet über empyreumatisch riechende, starke Kohlensäure haltende Gase.

Ich habe mehrere, bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt und habe stets gefunden, dass das Gas aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Propylen besteht; um aber einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, in wie weit das Gas direct oder durch secundäre Processe entsteht, habe ich unter verschiedenen Bedingungen experimentirt.

Ich liess zunächst die Zersetzung der Essigsäure in Gegenwart von sehr wenig Zinkstaub vor sich gehen, was ich dadurch erreichte, dass ich ganz enge Verbrennungsröhren zu meinen Versuchen benützte. Es bildete sich reichlich Wasser und Aceton, während das entwickelte Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Kohlensäure bestand. Um Aufschluss über die Zusammensetzung des anderen, von Alkali nicht absorbirbaren Gases zu erhalten, bin ich in folgender Weise vorgegangen:

Das Gas wurde en bloc einer eudiometrischen Analyse unterzogen und gleichzeitig eine zweite bei demselben Versuch erhaltene Gasprobe absorptiometrisch auf Kohlensäure untersucht. Die eudiometrische Analyse ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	24 · 11
Nach Zusatz von Sauerstoff	57 · 36
Nach der Explosion	47 · 89
Nach Absorption der CO ₂	29 · 21

während der Absorptionsversuch folgende Resultate lieferte:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	25 · 31
Nach Absorption der CO ₂	7 · 67
Differenz	17 · 64

wonach die Volumeinheit des Gases:

0·697 Vol. Kohlensäure enthält.

Hieraus folgt nun, dass in den 24·11 Vol. Gas, die zur eudiometrischen Analyse verwendet wurden, 16·80 Vol. Kohlensäure enthalten waren, dass mithin das Volum des brennbaren Gases:

7·31

betrug. Ferner betrug die bei dem eudiometrischen Versuch

gefundene Kohlensäure 18·68; es ist demnach das Volum der durch die Verpuffung entstandenen Kohlensäure:

$$1\cdot88,$$

so dass man schliesslich erhält:

Contraction	9·47
Kohlensäure	1·88
Verbrauchter Sauerstoff	$33\cdot25 - 29\cdot21 = 4\cdot04$

oder Alles für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

Contraction	1·295
Kohlensäure	0·257
Verbrauchter Sauerstoff	0·553.

Löst man nun die drei Gleichungen:

$$x + y + z \dots\dots = 1\cdot000$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} \dots\dots = 1\cdot295$$

$$3y + z \dots\dots = 0\cdot257$$

auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·769
Propylen	0·013
Kohlenoxyd	0·218
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \dots\dots = 0\cdot3845$$

$$\frac{9y}{2} \dots\dots = 0\cdot0585$$

$$\frac{z}{2} \dots\dots = 0\cdot1090$$

$$\hline 0\cdot5520$$

womit die experimentell gefundene Zahl in recht befriedigender Weise übereinstimmt.

Ganz anders ist nun die Zusammensetzung des Gases, wenn man weite Verbrennungsröhren wählt, so dass die Kohlensäure, sowie der Dampf des Aceton's und des Wassers noch eine ziemlich bedeutende Strecke erhitzten Zinkstaubes zu passiren haben.

Die Temperatur wurde, so weit es irgend möglich war, constant gehalten, so dass die Veränderung der Zusammensetzung des Gases als eine spezifische Wirkung des Zinkstaubes betrachtet werden konnte.

Zunächst beobachtete ich, dass sich in dem leeren Kolben bedeutend geringere Mengen eines viel unreineren Acetones ansammelten, und ferner war das unter diesen Bedingungen gewonnene Gas reicher an Propylen und frei von Kohlensäure.

Der Absorptionsversuch ergab nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	55·72
Nach Absorption der CO ₂	55·67
Differenz	<u>0·05</u>

so dass das Gas als kohlenstofffrei betrachtet werden konnte.

Die eudiometrische Analyse des bei diesem Versuche gewonnenen Gases ergab ferner:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	74·54
Nach der Explosion	33·90
Nach Absorption der CO ₂	13·71

Demgemäss ist:

Contraction	40·64
Kohlensäure	20·19
Verbrauchter Sauerstoff	46·50—13·71 = 32·79

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·449
Kohlensäure	0·720
Verbrauchter Sauerstoff	1·169.

Durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 x + y + z & \dots\dots = 1\cdot000 \\
 \frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} & \dots\dots = 1\cdot449 \\
 3y + z & \dots\dots = 0\cdot720
 \end{aligned}$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·614
Propylen	0·167
Kohlenoxyd	0·219
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$\frac{x}{2}$	= 0·3070
$\frac{9y}{2}$	= 0·7515
$\frac{z}{2}$	= 0·1095
	1·1680

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuche gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	21·27
Nach Zusatz von Sauerstoff	62·21
Nach der Explosion	31·25
Nach Absorption der CO ₂	15·70.

Daraus folgt:

Contraction	30·96
Kohlensäure	15·55
Verbrauchter Sauerstoff 40·94 -- 15·70 =	25·24

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·456
Kohlensäure	0·731
Verbrauchter Sauerstoff . . .	1·187.

Löst man die schon mehrfach angeführten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·612
Propylen	0·217
Kohlenoxyd	0·171
	1·000

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{array}{r} \frac{x}{2} \dots\dots = 0\cdot3060 \\ \frac{9y}{2} \dots\dots = 0\cdot7695 \\ \frac{z}{2} \dots\dots = 0\cdot1085 \\ \hline 1\cdot1840 \end{array}$$

womit die experimentell gefundene Zahl hinreichend gut übereinstimmt.

Um nun den Befund dieser beiden Analysen noch einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde eine grössere Quantität des bei dem letzten Versuch gewonnenen Gases mit Brom behandelt und das von Brom nicht absorbirbare Gas aufgefangen und analysirt. Ich erhielt auf diese Weise zunächst eine Flüssigkeit, die nach Beseitigung des überschüssigen Broms durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorecalcium unzweifelhaft als Propylenbromür, an ihrem Siedepunkt 142—143° C. erkannt wurde. Die Analyse endlich des von Brom nicht absorbirbaren Gases erwies, dass dasselbe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Ich fand:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	46·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	97·50
Nach der Explosion	41·32
Nach Absorption der CO ₂	27·59

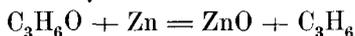
Demnach ist:

Contraction	56·18
Kohlensäure	13·73
Verbrauchter Sauerstoff 51·46—27·59=	23·87

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

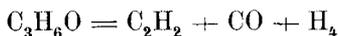
Contraction	1·2202
Kohlensäure	0·2982
Verbrauchter Sauerstoff	0·5180

Über den Ursprung des Propylens konnte man wohl nicht lange in Zweifel sein, die Frage war nur, ob das Aceton direct zu Propylen reducirt werden könne:



wobei dann eine Atomwanderung im Moleküle vor sich gehen müsste, oder ob der neben dem Aceton entstehende Wasserstoff dasselbe zu Isopropylalkohol reducirt, welcher letzterer dann unter der Einwirkung des Zinkstaubes Propylen liefern würde. Beide Auffassungen haben etwas für sich und ich nehme Anstand, mich ausdrücklich für die eine oder die andere zu erklären, da es mir nicht gelungen ist, zu vollkommen reinen Beobachtungen zu gelangen; wemgleich ich nicht verhehlen möchte, dass mir die letzte Erklärung die natürlichere zu sein scheint.

Wie ich die Versuche auch modificirte, ich erhielt stets wasserstoffhaltige Gasproben, weil das Aceton neben der Reduction noch eine Spaltung erleidet, wie ich sie bei später zu besprechenden Versuchen mit Buttersäure und Butyron in besonders prägnanter Weise beobachtet habe. Destillirt man nämlich trockenes reines Aceton über sorgfältig getrockneten Zinkstaub, so erhält man neben Propylen, noch Wasserstoff, Kohlenoxyd und Acetylen. Es tritt nämlich eine Spaltung des Moleküles ein nach der Gleichung:



und zwar wies ich das Acetylen nach, indem ich das Gas durch einen mit stark ammoniakalischer Silberlösung beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat streichen liess, wobei sich nicht unbedeutende Mengen des charakteristischen Acetylen-silberniederschlags bildeten. Der Niederschlag löste sich in verdünnter Salpetersäure fast vollständig unter Ausstossung eines intensiven Acetyleruches auf. Unter diesen Umständen wird man es begreiflich finden, dass eine Entscheidung in der eben erörterten Alternative über die Entstehung des Propylens nicht möglich ist; dass aber Propylen überhaupt entsteht, das haben meine Versuche unzweideutig erwiesen.

Die Analyse einer Gasprobe ergab:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	29·75
Nach Zusatz von Sauerstoff	97·83
Nach Zusatz von Luft	193·96
Nach der Explosion	151·32
Nach Absorption der CO ₂	131·89.

Es ist dem gemäss:

Contraction	42·64
Kohlensäure	19·43

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·433
Kohlensäure	0·653

Den 96·13 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	75·98
Sauerstoff	20·15
	<hr/>
	96·13.

