

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIX. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen; von Dr. H. Kolbe.

Erste Abhandlung.

Die vorliegende Untersuchung schließt sich an einige frühere Beobachtungen *) über die oxydirende Wirkung des im Kreise des galvanischen Stromes sich ausscheidenden Sauerstoffs, welche er im Status nascens auf die Chlorkohlenunterschwefelsäure, Salzsäure **) u. a. ausübt. Die Leichtigkeit, womit besonders erstere Säure, welche sonst auf nassem Wege den stärksten oxydirenden Agentien widersteht, durch den elektrolysirten Sauerstoff zerlegt wird, läßt darin eins der allerkräftigsten Oxy-

*) Observations on the oxydizing power of Oxygen, when disengaged by means of Voltaic Electricity, in den Memoires and Proceedings of the Chemical Society, Vol. III, P. 285.

**) In der citirten Abhandlung soll gesagt werden, daß durch Oxydation der reinen Salzsäure am positiven Pole Chlorsäure auch ohne Vorhandenseyn eines Alkali's direct gebildet wird. Dieser Sinn ist durch einen Druckfehler entstellt, indem man S. 287 Z. 8 v. o. *hypochloric acid* liest statt *hydrochloric acid*. Der fragliche Satz muß nämlich lauten: „I have ascertained, that, when a voltaic current is passed through *hydrochloric acid*, especially when previously mixed with some sulphuric acid, free chloric and perchloric acids are formed, after the disengagement of a considerable quantity of chlorine.“

dationsmittel erkennen, welches dem Chemiker überhaupt zu Gebote steht, und welches für die Benutzung zu chemischen Zersetzungsprocessen dadurch noch eine gröfsere Wichtigkeit erlangt, dafs seine Stärke durch den Grad der Concentration oder Erwärmung der zu zersetzenden Flüssigkeit, sowie durch Vermehrung oder Verminderung der den Strom erregenden Elemente willkürlich modificirt werden kann.

Von der Hypothese ausgehend, dafs die Essigsäure eine gepaarte Oxalsäure sey, welche Methyl als Paarling enthält, hielt ich es jenen Thatsachen gegenüber nicht für unwahrscheinlich, die Elektrolyse möchte eine Spaltung derselben in ihre beiden zusammengepaarten Bestandtheile etwa in der Weise bewirken, dafs in Folge gleichzeitiger Wassersetzung am positiven Pole Kohlensäure als Oxydationsproduct der Oxalsäure, am negativen Pole eine Verbindung von Methyl mit Wasserstoff, nämlich Grubengas aufräten. Die vermuthete Zersetzung ist, wie sich aus den nachstehenden Versuchen ergibt, zwar nicht genau in dem ausgesprochenen Sinne erfolgt, aber die Resultate sind darum nicht minder interessant und dürften eine noch gröfsere Beachtung verdienen, da sie uns die Aussicht eröffnen, durch die elektrolytischen Zersetzungen organischer Verbindungen über ihre chemische Constitution wichtige Aufschlüsse zu erhalten.

Nach einigen vorläufigen Versuchen, welche ich mit mehreren anderen, der Essigsäure verwandten Säuren anstellte, schienen mir die Oxydationsproducte der Valeriansäure am geeignetsten, um daran den Gang der Zersetzung zu studiren; ich halte es defshalb für angemessen, die Beschreibung der an ihr beobachteten Zersetzungserscheinungen an die Spitze zu stellen, besonders da diese den Ausgangspunct zu den weiteren Versuchen bilden.

organischer Verbindungen.

Elektrolyse der Valeriansäure.

Da die freie Valeriansäure gleich der Essigsäure den galvanischen Strom schlecht leitet, so bediente ich mich zur elektrolytischen Zersetzung einer concentrirten wässerigen Auflösung ihres Kalisalzes, erhalten durch Neutralisation von chlorfreiem kohlensaurem Kali *) mit reiner, bei 175° C. siedender Säure. Der Zersetzungsapparat Fig. I besteht aus einem durch einen Kork verschließbaren Glaszylinder A von 11 Zoll Höhe und 2½ Zoll inneren Durchmesser. In demselben steht ein cylindrisch gebogenes, an der Glaswand anliegendes Kupferblech, woran ein aus dem Gefäße hervorragender Kupferdraht a angehängt ist. Innerhalb desselben befindet sich in geringem Abstände ein anderer in den Platindraht b auslaufender, aus Platinblech geformter Cylinder von etwas geringerem Durchmesser, welcher, zur Vermeidung des Contacts mit dem Kupfer, auf dem Boden des Gefäßes mit einem schmalen Glasring umgeben ist. Beide Drähte sind nebst der zur Ableitung der Gase bestimmten etwas weiten Glasröhre c in dem den Apparat verschließenden Kork luftdicht befestigt. Das Glasrohr c muß weit genug seyn, um den Cylinder durch dasselbe bequem füllen und entleeren zu können.

Leitet man, nachdem der Apparat bis etwa zur Höhe ee mit der gesättigten Auflösung des valeriansauren Kali's gefüllt ist, den durch 4 Elemente der Bunsen'schen Zink-Kohlenkette

*) Die Gegenwart von Chlorkalium giebt zur Bildung neuer secundärer chlorhaltiger Producte Veranlassung, welche eine genauere Untersuchung verdienen. — Das Natronsalz läßt sich nicht mit gleichem Erfolge anwenden, weil das im Laufe der Zersetzung sich bildende doppelkohlen saure Natron durch seine Ausscheidung den galvanischen Strom bedeutend schwächt und zuletzt fast ganz unterbricht, während sich von dem viel löslicheren doppelkohlen sauren Kali während der Zersetzung selbst, immer nur eine verhältnißmäßig geringe Menge in Krystallen absetzt.

erzeugten galvanischen Strom hindurch, und zwar so, daß der positive Pol mit dem Platindraht *b*, der negative Pol mit dem Kupfercylinder in leitender Verbindung steht, so beobachtet man folgende Erscheinungen: An beiden Polen findet eine sehr lebhaft Gasentwicklung Statt und gleichzeitig scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit leichte, in der Regel schwach gelblich gefärbte ölartige Tropfen ab von angenehmen ätherartigem Geruch, welche sich beim Schütteln mit der Flüssigkeit oder mit Kalilauge nicht wieder auflösen. Die entweichenden, stark riechenden Gase enthalten, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt ist, keine Spur von Sauerstoff und lassen sich daher ohne Gefahr der Explosion anzünden. Sie sind dagegen reich an Kohlensäure und enthalten als Hauptbestandtheil Wasserstoff und außerdem ein drittes, mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas, welches dem Gemisch den eigenthümlichen Geruch verleiht.

Nach Stunden lang fortgesetzter Einwirkung des Stroms ist die auf der Flüssigkeit sich ansammelnde Oelschicht bis zu einer Höhe von mehreren Linien angewachsen und das valeriansaure Kali zum größten Theile in ein Gemenge von einfach und zweifach kohlen-saurem Kali verwandelt, wovon letzteres gewöhnlich am Ende der Zersetzung theilweise herauskrystallisirt.

Um zu erfahren, an welchem Pole jedes dieser Producte auftritt, versuchte ich die Elektroden durch eine poröse Wand zu scheiden, welche gestattete, die auf der einen und anderen Seite sich abscheidenden Stoffe von einander getrennt zu sammeln. Ich bediente mich zu diesem Zwecke mit Erfolg einer porösen Thonzelle, auf welcher ein an beiden Seiten offener kleiner Glascylinder von gleichem Durchmesser mittelst eines Kautschuckstreifens möglichst luftdicht befestigt war. Diese Vorrichtung innerhalb des cylindrischen Kupferblechs in den obigen Zersetzungsapparat eingesenkt, enthielt das den positiven Pol bildende Platinblech und konnte durch einen mit einem Gaslei-

tungsrohr versehenen Kork verschlossen werden. Beide Gefäße wurden so weit mit der Auflösung des valeriansauren Kali's gefüllt, daß letztere die Kautschukverbindung in- und auswendig um 1 Zoll überragte. Es ergab sich, daß von den genannten Zersetzungsproducten an der Kupferplatte außer freiem Kali nur Wasserstoff auftrat, während alle übrigen Producte, das ätherische Oel, Kohlensäure und die riechende Gasart neben freier Säure, die natürlich bei dieser Anordnung die Bildung von kohlen saurem Kali verhinderte, am positiven Pole erschienen.

Valyl.

Bei den Versuchen, welche die Darstellung *) des ätherischen Oeles bezweckten, habe ich vorgezogen, dasselbe von Zeit zu Zeit, etwa von Stunde zu Stunde, mit einer Pipette, die in die geöffnete Glasröhre c eingeführt wurde, abzuheben, bis endlich die Lösung an Valeriansäure ziemlich erschöpft war. Der alkalische Rückstand wurde dann in einer Schale jedesmal wieder mit Valeriansäure neutralisirt und die neutrale Lösung auf's Neue der Elektrolyse unterworfen; dies wurde so oft wiederholt, bis eine hinreichende Quantität des Oeles gesammelt war.

