

Die Sauerstoffabsorption der elektrokondensierten Körper

von

S. M. Losanitsch.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1908.)

In der letzten Mitteilung¹ wurde gezeigt, wie sich vermöge der dunklen elektrischen Entladung die Körper wie Acetylen oder Äthylen für sich oder neben Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff, zu hochmolekularen Körpern kondensieren können. Im allgemeinen verläuft diese Elektrokondensation der Kohlenwasserstoffe selbst unter Freiwerden von Wasserstoff und es resultieren zwei Arten von Produkten. Die einen sind meistens fest, unlöslich und enthalten weniger Wasserstoff, die anderen sind Flüssigkeiten, lösen sich in Alkohol oder Äther auf, sind wasserstoffreicher als die Kohlenwasserstoffe, aus welchen sie entstanden sind, und stellen offenbar sekundäre Reaktionsprodukte dar, deren Entstehung, wie wir später sehen werden, durch den befreiten Wasserstoff bedingt ist, erreichen aber niemals die Zusammensetzung C_nH_{2n} , wenn auch ein Gemenge von Paraffinen und Wasserstoff zur Anwendung gebracht wird. Der Größe ihres Moleküls nach, das in einigen Fällen auch bestimmt wurde, sind diese elektrokondensierten Produkte neben den höchsten bekannten Kohlenwasserstoffen zu stellen. Manche der oben angeführten Körper besitzen die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft zu absorbieren, Jod aus Jodkalium in Freiheit zu setzen und auf die photo-

¹ Glas, 54, 219; 73, 253; Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 135; 40, 4657.

graphische Platte einzuwirken, ohne, wie Giesel nachgewiesen hat, die sonstigen Eigenschaften radioaktiver Körper zu besitzen. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs steht, wie früher in einigen Fällen nachgewiesen, in atomarem Verhältnisse zu Kohlenstoff und Wasserstoff. In der vorliegenden Arbeit werden die früheren Angaben erweitert und die höchste Sauerstoffmenge, welche die elektrokondensierten Körper zu absorbieren vermögen, bestimmt.

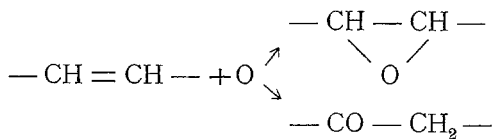
Die Kondensationen wurden in denselben Apparaten wie früher bewirkt. Es stellte sich heraus, daß ihr Verlauf durch die Form des Apparates selbst bedingt ist, andererseits daß der freigewordene Wasserstoff einen großen Einfluß auf den Gang der Reaktion auszuüben vermag. Aus Äthylen bildet sich $C_{24}H_{44}$,¹ wenn der entstandene Wasserstoff durch frisches Äthylen nicht verdrängt wird; erneuert man das Gas im Elektrisator schneller oder langsamer, so tritt die Bildung von $C_{20}H_{32}$, $C_{26}H_{44}$ oder $C_{18}H_{32}$ ein, also immer wasserstoffärmere Produkte. Acetylen verhält sich anders. Der feste Anteil ist immer nach der Formel $C_{48}H_{46}$ zusammengesetzt, der flüssige ist aber immer wasserstoffreicher $C_{48}H_{50}$, $C_{40}H_{44}$ und $C_{40}H_{50}$. Die Kondensationsprodukte, erhalten aus Acetylen, Acetylen und Wasserstoff, Methan oder Äthylen oder aus Äthylen, Äthylen und Methan, absorbieren an der Luft Sauerstoff, was erst nach längerer Zeit zum Stillstehen kommt, womit auch zu gleicher Zeit die Einwirkung auf die photographische Platte sowie die Fähigkeit, Jod aus Jodkalium zu befreien, erlischt. Die emanationartige Wirkung, die unzweifelhaft durch minimale Ozonmengen verursacht ist, tritt so lange auf, solange sich chemische Prozesse abspielen.

Ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach werden die elektrokondensierten Produkte offenbar einer be-

¹ Hier wie auch in anderen Fällen konnte der Kohlenwasserstoff selbst nicht isoliert werden, da er viel zu leicht Sauerstoff aufnimmt. Wenn aber die Rede von einem solchen ist, dann bezieht sich immer diese Bezeichnung auf die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe dieser sauerstoffhaltigen Körper. Die empirischen Formeln dieser sauerstoffhaltigen Körper werden abgeleitet, indem die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff unter Weglassen derjenigen des Sauerstoffs auf 100 umgerechnet werden.

sonderen Klasse zyklischer, ungesättigter Verbindungen an gehören, worauf ich schon früher hingewiesen habe. Eine Bestätigung dieser Vermutung ist in der Eigenschaft des condensierten Acetylen, das bis 14 Atome Sauerstoff aufnimmt, ohne daß dadurch die Sättigungskapazität der in diesem Moleküle vorhandenen Kohlenwasserstoffatome erschöpft wird, zu erblicken. Dasselbe gilt auch für das condensierte Äthylen, das durch die Sauerstoffaufnahme in $(C_{12}H_{22}O)_2$ übergeht, welches aber kein Brom mehr addiert, was erfolgen sollte, wenn es aliphatisch wäre. Ein analoges Verhalten zeigen andere im experimentellen Teile näher zu besprechenden Kondensationsprodukte. Aus Acetylen und Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure sowie aus Äthylen und Schwefelwasserstoff oder Kohlenoxyd erhaltene Produkte ziehen keinen Sauerstoff an.

Der in diesen Kondensationsprodukten enthaltende Sauerstoff ist chemisch gebunden, da er z. B. in $(C_{12}H_{22}O)_2$, dem einzigen ohne Zersetzung destillierbaren Körper, vor und nach der Destillation in obigem Verhältnisse aufgefunden wird. Es ist am wahrscheinlichsten, daß sich bei der Sauerstoffaufnahme nur die doppelten Bindungen beteiligen, auf welche Sauerstoff addiert wird. Diese Additionsprodukte können entweder äthylenoxydartig gebaut sein oder unter Annahme einer Umlagerung Ketone sein.



Aus der Menge des addierten Sauerstoffs kann ein Rückschluß auf die kleinste Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen gezogen werden.

Die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen, kommt meines Wissens keinen anderen künstlichen Kohlenwasserstoffen als diesen zu, wohl aber manchem komplizierten, natürlichen, ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körper, wie Erdöl, Kautschuk, Guttapercha, Terpentin, ferner auch manchen Harzen zu. Vielleicht besteht

zwischen beiden Arten Körper auch eine Analogie im molekularen Bau.

Über die Konstitution der elektrocondensierten Kohlenwasserstoffe läßt sich gegenwärtig mit Bestimmtheit noch recht wenig sagen. Als festgestellt ist nur ihre zyklische Natur zu betrachten. Die theoretischen Spekulationen über die Größe, die Anzahl und die Bindungsweise dieser Ringe und eventuell ihrer Seitenketten, die so leicht Sauerstoff aufnehmen, wären verfrüht und müssen dahingestellt bleiben, solange keine weiteren experimentellen Tatsachen aufgefunden werden.

An dieser Stelle muß ich besonders betonen, daß man sich der guten Übereinstimmung der analytischen Befunde mit den aufgestellten Formeln mit einiger Vorsicht gegenüberstellen muß, solange es nicht gelingt, einige physikalisch besser definierte und chemisch näher untersuchte Abkömmlinge oder Abbauprodukte rein darzustellen. Wir wissen zurzeit nicht, ob diese weder durch Destillation noch Krystallisation gereinigten Produkte auch wirklich einheitlich sind; andererseits ist es unmöglich, allein durch die Analysen zu entscheiden, ob sich z. B. in kondensiertem Acetylen tatsächlich aus 24 Molekülen oder einigen mehr oder weniger 2 Atome Wasserstoff abgespalten haben. Aus diesem Grunde sollen die bisherigen analytischen Ergebnisse vorläufig nur als mittlere Werte angesehen werden.