Es waren also an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	68·08	} Vol.
In der Luft	20·15	
	<hr/>	
	88·23	

und da davon

55·91

(d. h. 131·89—75·98) Vol. unverbraucht geblieben waren, so erhält man für den verbrauchten Sauerstoff:

32·32

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

1·086.

Die drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z & \dots\dots = 1\cdot000 \\ \frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} & \dots\dots = 1\cdot433 \\ 3y + z & \dots\dots = 0\cdot653 \end{aligned}$$

geben für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·640
Propylen	0·146
Kohlenoxyd	0·214
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{array}{r} \frac{x}{2} \dots\dots = 0\cdot320 \\ \frac{9y}{2} \dots\dots = 0\cdot657 \\ \frac{z}{2} \dots\dots = 0\cdot107 \\ \hline 1\cdot084 \end{array}$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	30·52
Nach Zusatz von Sauerstoff	89·86
Nach Zusatz von Luft	165·28
Nach der Explosion	122·36
Nach Absorption der CO ₂	105·90

Dem gemäss ist:

Contraction	42·92
Kohlensäure	16·46

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·406
Kohlensäure	0·539

Den 75·42 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	59·61
Sauerstoff	15·81
	75·42

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	59·34	}	Vol.
In der Luft	15·81		
	75·15		

Davon sind:

46·29

(d. h. 105·90—59·61) Vol. unverbraucht geblieben, so dass die Menge des verbrauchten Sauerstoffes

28·86

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0·946

beträgt.

Durch Auflösung der bekannten Gleichungen erhält man:

Wasserstoff	0·683
Propylen	0·111
Kohlenoxyd	0·206
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{array}{rcl} \frac{x}{2} \dots\dots & = & 0\cdot3415 \\ \frac{9y}{2} \dots\dots & = & 0\cdot4995 \\ \frac{z}{2} \dots\dots & = & 0\cdot1030 \\ \hline & & 0\cdot9440 \end{array}$$

womit die gefundene Zahl gut übereinstimmt.

Behandelt man das Gas mit Brom, so erhält man ein bei 142—143° C. siedendes Bromür und ein von Brom nicht absorbirbares Gas, dessen Analyse es als ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd erkennen liess. Ich fand nämlich:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	25·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	57·88
Nach der Explosion	24·36
Nach Absorption der CO ₂	19·86

demnach ist:

Contraction	33·52
Kohlensäure	4·50

oder auf die Volumeinheit reducirt:

Contraction	1·339
Kohlensäure	0·179

Der verbrauchte Sauerstoff betrug:

$$32·84 - 19·86 = 12·98$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$0·518$$

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{y}{2} \dots\dots = 1·339$$

$$y \dots\dots = 0·179$$

auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·833
Kohlenoxyd	= 0·179
	<hr/>
	1·012.

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist 0·50; womit die experimentell gefundene Zahl befriedigend übereinstimmt.

Die Bestimmung des Broms in dem aus dem Gase erhaltenen Bromür ergab eine etwas zu hohe Zahl — offenbar weil trotz der vorgelegten Silberlösung etwas Acetylen in dem Gase enthalten war. Immerhin aber beweist die gefundene Zahl doch, dass das Bromür nahezu reines Propylenbromür war. Es lieferten:

0·2389 Gr. angewendeter Substanz 0·4490 Gr. AgBr,
mithin enthielt das Bromür:

	Berechnet für C ₃ H ₆ Br ₂
Br. 79·97 Perc.	79·20 Perc.

Gegen diese ganze Versuchsreihe liess sich nun ein gewichtiger Einwand machen, dass nämlich die Bildung des Acetones keine dem Zinkstaub eigenthümliche Wirkung auf die Acetylgruppe zu sein braucht, sondern dass sich einfach zunächst Zinkacetat bildet, das sich dann unter der Einwirkung der Wärme

nach der allbekannten Reaction in Aceton verwandelt. Es musste mir daher daran gelegen sein, diesem Einwurf zu begegnen und durch Versuche, mit Acetylderivaten, die die Bildung von Zinkacetat ausschlossen, den Nachweis zu führen, dass gleichfalls Aceton und seine gasförmigen Zersetzungsproducte entstehen. Ich studirte zu dem Ende zunächst die Einwirkung des trockenen Zinkstaubes auf

Essigsäureanhydrid.

