124 Klobukow: Ueber die Zersetzung des

wasserhellen, säulenförmigen Krystallen erhalten, die zu ihrer vollständigen Reinigung nach mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt wurden. — Der Schmelzpunkt des Sulfosäurechlorides liegt bei 102°.

Bei der Chlorbestimmung ergaben sich 13,64 % Chlor, berechnet wurden 13,32 %.

Das o-p-Dinitrobenzolsulfosäureamid,

erhält man auf dem gewöhnlichen Wege der Darstellung dieser Verbindung dadurch, dass man in die ätherische Lösung des Chlorides trockenes Ammoniakgas einleitet. Vom Salmiak abfiltrirt, krystallisirt aus dem Aether ein Theil des Säureamides in langen farblosen, seideglänzenden Nadeln. Ein anderer Theil dieser Substanz liess sich aus dem Salmiak mit absoluten Alkohol ausziehen, der mehr davon zu lösen vermag als Aether. Der Schmelzpunkt des Sulfosäureamides liegt bei 154°. Auf Zusatz von Kalilauge tritt rasch Gelbfärbung des Amides ein, indem sich unter Ammoniakentwicklung Dinitrophenolkalium und schwefligsaures Kalium bildet.

Freiburg i. B., im Juni 1886.

Ueber die Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Inductionsfunkenstrom;

von

Nic. von Klobukow.

(Mittheilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium des Hrn. Prof. W. v. Miller an der kgl. technischen Hochschule zu München).

Unsere Kenntnisse über die Zersetzung des Aethyläthers, resp. seiner Dämpfe durch die thermische Energie sind sehr vollständig.

So fanden J. Reiset und E. Millon¹⁾, dass beim

¹⁾ Ann. Chim. [3] 8, 290. Siehe auch Gmelin, Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl. 1, p. 531.

Aethylätherdampfes durch d. Inductionsfunkenstrom 125

Durchleiten von Aetherdämpfen durch glühende Röhren sich als gasförmige Zersetzungsprodukte: Aethylen, Aldehyd, Wasserstoff und Wasser bilden; dass ferner beim Durchleiten von Aetherdämpfen durch leere, auf 300° — 350° erhitzte Röhren keine Zersetzung statt findet.

Liebig¹⁾ zeigte, dass beim Durchleiten von Aetherdämpfen durch glühende, mit Glasstücken gefüllte Röhren ausser den von Reiset und Millon beobachteten Zersetzungsprodukten Methan und eine Spur von Kohlenstoffabscheidung nachzuweisen sind.

H. Jahn²⁾ fand, dass beim Durchleiten von Aetherdämpfen über Zinkstaub durch auf 300° — 350° erhitzte Röhren eine Zersetzung unter Bildung von Aethylen und Wasserstoff neben geringen Mengen von Methan und Kohlenoxyd stattfindet.

Spärlich sind dagegen die Angaben, welche wir über die Einwirkung des Inductionsfunken auf Aetherdämpfe fanden.

Ausser einer Notiz über die Perkin'sche Synthese der Cyanwasserstoffsäure³⁾ durch Einwirkung des Inductionsfunkenstromes auf ein Gemisch von Aetherdämpfen und Ammoniakgas, die aber keine diesbezügliche brauchbare Angaben lieferte, findet sich nichts, denn P. Truchot⁴⁾ liess den Inductionsfunkenstrom, wie schon der Titel seiner Abhandlung zeigt, nicht auf Dämpfe, sondern auf flüssige organische Verbindungen einwirken. Seine Resultate sind kurz gesagt, dass die sauerstofffreien Verbindungen in allen Fällen als gasförmige Zersetzungsprodukte: Wasserstoff, Methan, Aethan, Aethylen, Acetylen; die sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie unter anderen der Aethyläther, ausserdem noch Kohlenoxyd, nie aber eine Kohlenstoffabscheidung

¹⁾ Ann. Chem. 14, 134. Siehe auch Gmelin, Handb. (4. Aufl.) 1, p. 532.

²⁾ Ber. 13, 270. Wien. Mon. 1, 675.

³⁾ Ber. 3, 149.

⁴⁾ P. Truchot: „Ueber die Zersetzung flüssiger organischer Verbindungen durch den elektrischen Funken.“ Compt. rend. 84, 714; Centr. 1877, S. 354; Ber. 10, 900.