Das auf diese Weise erhaltene rohe Oel, wiederholt mit Wasser geschüttelt, besitzt folgende Eigenschaften: Es ist mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser unlöslich, leichter als dieses und besitzt einen nicht unangenehmen starken ätherischen Geruch. Es löst Chlorcalcium in geringer Menge auf, und zwar in der Kälte mehr, als in der Wärme, daher das darüber ent-

*) Der Zersetzungsapparat stand bei allen diesen und den folgenden Versuchen in einem mit Wasser von 0° gefüllten Behälter; in einer nur mäßig erhitzten Lösung des valeriansauren Kali's wird durch den galvanischen Strom keine Spur jenes Oels erzeugt; die Zersetzung geht dann vielmehr in einem ganz anderen Sinne vor sich.

wässerte klare Liquidum beim Erhitzen sich trübt. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel beginnt wenige Grad über 100° zu sieden, doch steigt der Siedepunct allmähig bis zu 160° und darüber; die zuletzt übergehenden Producte besitzen einen höchst penetranten stechenden Geruch, ganz verschieden von dem der zuerst übergehenden Flüssigkeit. Der Kohlenstoffgehalt der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate nimmt in dem Grade ab, als der Siedepunct steigt und variirt von circa 80 bis 76 pC. Im umgekehrten Verhältnisse wächst der Sauerstoffgehalt von 6 bis 10 pC. Es scheint zwar, als ob das zuletzt übergehende stinkende Oel erst während der Destillation durch Einwirkung des aufgelösten Chlorcalciums auf die ursprüngliche Verbindung entsteht; aber auch dann, wenn man im Vacuum bei ganz niederer Temperatur destillirt, zeigen die in verschiedenen Stadien der Destillation aufgefangenen Producte eine eben so verschiedene Zusammensetzung.

Es scheint daraus hervorzugehen, dafs das rohe Oel ein Gemenge wenigstens zweier Substanzen ist. Sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge giebt dafür den unzweideutigsten Beweis. Wenn man eine mit so viel Alkohol verdünnte Mischung beider, dafs dieselbe vollkommen klar erscheint, in einem Kolben anhaltend kocht, dessen Hals das untere abwärts gebogene Ende der Glasröhre eines Liebig'schen Kühlapparates umschliesst und damit durch einen Kautschukstreifen luftdicht verbunden ist, so dafs die condensirbaren flüchtigen Producte nebst dem verdampfenden Alkohol in die kochende Flüssigkeit immer wieder zurückfließen müssen, so beobachtet man folgende Erscheinungen :

Im Anfange der Erwärmung entweicht in kleinen Bläschen ein gasförmiger Körper, der genau den Geruch desjenigen Gases besitzt, welches, wie oben erwähnt ist, während der elektrolytischen Zersetzung des valeriansauren Kali's mit Wasserstoff und Kohlensäure entweicht. Ohne Zweifel ist dieses Gas

in dem rohen Oel nur mechanisch aufgelöst enthalten, denn sehr bald hört jene Gasentwicklung auf und damit verschwindet auch der eigenthümliche Geruch desselben. Beim anfangenden Kochen nimmt die vorher kaum gefärbte Mischung eine gelbe Färbung an, zugleich tritt eine starke Trübung ein und auf dem Boden des Gefäßes sammelt sich eine schwere, ölähnliche Schicht, welche aus wässrigem valeriansaurem Kali besteht. Zur vollständigen Zersetzung dieses durch Kali zerlegten Theils des Oeles ist wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde lang fortgesetztes Kochen erforderlich.

Wird darauf die erkaltete Flüssigkeit mit einem großen Ueberschuss von Wasser versetzt, so scheidet sich ein leichtes ätherisches Oel ab, welches sich nach längerem Stehen auf der Oberfläche derselben als klare Schicht ansammelt. Dasselbe, wiederholt mit neuen Portionen Wasser geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, besitzt einen ziemlich constanten Siedepunct von 108° C. Die bei dieser Temperatur übergehende Portion wurde für sich aufgefangen und einer abermaligen Rectification unterworfen, wobei wieder nur die ersten drei Viertel des Destillats gesammelt wurden. Die Ausbeute der so gereinigten Substanz betrug ohngefähr die Hälfte vom Volumen des rohen Oels.

Sie bildet eine klare farblose Flüssigkeit von sehr angenehmen ätherartigem Geruch und fadem, hintennach brennendem Geschmack, ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser unlöslich und wird dadurch aus der alkoholischen Lösung leicht abgeschieden. Sie siedet constant bei 108° C. und destillirt bis auf den letzten Tropfen unverändert über, ist sehr entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Sie löst Chlorcalcium auf, doch in geringerer Menge, als das ungereinigte Oel. Ihr auffallend niedriges specifisches Gewicht beträgt bei 18° C. 0,694, das ihres

Dampfes 4,053. Die Verbrennung mit Kupferoxyd*) lieferte folgende Resultate :

0,1825 Grm. gaben 0,563 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

0,1578 Grm. gaben 0,4855 Grm. Kohlensäure und 0,226 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Zusammensetzung : $C_8 H_9$.

	berechnet		gefunden	
8 Aeq. Kohlenstoff	600,0	84,2	84,1	84,0
9 „ Wasserstoff	112,5	15,8	15,9	15,8
	712,5	100,0	100,0	99,8.

Jene Verbindung besitzt die Zusammensetzung des hypothetischen Radikals des noch unbekanntes, der Buttersäure zugehörigen Alkohols : $C_8 H_9 O \cdot HO$, oder desjenigen Radikals, welches wir in der Valeriansäure als Paarling mit $C_2 O_3$ verbunden annehmen. Ich nenne sie daher *Valyl*.

Ohne hier auf die Frage näher eingehen zu wollen, ob das Valyl wirklich das Radical einer den Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen entsprechenden Alkoholreihe ist, will ich nur die eine Thatsache hervorheben, welche mir in Bezug auf diese Frage von Wichtigkeit scheint, dafs das specifische Gewicht seines Dampfes genau mit demjenigen übereinstimmt,

*) Es ist unmöglich, diese kohlenstoffreiche Substanz mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd allein vollständig zu verbrennen, weil sich immer kleine Mengen eines Kohlenmetalls bilden, wodurch der Kohlenstoffgehalt durchschnittlich um 0,5 bis 0,8 pC. zu gering ausfällt. Die Anwendung von Sauerstoffgas ist daher unumgänglich nothwendig. Dasselbe wurde jedesmal zu Ende der Verbrennung durch Erhitzen von kleinen Stückchen überchlorsaures Kali entwickelt, welche sich im hinteren Theile der Verbrennungsröhre, durch einen trocknen Asbestpropfen vom Kupferoxyd getrennt, befanden. Ausserdem war mit dem Kaliapparate noch ein mit geschmolzenem Aetzkali gefülltes Röhrchen verbunden zur Absorption des von der Kalilauge beim Durchstreichen der Luft verdunstenden Wassers.

welches dem hypothetischen Radical zukommt. In letzterem würden nämlich nach Analogie des Methyls, Aethyls etc. 4 Vol. Kohlendampf und 9 Vol. Wasserstoff zu 1 Volumen condensirt seyn und die Dampfdichte müßte daher 3,9387 betragen, nämlich :

4 Vol. Kohlendampf	3,3168
9 „ Wasserdampf	0,6219
1 „ Valyl	3,9387.

Der Versuch hat folgendes Resultat gegeben :

Angewandte Substanz	0,2085 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	63,3 Cbc.
Temperatur	133,0° C.
Barometerstand	752,9 Mm.
Abziehende Quecksilbersäule	64,0 Mm.
Drückende Oelsäule von 17° C.	262,0 Mm.

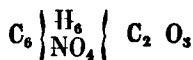
Das aus diesen Daten abgeleitete specifische Gewicht beträgt 4,053, welche Zahl der obigen sehr nahe kommt.

Das Valyl wird durch Oxydationsmittel nur schwierig zersetzt. Gewöhnliche Salpetersäure oder eine Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure üben auch bei anhaltendem Kochen nur eine sehr geringe Einwirkung auf dasselbe aus. Nur starke rauchende Salpetersäure, besonders nach Zusatz von Schwefelsäure, oxydirt dasselbe nach längerem Kochen vollständig, unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen, wobei das Oel allmählich verschwindet. Wird dann die saure, gelblich gefärbte Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starkem kochendem Alkohol ausgezogen, welcher den salpetersauren Baryt ungelöst zurückläßt, darauf die filtrirte alkoholische Lösung wieder zur Trockne verdampft und die in wenig Wasser gelöste rückständige Salzmasse mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man in der Vorlage eine gelbe saure Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der Buttersäure im hohen Maasse

besitzt. Wenn man dieselbe mit frisch gefälltem kohlen- saurem Silberoxyd neutralisirt und kochend filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten der gelben Lösung ein Silbersalz krystallinisch ab, welches am Lichte und durch fortgesetztes Kochen mit der Mutterlauge leicht geschwärzt wird.

Das trockene Salz verpufft nicht beim Erhitzen. Das Kali-, Baryt- und Bleisalz scheinen nicht zu kry- stallisiren.