Auch hier beobachtete ich eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung und in dem leeren Kolben sammelte sich eine Flüssigkeit, aus der leicht reines Aceton zu isoliren war. Dasselbe siedete nach dem Trocknen über calcinirtem Kupfersulfat zwischen 56° und 57° C. Bei der Elementaranalyse lieferten:

0·3749 Grm. angewandter Substanz 0·3515 Grm. Wasser und
0·8531 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

	Berechnet für C_3H_6O
C 62·07 Perc.	62·07 Perc.
H 10·41 „	10·34 „

Die Dampfdichte-Bestimmung nach Hofmann's Methode im Wasserdampfe ausgeführt, ergab:

0·2076 Grm. Substanz lieferten ein Dampfvolum von:

183·37 C. C.

bei 100° C. und einem Druck von 454·51 Mm. Quecksilber, reducirt auf 0° C. Dem entsprechen als Dampfvolum bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilberdruck:

80·28 C. C.,

so dass man unter Zugrundelegung der Regnault'schen Zahl für das specifische Gewicht der Luft erhält für die Dampfdichte:

1·9996,

während die für Aceton berechnete Dampfdichte:

$$\frac{58}{28\cdot88} = 2\cdot008$$

beträgt. In dem bei demselben Versuche erhaltenen Gase liessen sich ferner mit vollkommener Sicherheit Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff nachweisen. Ich fand nämlich:

Zinkoxydes im Zinkstaub viel zu geringe, um die Entstehung der nicht unbedeutenden Mengen reinen Acetons durch einfache trockene Destillation etwa entstandenen Zinkacetates erklären zu können.

Zum Überflusse habe ich noch eine Versuchsreihe mit Äthylacetat durchgeführt, die mir all' und jede Bedenken zu beseitigen scheint.

Um bei diesen Versuchen die Analysen nicht unnöthig zu erschweren, machte ich mir die Erfahrungen zu Gute, die ich bei dem zuerst beschriebenen Versuche mit Essigsäure gesammelt hatte: ich nahm nämlich möglichst enge Verbrennungsröhren, um den Überschuss des Zinkstaubes auf ein Minimum herabzudrücken, denn so konnte ich hoffen, die weitere Zersetzung des Acetons hintanzuhalten, und zu klaren Resultaten zu gelangen. Um die Gase frei von Kohlensäure zu erhalten, wurden statt einer mit Wasser gefüllten Waschflasche zwei mit Kalilauge beschickte Flaschen eingeschaltet. Ich verwendete vollkommen reinen Ester.

Der Versuch verlief ganz so, wie ich es vermuthet hatte, es sammelte sich in dem gekühlten Kolben eine Flüssigkeit, die nach ihrem Verhalten gegen Natriumbisulfidlösung zu schliessen, ziemlich reich an Aceton sein musste; und es entwich ein mit stark leuchtender Flammen brennendes Gas.

Die Flüssigkeit wurde über calcinirtem Kupfersulfat getrocknet und darauf wiederholt fractionirt destillirt. Es gelang auf diese Weise eine bei 56—58° C. siedende Fraction abzuscheiden, die durch Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung als Aceton identificirt wurde. Die erstere ergab:

0·3576 Grm. angewandter Substanz lieferten

0·3379 Grm. Wasser und 0·8099 Gr. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

	Berechnet für C_3H_6O
C 61·77 Perc.	62·07 Perc.
H 10·49 „	10·34 „

Die Dampfdichtebestimmung ferner, nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, lieferte folgende Daten:

Aus 0·1670 Grm. angewandter Substanz entstand ein Dampfvolum von:

169·32 C. C.

bei 100° C. und einem Druck von 404·11 Mm. (reducirt auf 0° C.),

Dem entspricht ein Dampfvolum von:

$$65\cdot909 \text{ C. C.}$$

bei 0° C. und 760 Mm. Druck, so dass man unter Zugrundelegung der schon oben angeführten Dichte der Luft, für die Dampfdichte erhält:

$$1\cdot959$$

während die theoretische Dampfdichte 2·008 beträgt.

Ich habe ferner zwei, bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt, und habe übereinstimmend gefunden, dass dieselben nach der Reinigung mit Kalilauge aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Äthylen bestanden.