Jovitschitsch¹ hat vor einigen Monaten Äthylen und Acetylen kondensiert und gefunden, daß die Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff 7%, beziehungsweise 22% geringer als 100 ist, was bei weitem außerhalb der Größe der analytischen Fehler liegt, und geglaubt, »daß an die Berthelot'sche Angabe, daß diese Kondensationsprodukte begierig Sauerstoff aufnehmen, gar nicht zu denken ist«. Eine Aufklärung dieser mangelhaft durchgeführten Beobachtungen hat der Verfasser nur noch in der »Transformation der Elemente« erblickt, indem er meint: »Somit wären diese Kondensationsprodukte keine einfachen Kohlenwasserstoffe, sondern Verbindungen

¹ Glas, 73, 286; Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1241 und 1245.

dungen mit noch einem entweder bekannten oder unbekanntem Element, zu dessen Bildung die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf gasförmiges Äthylen oder Acetylen den Anlaß gegeben hatte.« Wie »der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten von Äthylen und Acetylen« erklärt wird, das haben wir oben schon gesehen.

Die Behauptung, daß »beide Kondensationsprodukte, besonders das Acetylen, stark radioaktive Eigenschaften besitzen«, beruht ebenfalls auf einem Irrtum.

Experimenteller Teil.

Das Äthylen kondensiert sich, wie ich früher zeigte, zu $C_{24}H_{44}$ unter Freiwerden von Wasserstoff, eine Beobachtung, die auch Berthelot gemacht hatte. Dieses Kondensationsprodukt setzt drei Doppelbindungen voraus, wenn ihm eine aliphatische Struktur zukommt. Durch die Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff werden zwei Doppelbindungen gesättigt, aber das Produkt addiert auch kein Brom mehr, also der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff ist ein zyklischer. Der bei der Kondensation befreite Wasserstoff beteiligt sich an der Reaktion, er hemmt sie bedeutend und, wenn frühzeitig entfernt, verursacht die Bildung von Produkten wechselnder Zusammensetzung mit weniger Wasserstoff.

	Ber. für $C_{20}H_{32}O$	Gefunden 1	Ber. für $C_{26}H_{44}O_2$	Gefunden 2 3		Ber. für $C_{18}H_{32}O$	Gefunden 4
C ..	83·33	83·12	80·41	80·08	79·78	81·82	81·78
H ..	11·11	11·14	11·34	11·28	11·27	12·12	12·16
O ..	5·56	5·74	8·25	8·64	8·95	6·06	6·06

Die in den Analysen 1, 3 und 4 verwendeten Substanzen waren eintägiger Einwirkung der Luft ausgesetzt, die Analyse 2 entspricht einer Substanz, die mehrere Tage in Sauerstoff verweilte. Durch die Umrechnung der Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte dieser Analysen unter Weglassung des Sauerstoffs wird die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe selbst erhalten.

	Ber. für $C_{20}H_{32}$	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{44}$	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{32}$	Gefunden
C ..	88·23	88·18	87·64	87·65	87·62	87·1	87·02
H ..	11·77	11·82	12·36	12·35	13·38	12·9	12·98

Jovitschitsch hat vor einigen Monaten Äthylen kondensiert und ein Produkt erhalten, dem er die empirische Formel $C_{30}H_{54}$ auf Grund folgender Analysen zuschreibt:¹

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{30}H_{54}$	1	2
C	86·96	80·44 (86·18)	79·84 (86·88)
H	13·04	13·82	13·13
Differenz	—	5·74	7·03

Der Verfasser klagt über die Nichtübereinstimmung dieser Analysen mit der Theorie und behält sie doch bei. Hier nimmt der Verfasser etwas vor, was sonst nirgends ausdrücklich erwähnt, aber überall durchgeführt wird. Der Verfasser addiert nämlich ohneweiters den direkt gefundenen Werten für Kohlenstoff die »Differenz bis 100«, also den »transformierten Kohlenstoff«, und bekommt Werte, die ich durch die eingeklammerten Zahlen wiedergebe und merkwürdigerweise mit der Berechnung einigermaßen stimmen.