Mangel an Material hat mir leider nicht gestattet, die Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Salze durch die Analyse festzustellen. Wenn man jedoch ihre Entstehung, den eigen- thümlichen, nicht leicht zu verwechselnden Geruch nach Butter- säure und die gelbe Farbe derselben zugleich in Betrachtung zieht, so erhält dadurch die Vermuthung einige Wahr- scheinlichkeit, dafs sie aus einem Gemenge von Buttersäure und der Nitrometaceton- säure correspondirenden Nitrobuttersäure :



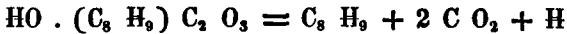
besteht. Diese Umwandlung des Valyls in Buttersäure durch Oxydation mittelst Salpetersäure läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :



Trockenes Chlorgas scheint im Dunkeln keine Einwirkung auf das Valyl auszuüben, aber der schwächste Lichtstrahl reicht schon hin, um sogleich die Bildung von salzsauren Dämpfen und chlorhaltigen Substitutionsproducten zu veranlassen, wobei die Flüssigkeit sich zuletzt durch einen Ueberschufs an Chlor in eine schwer bewegliche, fast zähe Masse verwandelt. Eine directe Verbindung von Chlor mit Valyl ohne Wasserstoffaus- scheidung findet unter diesen Umständen nicht statt.

Mit Brom vereinigt es sich unter ähnlichen Erscheinungen, nur ist die Wirkung viel schwächer. Jod wird davon in Menge auf- gelöst, ohne es zu zersetzen. Auch mit Schwefel findet keine Vereinigung desselben statt.

Die Zersetzung der Valeriansäure in Valyl und Kohlensäure unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung, wie sie die folgende Gleichung ausdrückt :



ist so einfach, daß sie keiner weiteren Interpretation bedürfte, wenn nicht gleichzeitig noch andere Producte aufträten. Um zu einer klaren Vorstellung davon zu gelangen, bleiben uns zwei derselben noch zu untersuchen übrig; nämlich der sauerstoffhaltige Bestandtheil des rohen Oels und der mit der Kohlensäure entweichende, ricchende, gasförmige Körper.

Wenn man die Thatsache in Erwägung zieht, daß die Ausscheidung des Valyls an dem Sauerstoffpole vor sich geht, so liegt es nahe zu vermüthen, daß daselbst auch eine partielle Oxydation desselben zu Valyloxyd stattfinde. Der Annahme, daß das rohe Oel aus einem Gemenge von Valyl und Valyloxyd bestehe, stellt sich jedoch sogleich sein obiges Verhalten gegen alkoholische Kalilauge entgegen, da nicht zu verstehen ist, welche Verbindung letzteres dabei eingehen soll. Bei Untersuchung der Kalilauge, womit das Oel anhaltend gekocht war, ergab sich jedoch, als sie nach reichlicher Verdünnung mit Wasser vom abgeschiedenen Oel getrennt, darauf zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Schwefelsäure destillirt wurde, daß sie eine Menge valeriansaures Kali enthielt. Die Bildung dieses Salzes läßt sich am einfachsten von der Zersetzung eines Valerianäthers herleiten und giebt zu der Vermüthung Veranlassung, daß der sauerstoffhaltige Gemengtheil des rohen Oels valeriansaures Valyloxyd sey, dessen Bildung leicht verständlich ist, wenn man erwägt, daß an demselben Pole, wo das Valyl und der Sauerstoff auftreten, auch Valeriansäure frei wird und daher mit Valyloxyd im Entstehungsmomente zusammentrifft. Bei der obigen Zersetzung durch alkoholische Kalilauge hätte freilich nach Analogie der übrigen zusammengesetzten Aetherarten, aufser dem valeriansauren Salze noch

Valyloxyhydrat abgeschieden werden müssen. Wenn jedoch, wie kaum zu bezweifeln seyn dürfte, zwischen dem Amyloxyhydrat, dem Valyloxyhydrat und Alkohol rücksichtlich ihrer Mischbarkeit mit Wasser ein ähnliches Verhältniß besteht, wie die Auflöslichkeit der Valeriansäure, Buttersäure und Essigsäure in Wasser mit dem Atomgewichte abnimmt, so wird es begreiflich seyn, weshalb es bei der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz nicht geglückt ist, ihn aus der überdies alkoholischen Flüssigkeit zu isoliren. Für die Anwesenheit desselben spricht übrigens in ziemlich unzweideutiger Weise die Thatsache, dafs, wenn man die, das valeriansaure Kali enthaltende alkoholische Kaliflüssigkeit nach Zusatz von Wasser und Abscheidung des ausgesonderten Valyls für sich destillirt und das erste Drittel des Destillats in eine kochende Mischung von zweifach-chromsauren Kali und verdünnte Schwefelsäure einträgt, durch ihren Geruch nicht zu verkennende Buttersäure nebst Essigsäure in die Vorlage übergeht.

Eine weitere Bestätigung der obigen Ansicht über die Zusammensetzung des rohen Oeles liefert die Analyse desselben. Die analysirte Substanz war, durch wiederholtes Schütteln mit Wasser (das erste Mal mit schwach alkalischem) von den auflöslichen Bestandtheilen gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet, worauf ein Theil derselben im Vacuum bei ganz gelinder Wärme davon abdestillirt wurde.

0,1175 Grm. des Destillats lieferten 0,332 Grm. Kohlensäure und 0,1475 Grm. Wasser, welchen Zahlen folgende procentische Zusammensetzung entspricht :

Kohlenstoff	77,0
Wasserstoff	13,8
Sauerstoff	9,2
	100,0.

Wenn man aus diesem Sauerstoffgehalt nach der Formel des sauerstoffhaltigen Oeles : $C_8 H_9 O \cdot (C_8 H_9) C_2 O_3$ be-

rechnet, wie viel von den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffprocenten jener Verbindung angehören, so erhält man dafür folgende Zusammensetzung :

18 Aeq. Kohlenstoff	31,0
18 „ Wasserstoff	5,1
4 „ Sauerstoff	9,2
	45,3

und durch Subtraction dieser Zahlen von den obigen den Kohlenstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältnisse, wie es die Zusammensetzung des Valyls erfordert, nämlich :

			berechnet
Kohlenstoff	46,0	8 Aeq. C	46,1
Wasserstoff	8,7	9 „ H	8,6
	54,7		54,7.

Ein ähnliches Gemenge von einer anderen Darstellung gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

0,2647 Grm. gaben 0,760 Grm. Kohlensäure und 0,342 Grm. Wasser.

Daraus ergibt sich durch dieselbe Berechnung nachstehendes Resultat.

Gefundene procent. Zusammensetzung		Zusammensetzung von C _s H _v O. (C _s H _v) C _s O _s	berechnet	
C 78,3	} minus {	25,0	} = 53,3 8 Aeq. C 53,4	
H 14,3		4,2		} 10,1 9 „ H 10,0
O 7,4		7,4		
100,0	36,6	63,4	63,4	

Es bleibt noch übrig, die Natur des bei der Zersetzung des valeriansauren Kalis mit der Kohlensäure entweichenden gasförmigen Körpers zu ermitteln. Um dieses Gasgemenge einerseits von dem darin abgedunsteten Valyl und andererseits von Kohlensäure zu befreien, liefs ich es aus dem Zersetzungsapparat durch ein Fig. I. abgebildetes System von Röhren streichen. dd ist eine leere, an der tiefsten Stelle zu einer Kugel ausgeblasene, mit einer Kältemischung umgebene Röhre,

worin sich der größte Theil des verdunsteten Valyls condensirt. Zur Aufnahme des kleineren nicht condensirten Theils dient der mit Alkohol gefüllte Apparat g, welcher mit einem ähnlichen Wasser enthaltenden Gefäß h zur Absorption der Alkoholdämpfe verbunden ist. Die beiden darauf folgenden Apparate k, l sind mit concentrirter Kalilauge gefüllt und dienen nebst dem, Stücke von geschmolzenem Kalihydrat enthaltenden Rohr m zur Aufnahme der Kohlensäure. Das hindurchströmende Gas wird von dem Kalihydrat außerdem getrocknet. Um schließlich eine möglichst vollständige Mischung der entweichenden Gase zu bewirken, werden sie zuletzt im Gasometer B aufgefangen. Dasselbe besteht aus einem Glaszylinder von circa 11 Zoll Höhe und 3 Zoll Durchmesser und einer mit ihrem offenen Ende nach unten gekehrten, in dieselben eingesenkten Glasglocke, welche die beiden aufwärts stehenden Schenkel der Uförmig gebogenen Glasröhren s, x umschließt. Die Glocke wird durch einen Halter in ihrer tiefsten Stellung befestigt und der Apparat alsdann so weit mit Quecksilber gefüllt, daß die beiden Röhren — durch welche die in der Glocke eingeschlossene Luft austreten kann —, nur wenige Linien über der Oberfläche desselben hervorragen.

Die Röhre s ist ferner an ihrem horizontal gebogenen Schenkel mit dem Rohre m und der Schenkel x mit dem Gasleitungsrohr luftdicht verbunden, welches durch Eintauchen in Quecksilber nach Belieben geschlossen werden kann. Beide Kautschukverbindungen sind außerdem mit einem Kautschukventil *) versehen.