So fand ich bei einem Versuch:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	31·05
Nach Zusatz von Sauerstoff	117·45
Nach der Explosion	72·31
Nach Absorption der CO ₂	49·16

Demnach ist:

Contraction	45·14
Kohlensäure	23·15
Verbrauchter Sauerstoff	37·24

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·454
Kohlensäure	0·746
Verbrauchter Sauerstoff	1·199

Die drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z & \dots\dots = 1\cdot000 \\ \frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} & \dots\dots = 1\cdot454 \\ 2y + z & \dots\dots = 0\cdot746 \end{aligned}$$

ergeben für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·534
Äthylen	0·280
Kohlenoxyd	0·186
	<hr/>
	1·000

und dem entsprechend erhält man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{array}{r} \frac{x}{2} \dots\dots = 0\cdot267 \\ 3y \dots\dots = 0\cdot840 \\ \frac{z}{2} \dots\dots = 0\cdot093 \\ \hline 1\cdot200 \end{array}$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ein zweiter Versuch, bei dem eine noch geringere Menge Zinkstaub in Verwendung kam, lieferte, wie zu erwarten war, ein äthylenreicheres und kohlenoxydärmeres Gas. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·46
Nach Zusatz von Sauerstoff	66·54
Nach Zusatz von Luft	113·53
Nach der Explosion	66·46
Nach Absorption der CO ₂	44·77

Es folgt daraus:

Contraction	47·07
Kohlensäure	21·69

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·654
Kohlensäure	0·762.

Den 46·99 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	37·14
Sauerstoff	9·85
	46·99

Es waren mithin an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	38·08	}	Vol.
In der Luft	9·85		
	47·93		

Davon sind:

(d. h. 44·77—37·14) Vol. unverbraucht geblieben, mithin beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$40\cdot30$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$1\cdot416.$$

Auf Grund der oben aufgestellten Gleichungen berechnet sich die Zusammensetzung des Gases zu:

Wasserstoff	0·604
Äthylen	0·366
Kohlenoxyd	0·030
	1·000

und dem entsprechend findet man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{array}{rcl} \frac{x}{2} \dots\dots & = & 0\cdot302 \\ 3y \dots\dots & = & 1\cdot098 \\ \frac{z}{2} \dots\dots & = & 0\cdot015 \\ \hline & & 1\cdot415 \end{array}$$

also in fast vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Es wurde endlich ein Versuch in der Weise ausgeführt, dass das Gas vor seinem Eintritt in die Sammelröhrchen einen mit Brom beschickten Absorptionsapparat und eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche passiren musste. Was zunächst das auf diese Weise erhaltene Bromür anbelangt, so wurde es durch seinen Siedepunkt (127° C.) und eine Brombestimmung als Äthylenbromür erkannt. Bei der letzteren lieferten:

0·4663 Grm. angewandter Substanz 0·9277 Grm. AgBr.

Dem entsprechen:

	Berechnet für C ₂ H ₄ Br ₂
Br. 84·64 Perc.	85·10 Perc.

Das bei diesem Versuche erhaltene Gas erwies sich als ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ich fand:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	29·50
Nach Zusatz von Sauerstoff	76·08
Nach der Explosion	36·90
Nach Absorption der CO ₂	31·89

Es ist mithin:

Contraction	39·18
Kohlensäure	5·01
Verbrauchter Sauerstoff.	14·69

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·328
Kohlensäure	0·169
Verbrauchter Sauerstoff.	0·498

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{y}{2} \dots\dots = 1\cdot328$$

$$y \dots\dots = 0\cdot169$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·829
Kohlenoxyd	0·169
	<hr/>
	0·998

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist 0·50; womit die experimentell gefundene Zahl gut übereinstimmt.

Ich will schliesslich den Umstand nicht unerwähnt lassen, dass die Gegenwart des Zinkstaubes für die Entstehung der von mir beschriebenen Zersetzungsproducte bei den Temperaturen, die ich anwendete, eine *conditio sine qua non* ist. Was den Eisessig anbelangt, so haben schon Liebig und Pelouze selbst bei glühenden Porcellanröhren negative Resultate erzielt. Mit Essigsäureanhydrid habe ich selber einige Versuche angestellt, mit Röhren, die statt mit Zinkstaub mit grob zerkleinertem, ausgeglühtem Bimsstein gefüllt waren. Ich beobachtete keine Gasentwicklung, und fand, dass die übergegangene Flüssigkeit im Wesentlichen aus unverändertem Essigsäureanhydrid bestand. Ich glaube daher, die Zersetzung der Essigsäure und ihrer Derivate in der eben erläuterten Weise einer specifischen Wirkung des Zinkstaubes zuschreiben zu dürfen.