Rechnet man nur den Kohlenstoff und Wasserstoff obiger Analysen auf 100 um, so bekommt man Werte

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{30}H_{54}$	C_nH_{2n}		
C	86·96	85·7	85·4	85·9
H	13·04	14·3	14·6	14·1

die mit der Formel $C_{30}H_{54}$ nicht, wohl aber mit C_nH_{2n} übereinstimmen. Diesem Befunde nach sollte sich das Äthylen nur polymerisiert gehabt haben, was auch den Ansichten von Jovitschitsch widerspricht.

Auch bei der Kondensation von Acetylen wird die sekundäre Wirkung des freigewordenen Wasserstoffs beobachtet. Sobald in der Röhre mehr von diesem vorhanden ist, bilden sich flüssige Produkte mit wechselnden Mengen von Wasserstoff (7·9 bis 9·7%); der feste Anteil blieb immer von konstanter Zusammensetzung $C_{48}H_{46}$ und zieht an der Luft mit

¹ Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1242, 1247.

Begierde Sauerstoff an. Die Analyse 1 stellt ein Produkt dar, das nur einige Stunden der Luftwirkung ausgesetzt war, die Analyse 2 einen solchen, der mehrere Monate im trockenen Exsikkator gestanden, und die Analyse 3 den letzten, nachdem er der Wirkung ozonisierten Sauerstoffs ausgesetzt, dann auf 90° getrocknet war.

	Ber. für $C_{48}H_{46}O_4$	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{46}O_{12}$	Gefunden	Ber. für $C_{48}H_{46}O_{14}$	Gefunden
C ..	83·96	83·88	70·76	70·89	68·25	68·07
H ..	6·71	6·83	5·65	5·75	5·45	5·52
O ..	9·33	9·29	23·59	23·36	26·30	26·41

Die Behauptung von Jovitschitsch,¹ daß sich das Gewicht dieses Kondensationsproduktes auch bei längerem Verweilen an der Luft nicht vermehrt, trifft also nicht zu.

Der flüssige Anteil zieht an der Luft ebenfalls Sauerstoff an und wird fest. Dieser Vorgang spielt sich sehr langsam und meistens an der Oberfläche ab, so daß das Innere auch nach mehreren Monaten noch zähflüssig verbleibt.

	Ber. für $C_{48}H_{50}O_{10}$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{50}O_8$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{44}O_6$	Gefunden
C ..	73·3	74·06	72·95	73·85	77·4	76·67
H ..	6·4	6·36	7·60	7·25	7·1	7·02
O ..	20·3	19·58	19·45	18·90	15·5	16·31

Die Kohlenwasserstoffe dieser flüssigen Anteile des kondensierten Acetylens selbst, die wahrscheinlich Gemische sind, besitzen folgende wechselnde Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{48}H_{50}$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{50}$	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{44}$	Gefunden
C ..	92·01	92·1	90·56	90·32	91·6	91·61
H ..	7·99	7·9	9·44	9·68	8·4	9·39

Auch Jovitschitsch hat Acetylen kondensiert und seine »Elementaranalysen ergaben übereinstimmende Werte für Wasserstoff, welche zwischen 6·5 bis 7·0% variierten. Die

¹ Sitzungsber. der d. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1242.

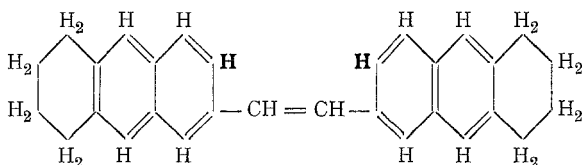
Formel $C_{30}H_{28}$ erfordert 7.22% und die $C_{30}H_{26}$ nur 6.74% , somit ist diese letztere wahrscheinlich die richtigere. ¹ An einer anderen Stelle sind die hier angeführten Werte für Kohlenstoff zu finden, ² die der aufgestellten Formel nicht entsprechen, wohl aber, nachdem die »Differenz bis 100« den gefundenen Kohlenstoffen addiert wird, welche Werte in Klammern angegeben sind.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{30}H_{26}$			
C	93.26	71.96 (93.02)	71.96 (93.06)	71.23 (93.13)
H	6.74	6.98	6.94	6.87
O	—	21.06	21.10	21.90