Als nach Schließung der galvanischen Kette die im Zersetzungsapparat vor sich gehende lebhafte Gasentwicklung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang ohne Unterbrechung gedauert hatte und man

*) Ueber dessen Zweck und Einrichtung finden sich ausführlichere Angaben im Art. „Gase, Auffangen und Aufbewahren derselben“ im chemischen Handwörterbuche, Bd. III, S. 402.

gewifs sein konnte, dafs alle in den einzelnen Theilen des Apparates enthaltene atmosphärische Luft verdrängt war, wurde das Kautschukventil v durch Unterbindung geschlossen und der die Glocke niederdrückende Halter allmählig emporgeschoben, worauf sich jene in dem Maafse langsam hob und mit Gas anfüllte, als dieses zuströmte. Nachdem sich zuletzt eine zu den Versuchen hinreichende Menge Gas darin angesammelt hatte, wurde die fernere Entwicklung durch Unterbrechung des Stromes sistirt und durch Schließung des Kautschukventils p die Communication der im Gasometer befindlichen Gase mit dem hinteren Apparate verhindert. Durch Oeffnen des die Gasleitungsröhre schließenden Ventils und Niederdrücken der Glocke liefs sich dann jede beliebige Menge aus dem Gasometer fortleiten und über Quecksilber auffangen. Auf diese Weise wurde die zur eudiometrischen Analyse, sowie zur Bestimmung des specifischen Gewichtes erforderliche Gasmenge ins Eudiometer und in einen zu letzterem Zwecke geeigneten kleinen Gasballon übergefüllt.

Das specifische Gewicht jenes Gasgemenges wurde aus folgenden Daten zu 0,604 berechnet :

Volumen des Gases im Ballon bei 15,0° C.	
und 755,9mm Druck	86,4 Cbc.
Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei	
15,0° C. und 771,0mm Barometerstand . . .	61,628 Grm.
Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt . . .	61,672 Grm.

Bei der eudiometrischen Analyse des nämlichen Gasgemenges machte ich von der Beobachtung Gebrauch, dafs der riechende Bestandtheil desselben von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird. In ein gemessenes Volumen wurde eine mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte Koakkugel eingeführt und nachher die dabei ausgegebene schweflige Säure nebst den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure durch eine genähte Kalikugel entfernt. Der Versuch gab folgende Zahlen :

I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^{mm} Druck
Anfängl. Volumen (trocken) }	117,7	9,9°	765,9mm	65,0mm	79,6
Nach Einbringung von SO ₂ und KO . HO (trocken). . . . }	88,8	9,0	761,1	93,3	57,4

Der Gehalt des Gasgemenges an dem riechenden, durch Schwefelsäure absorbirbaren Körper betrug hiernach 27,8 pC.

Das rückständige, geruchlose und mit schwach bläulicher nicht leuchtender Flamme brennende Gas, wurde in ein zweites mit eingeschmolzenen Platindrähten versehenes Eudiometer übergefüllt und darin mit Sauerstoff verpufft, wobei sich ergab, dafs es aus reinem Wasserstoff bestand.

Eine andere Portion der obigen Gasmischung im Eudiometer mit Sauerstoff verbrannt, gab folgende Zahlen :

II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 ^{mm} Druck
Anfängl. Volumen (feucht) }	111,8	11,0°	759,4mm	353,7mm	42,4
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht). }	324,6	11,1	759,3	141,9	189,5
Nach der Verbrennung (feucht) }	222,7	11,1	759,0	242,3	108,4
Nach Absorption der Kohlensäure(trock.) }	146,0	13,0	759,1	318,2	61,4

(Der nach Absorption der Kohlensäure gebliebene Rückstand war reines Sauerstoffgas, wie sich durch einen früheren Versuch ergeben hatte.)

Die letztere Bestimmung führt zu folgendem Resultate :

Volumen d. brennbaren Gases :	Vol. d. verbrannten Sauerstoffs :	Vol. d. erzeugten Kohlensäure :
42,4	85,7	47,0
oder 100,0	202,1	110,8.

Da, wie aus Versuch II. hervorgeht, das untersuchte Gasgemenge 72,2 pC. Wasserstoff enthält, die ihrerseits 36,1 Vol. Sauerstoff erfordern, so folgt, daß die übrigen 27,8 Volumenprocente zu ihrer Verbrennung 166,0 (= 202,1 - 36,1) Volumina Sauerstoff bedurften, um damit 110,8 Vol. Kohlensäure zu erzeugen. Diese Zahlen verhalten sich aber nahezu wie 1 : 6 : 4; mit anderen Worten : 1 Volumen des fraglichen riechenden Gases braucht das 6fache Volumen Sauerstoff zur Verbrennung und giebt damit 4 Volumina Kohlensäure. Da nun 4 Vol. Kohlensäure aus 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Sauerstoff bestehen, im Ganzen aber 6 Vol. Sauerstoff verschwunden sind, wovon demnach 2 Vol. zur Verbrennung von 4 Vol. Wasserstoff verwandt seyn müssen, so folgt, daß jenes Gas 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. condensirt enthält. Sein spec. Gewicht muß daher 1,934 betragen :

2 Vol. Kohlendampf	1,658
4 „ Wasserstoff	0,276
<hr/>	
1 Vol. C ₂ H ₂	1,934.

Dem obigen Versuche zu Folge ist das spec. Gewicht des Gemenges von 72,2 Vol. Wasserstoff und 27,8 Vol. des Kohlenwasserstoffs 0,604, woraus sich ergibt, daß das des letzteren allein 1,993 betragen muß, welche Zahl der berechneten ziemlich nahe kommt.

Der bei der Zersetzung des valeriansauren Kalis am positiven Pole auftretende, riechende Kohlenwasserstoff, besitzt demnach die Zusammensetzung des Oels des ölbildenden Gases; aber er hat ein doppelt so hohes spezifisches Gewicht. Er stimmt hierein mit der von Faraday entdeckten, von Berzelius „Ditetryl“ genannten Verbindung überein, womit er überhaupt identisch

zu seyn scheint, wie namentlich auch aus seinem Verhalten gegen Chlorgas hervorgeht.

Wenn man jenes freien Wasserstoff enthaltende Gasgemenge, welches, zuvor durch Kalilauge und Alkohol gewaschen, in einem Gasometer aufgefangen ist, aus diesem durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr in einen weiten, dreifach tubulirten, an der tiefsten Stelle mit einer engen Ausflusmündung versehenen Ballon mit sorgfältig getrocknetem Chlorgas zusammenzutreten läßt, unter Beobachtung der Vorsicht, dafs von ersterem stets ein Uebermaafs vorhanden bleibt und dafs der sich dabei von selbst schwach erwärmende Ballon möglichst wenig vom Tageslichte getroffen wird, so sieht man alsbald die Wände desselben mit ölartigen Tröpfchen beschlagen, welche sich nachher zu gröfseren Tropfen vereinigen und durch die untere enge Ausflusröhre abfliefsen, während gleichzeitig Salzsäuredämpfe — gröfstentheils durch Vereinigung des Chlors mit dem freien Wasserstoff der Gasmischung gebildet — entweichen.

Ohngefähr $\frac{1}{2}$ Unze der ölartigen Flüssigkeit, welche sich auf diese Weise in dem untergesetzten Gefäfse angesammelt hatte, wurde zur Entfernung des darin aufgelösten Salzsäuregases zuerst mit schwach alkalischen, und darauf wiederholt mit reinem Wasser geschüttelt, alsdann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das bei circa 125° — 130° übergegangene Product, welches den gröfsten Theil davon ausmacht, für sich aufgefangen und durch wiederholte Rectification gereinigt wurde, bis man zuletzt ein ziemlich constant bei 123° siedendes Liquidum erhielt.

Dasselbe besitzt folgende Eigenschaften : Es ist eine klare, farblose, in Wasser unlösliche, darin untersinkende, ätherartige Flüssigkeit von angenehmen, süßlichem, dem des Chlorelays täuschend ähnlichen Geruch und Geschmack, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei 123° C. und verbrennt

in der Weingeistflamme mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Bildung von salzsauren Dämpfen. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 18° C. 1,112, seine Dampfdichte 4,426. Letztere ist aus folgenden Daten berechnet :

Angewandte Substanz	0,244 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	67,7 Cbc.
Temperatur	139,0° C.
Barometerstand	751,0mm
Abziehende Quecksilbersäule	51,0mm
Drückende Oelsäule bei 17° C.	266,0mm.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat :

0,399 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,559 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

0,2165 Grm. über glühenden Kalk geleitet, lieferten nach Auflösung desselben in verdünnter Salpetersäure und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,479 Grm. Chlorsilber und 0,005 Grm. metallisches Silber.

Diesen Zahlen entspricht die Zusammensetzung :



		berechnet	gefunden
8 Aeq. Kohlenstoff	600,0	37,8	38,2
8 „ Wasserstoff	100,0	6,3	6,8
2 „ Chlor	886,0	55,9	55,5
	1586,0	100,0	100,5.

Nimmt man in diesem Körper eine ähnliche Condensation der Elemente an, wie im Oel des ölbildenden Gases, so müßte das spezifische Gewicht seines Dampfes 4,3837 betragen, nämlich :

2 Vol. Kohlendampf	1,6584
4 „ Wasserstoff	0,2764
1 „ Chlor	2,4489
1 „ der Chlorverbindung	4,3837,

womit das durch den Versuch gefundene specifische Gewicht 4,426 ziemlich gut übereinstimmt.