Von höher zusammengesetzten Säuren habe ich noch die

Buttersäure

untersucht und erhielt zu meiner Überraschung neben verschiedenen Ketonen, darunter auch das erwartete Butyron, ein Gas, das gleichfalls aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand,

Die Flüssigkeit, welche überdestillirte, war nach geeignetem Reinigungsverfahren schwach gelb gefärbt, besass einen angenehmen, an Fruchtäther erinnernden Geruch und erwies sich bei der fractionirten Destillation als rohes Butyron. Nach mehrmaliger Destillation gelang es, eine bei 144—145° C. siedende Fraction abzuschneiden, die man also als reines Butyron ansprechen konnte. Die Vor- und Nachläufe dieser Fraction zeigten ganz den Charakter der Flüssigkeiten, die man bei der Darstellung des Butyrons aus Calciumbutyrat erhält, und deren Natur durch die sorgfältigen Untersuchungen von Grimm, Schmidt Kurtz und namentlich Limpricht so vollständig aufgeklärt ist, dass ich von weiteren Analysen Abstand nehmen zu können meinte. Nur eine Bemerkung in Betreff der höher siedenden Fractionen sei mir gestattet. Limpricht (Gmelin, Handbuch-Suppl., pag. 812) hat in denselben das bei 182° siedende Methylbutyron ($C_5H_{16}O$) nachgewiesen, über die gegen 200° siedende Fraction jedoch liegen, soweit mir ersichtlich ist, keine Angaben vor. Ich habe es daher nicht für überflüssig gehalten, diesem hoch siedenden Product einige Aufmerksamkeit zu schenken und habe bei der Analyse zweier von verschiedenen Versuchen herführender Fractionen Zahlen erhalten, die auf die Formel eines Dimethylbutyrons ($C_9H_{18}O$) leidlich stimmen. Es lieferten:

- I. 0·2250 Grm. angewandter Substanz
 0·2519 „ Wasser und 0·6289 Grm. Kohlensäure;
 II. 0·2332 „ angewandter Substanz
 0·2576 „ Wasser und 0·6488 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

	I.	II.	Berechnet für $C_9H_{18}O$
C	76·22%	75·85%	76·19%
H	12·44%	12·32%	12·67%

Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 192—195° C.

Ich will ferner gleich an dieser Stelle bemerken, dass meine Bemühungen, das Heptylen, das nach Analogie des Propylens aus dem Aceton aus dem Butyron hätte entstehen sollen, zu isoliren, ohne Erfolg geblieben sind. Das Heptylen hat nahezu denselben Siedepunkt, wie die Vorläufe des Butyron — das Butyral von Chancel — und die die letzteren constituirenden Ketone verbinden sich nur sehr schwierig und unvollständig mit Natriumbisulfit, wie namentlich Kurtz (Liebig's Annalen, 161, pag. 205 ff.) erwiesen hat.

Was nun die gasförmigen Producte der Zersetzung der Buttersäure anbelangt, so bestehen dieselben, wie eben erwähnt wurde, aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das erstere hat schon Berthelot (Gmelin, Handbuch, Supl. pag. 787) unter ähnlichen Umständen nachgewiesen.

Ich habe mehrere Gasproben analysirt und dabei Folgendes gefunden:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	33·30
Nach Zusatz von Sauerstoff	102·89
Nach Zusatz von Luft	164·47
Nach der Explosion	117·49
Nach Absorption der CO ₂	95·19.

Es ist dem gemäss:

Contraction	46·98
Kohlensäure	22·30

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·411
Kohlensäure	0·669

Den 61·58 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	48·67	} Vol.
Sauerstoff	12·91	
	<hr style="width: 100px; margin-left: 0;"/>	
	61·58	

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	69·59	} Vol.
In der Luft	12·91	
	<hr style="width: 100px; margin-left: 0;"/>	
	82·50	

davon sind:

$$46 \cdot 52$$

(d. h. $95 \cdot 19 - 48 \cdot 67$) Vol. unverbraucht geblieben, mithin beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$35 \cdot 98$$

oder auf das Volum 1 reducirt:

$$1 \cdot 0804.$$

Löst man die schon mehrfach benützten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·621
Propylen	0·145
Kohlenoxyd	0·234
	1·000

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{aligned} \frac{x}{2} \dots\dots &= 0 \cdot 3105 \\ \frac{9y}{2} \dots\dots &= 0 \cdot 6525 \\ \frac{z}{2} \dots\dots &= 0 \cdot 1170 \\ \hline &1 \cdot 0800 \end{aligned}$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine bei einem zweiten Versuch gewonnene Gasprobe ergab bei der Analyse Folgendes:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	35·47
Nach Zusatz von Sauerstoff	86·25
Nach Zusatz von Luft	142·08
Nach der Explosion	90·66
Nach Absorption der CO ₂	66·94

Demnach ist:

$$\begin{aligned} \text{Contraction} \dots\dots\dots &51 \cdot 42 \\ \text{Kohlensäure} \dots\dots\dots &23 \cdot 72 \end{aligned}$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction 1·449

Kohlensäure 0·669

Den 55·83 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff 44·13

Sauerstoff 11·70

55·83,

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	50·78	}	Vol.
In der Luft	11·70		
	<u>62·48</u>		

davon sind:

22·81

(d. h. 66·94—44·13) Vol. unverbraucht geblieben, also beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

39·67

oder auf das Volum 1 reducirt:

1·118.