Auch hier werden durch Umrechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs obiger Analysen auf 100 Werte erhalten, die nicht mit der aufgestellten Formel, sondern mit $(C_{14}H_{16})$ übereinstimmen, also mehr Wasserstoff enthalten, als ich gefunden habe.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{30}H_{26}$	$C_{14}H_{16}$			
C	93.26	91.3	91.16	91.2	91.2
H	6.74	8.7	8.84	8.8	8.8

Der Verfasser schreibt dem festen kondensierten Acetylen die Formel zu: ³



Es ist nicht meine Absicht, mich einzulassen, diese Konstitutionsformel, die jeder experimentellen Grundlage entbehrt,

¹ Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1250.

² Ebenda, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1242.

³ Ebenda, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1252.

zu bekämpfen, sondern ich möchte nur noch bemerken, daß sie, wie schon gesagt, weder den Analysen noch der von Jovitschitsch aufgestellten empirischen Formel entspricht.¹ Es ist wenig wahrscheinlich, daß die Moleküle des festen Anteils des kondensierten Acetylens nur aus 30 Kohlenstoffatomen bestehen, da ich gefunden habe, daß der flüssige Anteil schon mehr als 40 enthält. Es ist selbstverständlich, daß wir diesen »analytischen Anomalien« auch bei den Dibrom- und Tetra-bromderivaten des festen kondensierten Acetylens begegnen werden. In den angeführten Analysen stellen die Zahlen in Klammern den gefundenen Kohlenstoff + »Differenz bis 100« dar.

	Berechnet für		Berechnet für	
	$C_{30}H_{26}Br_2$	Gefunden	$C_{30}H_{24}Br_4$	Gefunden
C	66·05	46·39 (66·37)	51·26	28·05 (51·72)
H	4·76	4·76	3·41	2·97
Br	21·19	28·87	45·33	45·31
Differenz	—	19·98	—	23·67

Durch die Kondensation des Acetylens und Wasserstoffs oder Acetylens und Methans werden gleiche Produkte erhalten; die festen Anteile haben die empirische Zusammensetzung $(C_6H_8)_n$, die flüssigen $(C_6H_{10})_2$. Der erste zieht Sauerstoff an der Luft an und ist nach der Behandlung mit ozonisierter Luft in $(C_6H_8O_2)_n$ übergegangen. Dieser Körper ist wahrscheinlich zyklisch, da er sonst noch eine Doppelbindung enthalten müßte.

	Berechnet für	
	$(C_6H_8O_2)_n$	Gefunden
C	64·1	64·14
H	7·1	7·13
O	28·8	28·73

Der flüssige Anteil geht nach mehreren Monaten in eine feste, im Inneren noch weiche Substanz über, die 13·1% Sauerstoff enthält, statt der 16·3%, die $(C_6H_{10}O)_2$ erfordert.

¹ Die beiden in der obigen Formel fettgedruckten Wasserstoffatome wurden vom Verfasser aus Versehen weggelassen, so daß dieser Konstitutionsformel eigentlich $C_{30}H_{28}$ und nicht $C_{30}H_{26}$ entspricht!

Die Kondensationsprodukte aus Acetylen und Äthylen sind das flüssige $(C_4H_6)_3$ und das feste unlösliche $(C_8H_{10})_n$. Beide Körper nehmen Sauerstoff auf und liefern Produkte, die mit in Betracht gezogenen Formeln nicht übereinstimmen.

Früher wurde angegeben, daß das Kondensationsprodukt aus Acetylen und Kohlenoxyd nach der Sauerstoffaufnahme in $(C_8H_8 \cdot CO \cdot O_2)_n$ übergeht. Neuere Versuche zeigten, daß diese Kondensationsprodukte noch mehr Sauerstoff aufzunehmen vermögen ($34 \cdot 4\%$), ohne daß eine Übereinstimmung mit den aufgestellten Formeln erzielt werden konnte.