Es wäre von Interesse gewesen, das Verhalten jener Chlorverbindung gegen alkoholische Kalilösung zu studiren, da ihre Analogie mit dem Chlorelayl erwarten läßt, daß sich dabei Chlorkalium und eine dem sogenannten Chloracetylgas entsprechende Verbindung $C_8 \left\{ \begin{array}{l} H_7 \\ Cl \end{array} \right\}$ erzeugen werde. Die geringe Menge mir zu Gebote stehender Substanz hat mir leider nicht gestattet, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Ich muß mich hier daher auf die bloße Angabe beschränken, daß beim Erwärmen einer alkoholischen Auflösung derselben mit weingeistiger Kalilauge ein reichlicher weißer krystallinischer Niederschlag von Chlorkalium erfolgt, während der charakteristische Geruch jenes Körpers einem andern Platz macht. Eine sehr flüchtige öartige Verbindung, wahrscheinlich $C_8 \left\{ \begin{array}{l} H_7 \\ Cl \end{array} \right\}$, bleibt dabei in der alkoholischen Flüssigkeit aufgelöst und wird auf Zusatz von Wasser in kleinen, sich an den Wänden festsetzenden, schwer zu vereinigenden Tröpfchen gefällt, wovon die Flüssigkeit lange Zeit eine milchige Beschaffenheit behält.

Bei der Einwirkung des Chlors auf den obigen Kohlenwasserstoff entstehen außer dem bei 123° C. siedenden Producte auch dann, wenn ein Ueberschuß von Chlor sorgfältig vermieden wird, immer andere chlorreichere und wasserstoffärmere Verbindungen, welche den oberhalb 123° siedenden Bestandtheil des gewonnenen Oels ausmachen. Die Erscheinung, daß der Siedepunct von 123° C. langsam bis über 160° C. hinaus steigt, deutet an, daß man es hier mit einem Gemenge mehrerer Substanzen — ohne Zweifel von verschiedenem Chlorgehalt — zu thun hat, welche sich durch fraktionirte Destillation größerer Mengen vielleicht würden haben scheiden lassen.

Die Verbrennung von 0,362 Grm. eines bei circa 132° C. übergegangenen Products mit Kupferoxyd gab 0,460 Grm. Koh-

lensäure und 0,180 Grm. Wasser, was einem procentischen Gehalt von 34,6 Kohlenstoff und 5,5 Wasserstoff entspricht. Ein noch chlorreicheres Product wurde durch Absorption des Kohlenwasserstoffgases von Antimonsuperchlorid und spätere Destillation der im Laufe jener Absorption allmählig sich schwärzenden Antimonverbindung mit Salzsäure erhalten. Der hierbei übergehende ölartige Körper, durch wiederholte Destillation mit Wasser gereinigt und darauf über Chlorcalcium getrocknet, bestand aus 28,4 pC. Kohlenstoff, 4,0 pC. Wasserstoff und 68,2 pC. Chlor. Er war offenbar ebenfalls ein Gemenge verschiedener Chlorverbindungen, deren Zusammensetzung vielleicht durch die allgemeine Formel: $C_8 H_{(8-x)} Cl_{(2+x)}$ ausgedrückt wird.

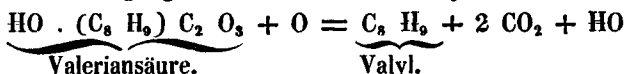
Die Ansichten der Chemiker über die rationelle Zusammensetzung des Oeles des ölbildenden Gases sind bekanntlich getheilt und die Frage, ob dasselbe das Chlorür des zusammengesetzten Radikals $C_2 H_2$ sey, oder ob sein Atomgewicht verdoppelt und es als die chlorwasserstoffsäure Verbindung des sogenannten Acetylchlorürs $= C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl \end{matrix} \right\} \cdot H Cl$ betrachtet werden müsse, darf gewifs noch so lange für unentschieden angesehen werden, als sich für beide Ansichten gleich starke Beweisgründe anführen lassen. Welche Betrachtungsweise sich aber künftig auch als die richtige erweisen mag, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs sie maafsgebend ist für unsere Ansichten über die chemische Constitution des obigen aus dem Ditetrylgase mit Chlor erhaltenen Oeles, mit anderen Worten, dafs sie darüber entscheiden wird, ob wir die Formel: $C_4 H_4 Cl$ oder $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} \cdot H Cl$ als den wahren Ausdruck seiner rationellen Zusammensetzung anzunehmen haben. Jene Voraussetzung als richtig anerkannt, schliesst ein neues Argument zu Gunsten der letzteren Vorstellungsweise in sich, wenn man auf diesen Fall das von Kopp gefundene Gesetz über die Regelmäßigkeit

der Siedepunctsdifferenzen *homologer* Körper anwendet, — um mich dieses von Gerhardt eingeführten kurzen Ausdrucks für die Glieder solcher Körperreihen zu bedienen, welche man, wie die Alkohole, die fetten Säuren etc., sich aus einem Anfangsgliede durch Aufnahme von n mal $C_2 H_2$, $C_4 H_2$ oder einen anderen Kohlenwasserstoff gebildet vorstellen kann — . Aus der erfahrungsmäßig begründeten Thatsache, daß die Siedepuncte homologer Verbindungen derselben Reihe mit jedem Aequivalente des Kohlenwasserstoffs $C_2 H_2$, welches die eine mehr oder weniger als die andere enthält, um je $19^\circ C.$ differiren, würde für das Chlorditetyl ($C_4 H_4 Cl$), da es sich vom Chlorelyl ($C_2 H_2 Cl$), welches bei $85^\circ C.$ siedet, durch einmal den Kohlenwasserstoff $C_2 H_2$ unterscheidet, folgen, daß sein Siedepunct $104^\circ C.$ sey. Wenn man aber ihr Atomgewicht und jene Formeln doppelt so hoch annimmt (Chlorelyl = $C_4 H_4 Cl_2$; Chlorditetyl = $C_8 H_8 Cl_2$), so müßte wegen der Differenz von 2 mal $C_2 H_2$ die Siedetemperatur des letzteren $123^\circ C.$ seyn, welche Zahl mit dem beobachteten Siedepuncte genau übereinstimmt. Wenn sich aus dieser Beobachtung für die supponirte Gruppierung der Atome selbst auch nicht direct ein Argument hernehmen läßt, so halte ich sie doch für beachtenswerth genug, um wenigstens bei der Frage über die absolute atomistische Zusammensetzung der beiden in Rede stehenden Verbindungen in Betracht gezogen zu werden.

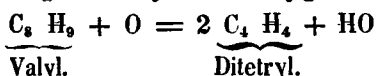
Es kann nicht schwer fallen, sich von der Entstehung des Kohlenwasserstoffs $C_4 H_4$ (oder $C_8 H_8$) aus der Valeriansäure Rechenschaft zu geben. Er ist offenbar gleich dem valeriansauren Valyloxyd ein secundäres Zersetzungsproduct (des Valyls), dadurch entstanden, daß der mit dem Valyl am positiven Pole frei werdende Sauerstoff diesem 1 Aeq. Wasserstoff entzieht, wobei 1 Aeq. Valyl in 2 Aeq. Ditetrylgas und 1 Aeq. Wasser zerfällt. Die oxydirende Wirkung des im Kreise des galvanischen Stromes sich ausscheidenden Sauerstoffs bringt demnach

in der Auflösung des valeriansauren Kali's dreierlei Erscheinungen hervor :

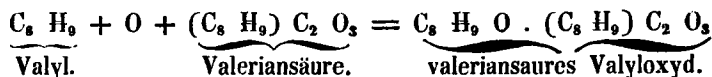
1) die Zerlegung der Säure selbst in Valyl und Kohlensäure,



2) die Zersetzung des Valyls in Ditetrylgas und Wasser,



3) eine directe Oxydation des Valyls zu Valyloxyd, welches letztere im Entstehungsmomente sich dann mit freier Valeriansäure verbindet,



Die beiden letzten Processe scheinen neben und völlig unabhängig von einander vor sich zu gehen. Es ist mir indefs nicht gelungen, genau die Umstände zu ermitteln, welche die Bildung des einen oder des anderen Products vorzugsweise begünstigen.

Elektrolyse der Essigsäure.

Die große Analogie der Säuren der Reihe $(\text{C}_2 \text{H}_2)_n + \text{O}_4$ berechtigt zu der Vermuthung, daß die Essigsäure am positiven Pole des galvanischen Stromes eine ähnliche Zersetzung erleide, wie die Valeriansäure, nämlich daß sie durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff in Methyl und Kohlensäure zerfalle :



Aus einigen vorläufigen Versuchen ergab sich, daß bei der Zersetzung einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Kali nur gasförmige Producte auftreten, welche aus Kohlensäure, Wasserstoff, einem brennbaren, geruchlosen und endlich einem ätherartig riechenden Gase bestehen, welches letztere durch

Schwefelsäure vollständig absorbiert wird. Zur genaueren Untersuchung jenes Gasgemenges bediente ich mich des S. 269—270 beschriebenen Zersetzungsapparates; das entwickelte Gas mußte zunächst drei concentrirte Kalilauge enthaltende Kaliapparate, dann einen ähnlichen mit Schwefelsäure gefüllten Apparat (zur Absorption des riechenden Gases) und zuletzt noch ein Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat enthaltende Röhre durchstreichen, ehe es in das Quecksilbergasometer eintrat. Die Lösung des essigsauren Kali's muß möglichst concentrirt und vor Allem frei von Chlorkalium seyn; denn die kleinste Menge des letzteren veranlaßt die Bildung von Chlormethyl, dessen Gegenwart sich leicht an der grün gesäumten Flamme zu erkennen giebt, womit die entweichenden Gase verbrennen, wenn man sie in einem Cylinder mit atmosphärischer Luft mengt und entzündet *).