Durch Auflösung der bekannten Gleichungen erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff 0·640

Propylen 0·154

Kohlenoxyd 0·206

1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \dots\dots = 0·320$$

$$\frac{9y}{2} \dots\dots = 0·693$$

$$\frac{z}{2} \dots\dots = 0·103$$

1·116

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Behandelt man das ursprüngliche Gas mit Brom, so erhält man ein bei 143° C. siedendes Bromür, dessen Bromgehalt dem des Propylenbromürs entsprach; es lieferten:

0·3566 Grm. angewandter Substanz 0·6610 Grm. AgBr.

Dem entsprechen:

	Berechnet für C ₃ H ₆ Br ₂
Br	78·88 Perc. 79·20 Perc.

Das nicht absorbierte Gas erwies sich als im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehend, denen nur noch geringe Mengen von Propylen beigemischt waren. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	27·93
Nach Zusatz von Sauerstoff	50·69
Nach der Explosion	15·52
Nach Absorption der CO ₂	5·62

Demnach ist:

Contraction	35·17
Kohlensäure	9·90
Verbrauchter Sauerstoff	17·14

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·259
Kohlensäure	0·354
Verbrauchter Sauerstoff	0·614

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Gases wie folgt:

Wasserstoff	0·702
Propylen	0·028
Kohlenoxyd	0·270
	1·000

und die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes wäre dementsprechend:

$$\frac{x}{2} \dots\dots = 0\cdot351$$

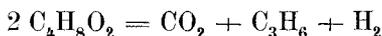
$$\frac{9y}{2} \dots\dots = 0\cdot126$$

$$\frac{z}{2} \dots\dots = 0\cdot135$$

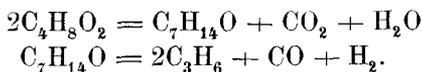
$$0\cdot612$$

womit die experimentell gefundene Zahl hinreichend genau übereinstimmt.

Fragen wir uns, wie das Propylen neben Kohlenoxyd und Wasserstoff aus der Buttersäure entstehen könne, so ergeben sich zwei Möglichkeiten. Entweder es wird direct aus der Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff abgespalten:



oder aber das Propylen, sowie ein Theil des Kohlenoxydes und des Wasserstoffes sind Producte einer secundären Einwirkung auf das aus der Buttersäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser zunächst entstandene Butyron:



Die letztere Auffassung ist vielleicht die den thatsächlichen Verhältnissen entsprechende; sie hat, wie mir scheint, dadurch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass es mir gelungen ist, eine der soeben aufgestellten Gleichung entsprechende Spaltung des Butyrons thatsächlich nachzuweisen.

Ich stellte mir reines Butyron durch trockene Destillation von reinem Calcium-Butyrat und nachherige wiederholte fractionirte Destillation des ursprünglichen Productes her. Da nun aber die Menge des mir zu Gebote stehenden Butyrons keine allzu-bedeutende war, so musste ich, um luftfreies Gas zu erhalten, zu dem Kunstgriff meine Zuflucht nehmen, während des ganzen Versuches einen langsamen Strom von Wasserstoff durch den Apparat gehen zu lassen, indem ich hoffte, neben dem in dem aufgefangenen Gase allerdings nun vorherrschenden Wasserstoff doch das Propylen und das Kohlenoxyd durch die Analyse noch mit hinreichender Sicherheit nachweisen zu können.

Diese Hoffnung hat sich denn auch bestätigt. Ich erhielt bei der Analyse einer Gasprobe:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	33·35
Nach Zusatz von Sauerstoff	80·91
Nach der Explosion	29·41
Nach Absorption der CO ₂	21·40.

Dem gemäss ist:

Contraction	51·50
Kohlensäure	8·01
Verbraucher Sauerstoff	26·16

oder auf das Volum 1 reducirt:

Contraction	1·544
Kohlensäure	0·240
Verbraucher Sauerstoff	0·784.