Nachdem durch 1 Stunde lang fortgesetzte Gasentwicklung alle atmosphärische Luft aus dem Zersetzungsgefäße, den Waschapparaten und dem Gasometer verdrängt war, liefs ich zur besseren Mischung der Gase das Gasometer durch langsames Aufsteigen der Glocke bis zu drei Viertel sich damit füllen, während das Ende der Ableitungsröhre unter Quecksilber tauchte. Da dieser Behälter nicht so viel Gas faßte, als zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, zur eudiometrischen Analyse und zur Verbrennung mit Kupferoxyd erforderlich war, so wurde die Glocke auf's Neue festgeschraubt und von dem Gase, welches nun wieder aus der Röhre entwich, das Gefäße zur Bestimmung des specifischen Gewichtes und einige Eudiometerröhren

*) Auf ähnliche Weise lassen sich noch manche andere secundäre Producte darstellen; so erzeugt sich aus einer Mischung von valeriansaurem Kali und Chlorkalium statt des Valyls eine chlorhaltige ölartige Verbindung; eine stinkende schwefelhaltige Substanz wird erhalten, wenn eine gemengte Auflösung von essigsaurem Kali und Schwefelkalium der Einwirkung des galvanischen Stromes unterliegt, dessen Anode eine Platinplatte bildet.

über Quecksiber gefüllt. Der Inhalt des Gasometers läßt sich dann leicht durch Unterbindung der beiden Kautschukröhren p und v über den eingelegten Glasstäbchen absperren, nachdem man kurz zuvor die Gasentwicklung durch Unterbrechung des galvanischen Stromes sistirt hat, und zur weiteren Benutzung aufbewahren.

Zur Bestimmung der relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge des Gasgemisches diente eine an beiden Enden offene und wie bei der organischen Analyse mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd gefüllte Glasröhre, welche auf der einen Seite mit einem gewogenen Chlorcalcium- und Kaliapparat verbunden war, anderseits durch eine eingesetzte, mit ihrem andern Ende in das Kautschukrohr v des Gasometers mündende Glasröhre mit letzterem in Communication stand, wenn das Kautschukventil geöffnet war. Sobald das Kupferoxyd seiner ganzen Länge nach roth glühte, wurde die Schnur gelöst und dann durch gelinden Druck auf die Glocke des Gasometers das Gas im langsamen Strome durch den Verbrennungsapparat geleitet, bis eine hinreichende Menge Kohlensäure und Wasser gebildet war, worauf das Kautschukventil auf's Neue verschlossen wurde. Nachdem alsdann die Kalilauge in die vordere Kugel des Kaliapparates zurückgestiegen war, wurde die hintere, zum Gasometer führende Glasröhre durchschnitten, um noch die im Apparate befindliche Kohlensäure und Wasserdämpfe aufzusaugen.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs betrug bei einem solchen Versuch 0,2635 Grm. und die des Kaliapparates 0,247 Grm. Diese Zahlen entsprechen dem Verhältniß von 1 Aeq. Kohlenstoff zu 2,60 Aeq. Wasserstoff, oder von 1 Vol. Kohlendampf zu 5,2 Vol. Wasserstoff.

Das specifische Gewicht des in einem kleinen Ballon über Quecksilber gesammelten Gasgemenges ergiebt sich aus dem folgenden Versuch zu 0,403.

Volumen des Gases in Ballon	211,3 Cbc.
Temperatur beim Verschließen	19,3° C.
Barometerstand	749,2mm
Abziehende Quecksilbersäule	15,0mm
Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 22° C. und 749,2mm Barometerstand	46,669 Grm.
Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt	46,819 „

Die weiteren Daten zur Ermittlung seiner Zusammensetzung liefert die eudiometrische Analyse, welche ausweist, dafs auch noch freier Sauerstoff in geringer Menge darin enthalten ist.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksil- bersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1 ^m Druck
Angewandtes Volum men (feucht) . .	137,3	19,3°	747,2mm	31,5mm	89,6
Nach Absorption des Sauerst. (trocken)	132,0	19,0°	740,0	35,9	86,9.

Der Sauerstoffgehalt des Gases beträgt hiernach 3 pC.; das rückständige Gas wurde darauf in ein größeres Eudiometer übergefällt und darin mit Sauerstoff verpufft. Bei diesem Versuche IIa und IIb wurden folgende Zahlen erhalten.

II a.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksil- bersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1 ^m Druck
Nach dem Ueberfüllen len (feucht) . .	200,0	18,0°	749,0mm	373,4mm	67,6
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	475,9	17,4	751,2	92,3	287,6
Nach der Verbrennung ng (feucht) . .	345,6	18,0	751,1	225,6	165,4
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	283,2	17,7	748,4	288,6	122,3
Nach Zul. von Was- serstoff (trocken)	574,5	17,8	747,5	6,0	399,0
Nach der Verbrennung ng (feucht) . .	114,2	17,4	748,9	460,2	29,4.

IIb.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksil- bersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1 ^m Druck
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	91,8	18,9°	740,2mm	476,3mm	21,26
Nach Zul. von Sauerstoff (feucht) . .	410,2	19,0	740,3	153,7	218,7
Nach der Verbrennung (feucht) .	366,2	19,0	740,4	197,1	180,43
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	341,4	18,0	744,0	222,1	167,15.

Es beträgt demnach die Menge

	des angewandten brennb. Gases	des verbrannten O	der gebildeten CO ₂
Versuch II a	67,6	97,7	43,1
Versuch II b	21,26	30,3	13,3.

Verrechnet man diese Zahlen für ein Gemenge von Wasserstoff und Methyl, so ergibt sich, daß beide Male etwas weniger Sauerstoff verbraucht ist, als bei der Verbrennung hätte verschwinden müssen. Dieser Umstand deutet auf einen Gehalt von Methyloxyd hin, welches das Methyl in ziemlich constantem Verhältnisse zu begleiten scheint. Bezeichnet man nun die Menge des angewandten brennbaren Gases mit A, den bei der Verbrennung verschwundenen Sauerstoff mit B und die erzeugte Kohlensäure mit C, ferner den Gehalt des verbrannten Gasgemenges an Wasserstoff, Methyl und Methyloxyd beziehungsweise mit x, y, z, so erhält man die Gleichungen :

$$x + y + z = A$$

$$\frac{1}{2} x + 3\frac{1}{2} y + 3 z = B$$

$$2 y + 2 z = C,$$

woraus sich für x, y und z folgende Werthe ergeben :

$$x = \frac{2 A - C}{2}$$

$$y = \frac{4 B - 2' A - 5 C}{2}$$

$$z = A + 3 C - 2 B.$$

Werden in diesen Gleichungen für A, B und C die gefundenen Zahlenwerthe substituirt, so findet man für die beiden verbrannten Gasvolumina (Versuch IIa und IIb) folgende Zusammensetzung :

	Versuch IIa	Versuch IIb
Wasserstoff	46,1	14,60
Methyl	20,0	6,10
Methyloxyd	1,5	0,56
Gesammtes Gasvolumen	67,6	21,26.

Es ergibt sich demnach aus den Versuchen I und II für das gesammte Gasgemenge folgende procentische Zusammensetzung :

	II a	IIb
Sauerstoff	3,0	3,0
Wasserstoff	66,0	66,6
Methyl	28,8	27,8
Methyloxyd	2,2	2,6
	100,0	100,0.

Das spezifische Gewicht eines so zusammengesetzten Gemenges müßte 0,4123 betragen, was der obigen gefundenen Zahl : 0,403 sehr nahe kommt. Jene Zusammensetzung findet eine fernere Bestätigung durch die bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gefundenen Werthe des relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der Gas Mischung. Es enthalten nämlich :

	Kohlendampf	Wasserstoff
28,8 Vol. Methyl	28,8 Vol.	86,4 Vol.
2,2 „ Methyloxyd	2,2 „	6,6 „
66,0 „ Wasserstoff	„ „	66,0 „
Zusammen	31,0 Vol.	159,0 Vol.

Das Verhältniß von 31,0 Vol. Kohlendampf zu 159,0 Vol. Wasserstoff, oder von 1 Vol. Kohlendampf zu 5,13 Vol. Wasserstoff stimmt aber mit dem durch die Verbrennung mit Kupferoxyd gefundenen Zahlenverhältniß (S. 281) von 1 : 5,21 sehr nahe überein.

Es ist zuvor erwähnt, daß die bei der Elektrolyse des essigsäuren Kali's entweichenden Gase eine durch Schwefelsäure absorbirbare Gasart enthalten. Abgesehen davon, daß dieselbe schon den Geruch des essigsäuren Methyloxyds im hohen Maasse besitzt, gewinnt die Vermuthung, daß unter den Zersetzungsproducten der Essigsäure auch essigsäures Methyloxyd enthalten sey, außerdem noch durch die analoge Zersetzung der Valeriansäure große Wahrscheinlichkeit.

In der Absicht, den procentischen Gehalt der sich entwickelnden Gase an diesem Körper und wo möglich seine Natur zu ermitteln, habe ich die obigen Versuche in der beschriebenen Weise mit einem solchen Gasgemenge wiederholt, welches vor dem Auffangen nicht durch Schwefelsäure geleitet war und daher den riechenden Bestandtheil noch enthielt. Es brannte, wie jenes, mit schwach leuchtender bläulicher Flamme. Eine unbestimmte Menge desselben aus dem Gasometer über glühendes Kupferoxyd geleitet, lieferte 0,249 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser, was einem Verhältnisse von 1 Vol. Kohlendampf zu 4,851 Vol. Wasserstoff entspricht.

Das specifische Gewicht dieses Gasgemenges betrug 0,4373 nach dem folgenden Versuche :

Volumen des Gases im Ballon bei 18° C. und

741,0mm Druck 211,7 Cbc.

Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 19,0° C.

und 749,0mm Barom. 42,4065 Grm.

Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt 42,550 „

Zur Ermittlung des procentischen Gehalts des Gases an freiem Sauerstoff und dem riechenden Körper bestimmte ich in einem gemessenen Volumen (Versuch III) zuerst den letzteren durch Absorption mittelst einer mit Schwefelsäure getränkten Coakkugel und darauf den Sauerstoff durch Einbringung einer Phosphorkugel. Das übrig bleibende brennbare Gas wurde als-

dann in einem gröfsern Eudiometer (Versuch IV) mit Sauerstoff verbrannt.

III.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksil- bersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1 ^m Druck
Anfängl. Volumen (feucht)	116,4	17,8°	747,2mm	21,2mm	77,67
Nach Absorpt. durch Schwefelsäure (trocken)	113,8	17,9	746,0	24,8	77,03
Nach Absorption des Sauerst. (trocken)	113,0	17,6	746,0	25,1	76,5

IV.

Nach dem Ueberfüllen (feucht)	190,6	17,8	746,0	378,2	63,1
Nach Zul. von Sauerstoff (feucht)	373,9	17,9	744,7	192,4	188,4
Nach der Verbrennung (feucht)	208,6	18,0	743,8	359,6	72,17
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	105,3	18,2	745,9	465,7	27,66
Nach Zul. von Wasserstoff (trocken)	311,5	18,0	750,6	255,7	144,63
Nach der Verbrennung (trocken)	182,6	18,1	750,6	386,5	62,35.

Nach dem letzten Versuche erfordern die angewandten 63,1 Vol. des mit Schwefelsäure und Phosphor behandelten Gases zur Verbrennung 97,64 Vol. Sauerstoff und haben damit 44,51 Vol. Kohlensäure erzeugt. Berechnet man diese Zahlen mit Hülfe der obigen Gleichungen für ein Gemenge von Wasserstoff, Methyl und Methyloxyd, so zeigt sich, dafs die 63,1 Vol. aus 40,85 Vol. Wasserstoff, 20,9 Vol. Methyl und 1,35 Vol. Methyl-oxyd bestehen. Mit Berücksichtigung der sich aus dem Versuch III ergebenden Resultate erhält man hiernach für obige

Gasmischung folgende procentische Zusammensetzung, wobei das durch Schwefelsäure absorbirbare Gas als essigsäures Methyloxyd aufgeführt ist :

Sauerstoff	0,7
Wasserstoff	63,8
Methyl	32,6
Methyloxyd	2,1
Essigsäures Methyloxyd	0,8
	<hr/>
	100,0.

Das specifische Gewicht einer solchen Mischung müßte 0,443 betragen, welche Zahl sich von der gefundenen 0,437 nicht weit entfernt. Es wiegen nämlich :

	Volum- procente	Spec. Gew.	
Sauerstoff	0,7	× 1,1092	= 0,7644
Wasserstoff	63,8	× 0,0691	= 4,4086
Methyl	32,6	× 1,0365	= 33,7899
Methyloxyd	2,1	× 1,5893	= 3,3375
Essigs. Methyloxyd	0,8	× 2,5567	= 2,0454
			<hr/>
		Zusammen	<u>44,3485</u>
			100 = 0,443.

Berechnet man die in jenem Gasgemenge enthaltenen relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffvolumina, so ergibt sich, da :

	enthalten	Kohlendampf	Wasserstoff
63,8 Vol. H		"	63,8 Vol.
32,6 " C ₂ H ₃	"	32,6 Vol.	97,8 "
2,1 " C ₂ H ₃ O	"	2,1 "	6,3 "
0,8 " C ₂ H ₃ O . Ac	"	1,2 "	2,4 "
ein Verhältniß von		35,9 Vol. zu 170,3 Vol.,	

oder von 1 Vol. Kohlendampf auf 4,74 Vol. Wasserstoff, was dem durch Verbrennung des Gases mit Kupferoxyd erhaltenen Resultate (1 Vol. Kohlendampf auf 4,85 Vol. Wasserstoff) ziemlich nahe kommt.

Jene procentische Zusammensetzung erhält eine weitere

Bestätigung durch die eudiometrische Verbrennung des nämlichen Gasgemenges, woraus der riechende Bestandtheil nicht entfernt, sondern welches zuvor nur vom Sauerstoff befreit ist.

Es wurden folgende Zahlen abgelesen :

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksil- bersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1 ^m Druck
Angewandtes Gasvo- lumen (feucht)	138,0	18,2°	750,5mm	432,6mm	39,11
Nach Zul. von Sauer- stoff (feucht) . .	360,6	18,3	750,2	206,4	178,5
Nach der Verbren- nung (feucht) .	263,9	18,2	750,1	303,9	106,8
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	213,9	18,2	748,4	354,0	78,9.

Zur Verbrennung von 39,1 Vol. jenes Gases sind demnach 60,5 Vol. Sauerstoff verbraucht und dabei 27,9 Vol. Kohlensäure erzeugt. Berechnet man aber die Sauerstoffmenge, welche erforderlich ist, um 63,8 Vol. Wasserstoff, 32,6 Vol. Methyl, 2,1 Vol. Methyloxyd und 0,8 Vol. essigsäures Methyloxyd zu verbrennen, und ferner die Kohlensäuremenge, welche dabei gebildet werden muß, so erhält man von den gefundenen Zahlen wenig abweichende Werthe. Es erfordern nämlich :

	Sauerstoff	Kohlensäure
63,8 Vol. Wasserstoff	z. Verbr. 31,9 Vol. u. erzeugen	„
32,6 „ Methyl	„ „ 114,1 „ „ „	65,2 Vol.
2,1 „ Methyloxyd	„ „ 6,3 „ „ „	4,2 „
0,8 „ essigs. Methyloxyd	„ „ 2,8 „ „ „	2,4 „

99,3 Vol. „ „ 155,1 Vol. „ „ 71,8 Vol.
oder 39,1 Vol. bedürfen zur Verbrennung 61,0 Vol. Sauerstoff
(gefunden 60,5 Vol.) und geben 28,2 Vol. Kohlensäure (ge-
funden 27,9 Vol.).

Den obigen Thatsachen zu Folge ist der Gehalt der durch Elektrolyse des essigsauren Kalis erhaltenen Gase an demjenigen Körper, welcher ihnen den eigenthümlichen ätherartigen Geruch verleiht, so gering, daß wenn dieser, wie jene Versuche darzulegen scheinen, aus essigsaurem Methyloxyd besteht, es unmöglich ist, ihn daraus durch Temperaturerniedrigung zu condensiren. Ein in dieser Absicht angestellter Versuch blieb auch gänzlich erfolglos. Uebrigens stimmt die beobachtete Absorption desselben durch Schwefelsäure ganz mit dem bekannten Verhalten des essigsauren Methyloxyds überein. Die Schwefelsäure, welche zur Absorption dieses Bestandtheils diente, wurde dadurch gelblich gefärbt und bräunte sich beim Erwärmen unter Entwicklung essigsaurer und schwefligsaurer Dämpfe.

Als die vorstehenden Versuche bereits beendet waren, wurde ich gewahr, daß ein Gasvolumen, welches aus $\frac{1}{3}$ Methyl und $\frac{2}{3}$ Wasserstoff besteht, das nämliche specifische Gewicht besitzt, wie eine aus $\frac{2}{3}$ Grubengas und $\frac{1}{3}$ Wasserstoff zusammengesetzte Mischung, daß beide ferner die nämliche absolute Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge enthalten, und daß sie daher nicht nur ein gleiches Volumen Sauerstoff zur Verbrennung erfordern, sondern auch gleich viel Kohlensäure erzeugen müssen. Es könnte deshalb aus jenen Beobachtungen über die bei der elektrochemischen Zerlegung der Essigsäure auftretenden, gasförmigen Producte eben so gut gefolgert werden, daß sie Wasserstoff und Grubengas enthalten.

Um jeden Zweifel hierüber zu beseitigen, habe ich versucht, das Methyl daraus rein darzustellen. Ich bediente mich hierzu des S. 269 u. 270 beschriebenen Zersetzungsapparates, welcher gestattet, die an jedem Pole auftretenden Producte gesondert zu sammeln. Die das Platinblech als positiven Pol enthaltende innere Zelle war oben durch einen Kork verschlossen, welcher aufser dem die Leitung des Stromes vermittelnden Platindraht noch das Gasleitungsrohr enthielt, aus dem das entweichende

Gas zunächst durch zwei mit concentrirter Lauge gefüllte Kaliapparate, dann durch ein ähnliches Schwefelsäure enthaltendes Gefäß strömte, welches theils zum Trocknen, theils zur Absorption des essigsauren Methoxyds bestimmt war, um zuletzt, nachdem alle Luft verdrängt war, in dem Gasometer über Quecksilber aufzufangen zu werden. Das so gesammelte Gas war gleichwohl noch kohlenensäurehaltig, da die beiden Kaliapparate nicht hinreichten, alle Kohlensäure zu absorbiren, welche begreiflicher Weise aus der gesonderten Zelle sich in viel reichlicherem Maasse entwickeln muß, als bei der früheren Anordnung, weil das gleichzeitige Freiwerden der Essigsäure am positiven Pole die Bildung eines kohlen-sauren Salzes verhindert.