Mit Zugrundelegung dieser Daten erhält man durch die bekannten Gleichungen für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·902
Propylen	0·071
Kohlenoxyd	0·027
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{x}{2} & \dots\dots & = 0\cdot4510 \\
 \frac{9y}{2} & \dots\dots & = 0\cdot3195 \\
 \frac{z}{2} & \dots\dots & = 0\cdot0135 \\
 & & \hline
 & & 0\cdot7840.
 \end{array}$$

Die Analyse einer zweiten bei demselben Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

Volum, red. auf 0° C.
und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum	26·97
Nach Zusatz von Sauerstoff	48·84
Nach der Explosion	7·13
Nach Absorption der CO ₂	0·67

Es ist also:

Contraction	41·71
Kohlensäure	6·46
Verbrauchter Sauerstoff	21·20

oder für die Volumeinheit berechnet:

Contraction	1·547
Kohlensäure	0·240
Verbrauchter Sauerstoff	0·786

Das Gas hat mithin folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	0·903
Propylen	0·071
Kohlenoxyd	0·027
	<hr/>
	1·001

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

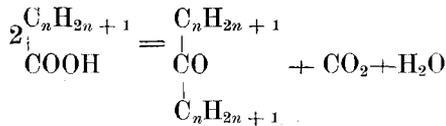
$$\begin{array}{rcl} \frac{x}{2} \dots\dots & = & 0\cdot4515 \\ \frac{9y}{2} \dots\dots & = & 0\cdot3195 \\ \frac{z}{2} \dots\dots & = & 0\cdot0135 \\ & & \hline & & 0\cdot7845 \end{array}$$

Beide Analysen haben also unter einander und mit der Theorie gut übereinstimmende Resultate ergeben.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so finden wir, dass die Einwirkung des Zinkstaubes, ebenso wie auf die Alkohole, so auch auf die Säuren und ihre Derivate im Wesentlichen eine Contactwirkung ist, insofern Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, bezüglich eine vollständige Sprengung des

Moleküles bewirkt wird. Denn das die beobachteten Ketone nicht lediglich durch die trockene Destillation der entsprechenden Zinksalze, sondern auch durch eine eigenthümliche Einwirkung des Zinkstaubes auf die Säurereste entstehen können, haben die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Äthylacetat mit hinreichender Gewissheit erwiesen.

Man kann das allgemeine Schema aufstellen:



Durch Einwirkung des Zinkstaubes auf die Kohlensäure und den Wasserdampf entstehen dann das ausnahmslos beobachtete Kohlenoxyd, sowie der Wasserstoff. Der Formaldehyd, d. h. das der Ameisensäure nach diesem Schema entsprechende Zersetzungsproduct, ist allerdings nicht direct nachgewiesen worden, sondern nur, wenn auch mit einiger Wahrscheinlichkeit, aus einem secundären Zersetzungsproduct erschlossen.

Die in den Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, selbstverständlich mit Ausschluss derjenigen, die wie das Äthylen bei dem Äthylacetat ihre Entstehung der in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Alkylgruppe verdanken, fasse ich auf Grund der auseinandergesetzten Versuche als Producte einer secundären Einwirkung des Zinkstaubes auf die zunächst entstehenden Ketone auf. Dabei hat sich nun allerdings ein Resultat ergeben, das ich nach den bei den Alkoholen gemachten Erfahrungen nicht erwartet hätte. Die Kohlenstoffatome der Alkylreste haften nämlich so fest aneinander, dass, wie ich bei dem Äthylalkohol nachgewiesen habe, es einer bedeutenden Temperaturerhöhung bedarf, um ihre Bindungen zu lösen. Die Gruppe CO dagegen scheint, wie der Zerfall des Aceton und des Butyron erweist, ziemlich lose gebunden zu sein. Namentlich der fast vollständige Zerfall des Butyron — die bei dem Versuch wiedergewonnene Flüssigkeit erwies sich als fast reines Butyron — erläutert das auf eine frappante Weise.

Dieser Versuch, sowie die Schwierigkeit die CO-Gruppe zu reduciren, insofern nach meinem Versuchen glühender Zinkstaub

verbunden mit nascirendem Wasserstoff dazu nicht ausreicht, hat mich dazu bewogen, die Entstehung des Propylen aus dem Aceton eher dem nascirenden Wasserstoff in der oben angedeuteten Richtung als der directen Einwirkung des Zinkstaubes zuzuschreiben.

Die Entscheidung der Frage, ob dem beschriebenen Zerfall des Säuremoleküles eine eigenthümliche, sich allgemein geltend machende Bindungseigenthümlichkeit der Karboxylgruppe zu Grunde liegt oder nicht, muss weiteren Versuchen, besonders mit zweibasischen Säuren, die ich alsbald in Angriff zu nehmen gedenke, vorbehalten bleiben.