Die eudiometrische Analyse dieses Gemenges, welches, wie ein besonderer Versuch auswies, frei von Sauerstoff war, gab folgendes Resultat :

VI.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1 ^m Druck
Anfängl. Volumen (feucht)	121,9	17,3°	738,6mm	18,2mm	80,9
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	90,9	17,2	744,8	44,9	59,86

VII.

Nach dem Ueberfüllen (feucht)	114,1	17,5°	744,9mm	457,4mm	29,23
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	452,0	17,5	745,2	115,7	261,1
Nach der Verbrennung (feucht)	374,0	17,6	745,2	192,5	188,9
Nach Absorpt. der Koh- lensäure (trock.) .	293,5	17,1	746,0	273,6	130,5

Demnach besteht das Gasgemenge aus 26,0 pC. Kohlen-säure und 74,0 pC. eines brennbaren Gases, von dem nach Versuch VII 29,23 Vol. 101,37 Vol. Sauerstoff erfordern und

damit 58,4 Vol. Kohlensäure liefern, welche letztere Zahlen fast genau dem Verhältnifs von $1 : 3\frac{1}{2} : 2$ entsprechen. Das am positiven Pole neben Kohlensäure auftretende Gas ist also wirklich Methylgas; es enthält keine Spur von Grubengas, welches nur das Doppelte seines Volumens an Sauerstoff braucht und nur ein dem seinigen gleiches Vol. Kohlensäure erzeugt. Die gefundenen Zahlenresultate kommen folgender procentischer Zusammensetzung am nächsten :

Kohlensäure	26,0
Methyl	69,3
Methyloxyd	4,7
	100,0.

Das specifische Gewicht dieser Mischung würde 1,188 betragen, womit die durch den nachfolgenden Versuch gefundene Zahl 1,172 gut übereinstimmt :

Volumen des Gases im Ballon bei 17,3° C.	
und 717,6mm Druck	212 Cbc.
Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 17,2°	
und 738,6mm Barometerstand	53,826 Grm.
Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt	53,796 Grm.

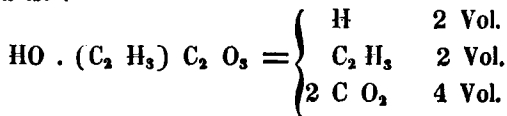
Das nach Absorption der Kohlensäure (Versuch VI) zurückbleibende Gas, Methyl mit ein wenig Methyloxyd gemengt, besitzt folgende Eigenschaften. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich im Wasser und verbrennt mit bläulicher schwach leuchtender Flamme. Alkohol löst davon ohngefähr sein gleiches Volumen auf und verschluckt es ohne Rückstand; es wird aber weder von wasserfreier Schwefelsäure, noch von Antimonsuperchlorid absorbirt. Es stimmt daher so völlig mit dem aus dem Cyanäthyl *) durch Zersetzung mit Kalium erhaltenen Methyl überein, dafs wenn man von der geringen Menge Methyloxyd absieht, welches jenem beigemischt ist, die Identität beider wohl nicht in Zweifel

*) Ann. d. Chem. Bd. LXV, S. 269 ff.

gezogen werden kann. Was die frühere Angabe betrifft, das Cyanmethyl besitze einen schwach ätherartigen Geruch, so dürfte anzunehmen seyn, daß derselbe von einer Spur von beigemengtem Cyanäthyl Dampf herrührt, und daß es im reinen Zustande gleich dem Methoxyd und Methylchlorür völlig geruchlos ist. Das Methyl unterscheidet sich von dem Grubengase, mit dem es sonst große Aehnlichkeit besitzt, sehr bestimmt durch seine Auflöslichkeit in Alkohol, so wie auch durch sein Verhalten gegen Chlor im Uebermaafs, wodurch das Methyl im Kohlensquichlorid, Grubengas in Kohlensuperchlorid verwandelt wird.

Schließlich verdient bemerkt zu werden, daß die bei Anwendung zweier Zersetzungszellen am negativen Pole auftretenden gasförmigen Producte kein kohlenstoffhaltiges Gas enthalten, sondern nur aus Wasserstoff bestehen.

Den mitgetheilten Beobachtungen zu Folge erleidet die Essigsäure im Kreise des galvanischen Stromes durch den Sauerstoff eine Oxydation in dem Sinne, daß sie dabei in Kohlensäure und Methyl verwandelt wird, welche beide am positiven Pole erscheinen, während am negativen Pole nur Wasserstoff auftritt, und daß dabei außerdem noch ein kleiner Theil des Methyls in Methoxyd übergeht. Wenn man die geringe Menge des letzteren unberücksichtigt läßt, so müßte dieser Vorstellung gemäß 1 Aeq. Essigsäure 2 Vol. Wasserstoff, 2 Vol. Methylgas und 4 Vol. Kohlensäure geben, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist :



Es müßten demnach die aus einer gemeinsamen Zersetzungszelle sich entwickelnden gasförmigen Producte des essigsäuren Kali's gleiche Volumina Wasserstoff und Methyl enthalten. Da indess, wie sich aus den Versuchen II, IV und V ergibt,

nahezu die doppelte Menge Wasserstoff entbunden wird, ohne dafs ein entsprechendes Volumen Sauerstoff zum Vorschein kommt, so darf man hieraus schliessen, dafs nebenbei noch eine Wasserzersetzung stattfindet und dafs der dadurch entbundene Sauerstoff (dessen Menge weit beträchtlicher seyn mufs, als der geringe Antheil Methyloxyd zu seiner Bildung erfordert), sich der Elemente eines Theils des gleichzeitig frei werdenden Methyls bemächtigt und diese zu Wasser und Kohlensäure oxydirt. Daraus würde aber folgen, dafs auch die Menge der erzeugten Kohlensäure in Verhältnifs zu dem Methyl viel gröfser seyn mufs, als die obige Formel voraussetzt. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, habe ich das in einer gesonderten Zersetzungszelle wie oben am positiven Pole entwickelte Gemenge von Methyl und Kohlensäure untersucht, welches zur Entfernung der möglicher Weise mit fortgerissenen essigsäuren Dämpfe blofs durch einen mit Wasser gefüllten Kaliapparat gestrichen war.

VIII.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilber- säule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1 ^m Druck
Angewandtes Volumen (feucht)	110,2	17,0°	764,0mm	25,3mm	73,27
Nach Absorpt. d. Koh- lensäure (trocken) .	35,3	15,8	753,3	99,0	21,96.

Das untersuchte Gemenge enthält demnach auf 21,96 Vol. Methyl 51,31 Vol. Kohlensäure, oder auf 1 Vol. des ersteren $2\frac{1}{2}$ Vol. der letzteren (statt 2 Volumina, wie die obige Formel verlangt). Diese Beobachtung dürfte genügen, um darzuthun, dafs mit der Elektrolyse der Essigsäure auch in einer sehr concentrirten Auflösung von essigsäurem Kali gleichzeitig noch eine Wasserzersetzung verbunden ist, welche vielleicht durch Schwächung des Stromes vermindert oder gar vermieden werden kann.

Möge es mir an diesem Orte gestattet seyn, den Herren Professoren Playfair und Bunsen, welche mir während meines Aufenthaltes in London und Marburg die Benutzung ihrer chemischen Laboratorien zur Ausführung der obigen Versuche freundschaftlichst gestatteten, hierfür meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ueber einige Verbindungen aus der Chinonreihe;
von *F. Wöhler*.

Ueber die relative Aequivalentzusammensetzung des Chinons kann kein Zweifel mehr obwalten. Im Bd. LXV, S. 349 dieser Annalen ist angegeben, daß die ursprünglich von Woskresensky gefundene Zusammensetzung die richtige ist. Es war aber noch zweifelhaft, ob das Atomgewicht $C^{24} H^8 O^8$ oder das nur halb so große $C^{12} H^4 O^4$ das richtige sey. Ich glaubte früher dem ersteren den Vorzug geben zu müssen, weil nur mit diesem die Zusammensetzung der von mir dargestellten Schwefelverbindungen übereinstimmend zu seyn schien *). Aber durch die folgende schöne Arbeit über die chlorhaltigen Verwandlungsproducte der Chinasäure hat nun Hr. Dr. Städeler gezeigt, daß die Zusammensetzung aller zu der einfachen Formel $C^{12} H^4 O^4$ paßt. Diefs gab uns Veranlassung auch jene Schwefelverbindungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Dadurch ist die Zusammensetzung dieser Körper berichtigt und auch durch sie die Formel $C^{12} H^4 O^4$ für das Chinon als die wahrscheinlichere bestätigt worden. Diese Untersuchung

*) Diese Ann. LI, S. 145.

Fig. 1.