(wie das bei den erstgenannten Verbindungen stets der Fall ist) zeigen.

Es schien mir unter solchen Verhältnissen eine Lücke zu bestehen, welche das Studium der Einwirkung des Inductionsfunkenstromes bei verschiedenen Temperaturen auf Aetherdämpfe (sowie überhaupt auf Dämpfe anderer organischen Verbindungen) verlangte und die Resultate, welche ich bei den deshalb unternommenen Versuchen erhalten habe, schien mir interessant genug, um sie in Kürze hier mitzutheilen.

I. Setzt man Aetherdämpfe bei gewöhnlicher Temperatur (resp. bei einer dem Siedepunkt des Aethers nahe liegenden Temperatur) der Wirkung des Inductionsfunkenstromes aus, indem man sie durch eine leere Röhre durchströmen lässt, in welcher die Entladungen zwischen zwei Stiften stattfinden, so sind äussere Merkmale einer vor sich gehenden Zersetzung kaum bemerkbar und selbst nach längerer Zeit treten nur geringe Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte auf, von Kohlenstoffabscheidung ist keine Spur zu bemerken. Der Inductionsfunke zeichnet sich in der Aetherdampfathmosphäre durch ausserordentlichen Glanz und durch seine schöne grellviolette Farbe aus.

II. Modificirt man die unter I angeführten Versuchsbedingungen in der Weise, dass man die Röhre, in welcher der Aetherdampf der Wirkung des Inductionsfunken ausgesetzt wird¹⁾, auf eine Temperatur von 250°—300° erhitzt und nun den Inductionsfunkenstrom wirken lässt, so tritt geradezu momentane Zersetzung unter starker Kohlenstoffabscheidung und lebhafter stossweisen Gasentwicklung statt; die sich bildenden gasförmigen Zersetzungsprodukte bestehen der Hauptsache nach aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Acetylen und Methan (resp. der Homologen der drei letztgenannten Verbindungen). Ausserdem bilden sich brenzliche Stoffe unbekannter Natur.

Wasser, Kohlendioxyd und aldehydartige Substanzen konnten bei keinem der Versuche nachgewiesen werden.

¹⁾ In Zukunft als „Funkenröhre“ bezeichnet.

Die äusseren, bei der Zersetzung zu beobachtenden Erscheinungen sind ausser der rasch vor sich gehenden Kohlenstoffabscheidung (an den Spitzen und den in der Nähe derselben sich befindlichen Theilen der „Funkenröhre“) eine Veränderung im Aussehen des Inductionsfunken, welcher mit grünlicher Farbe und schwachem Glanz überspringt, sowie leuchtende Punkte an den Spitzen und zeitweise im überspringenden Funken, von glühenden Kohlenstofftheilchen herrührend, zu nennen.

Die

Ausführung der Versuche

ist eine sehr einfache.

Aus einem Entwicklungskolben gelangen die Aetherdämpfe in die „Funkenröhre“, von da in eine gekühlte Vorlage, wo die nicht zersetzten Dämpfe sich condensiren können, und welche Vorlage mit den Gas auffang-, resp. Absorptionsapparaten in Verbindung steht. Die „Funkenröhre“ besteht aus einer ziemlich langen, starkwandigen Glasröhre (ca. 40 Cm. lang und 1,0—1,5 Cm. lichter Weite), welche beiderseits mittelst Holzkorke verschlossen ist, durch welche die Dampf-Zu- und Ableitungsröhren sowie die Spitzen (stark vergoldete Kupferdrähte) hindurchgehen und also letztere leicht verstellbar sind.

Die „Funkenröhre“ ist zum Entwicklungskolben etwas geneigt und an das sie tragende Stativ isolirt aufgehängt; sie wird behufs Erhitzen in ein langes trogförmiges Sandbad eingelegt, welches dann ebenfalls isolirt aufgehängt und von unten durch eine Reihe von Flammen erhitzt wird.

Vor dem Beginn des Versuches wird die Luft aus sämtlichen Theilen des Apparates durch Kohlensäure vertrieben, weil diese letztere wie gesagt unter den Zersetzungsprodukten nicht auftritt und aus dem erhaltenen Gasgemenge leicht wieder entfernt werden kann.

Der von mir angewandte Aethyläther war rein. Die Bestimmung der gasförmigen Zersetzungsprodukte geschah nach den üblichen Methoden der Gasanalyse. Zur Erzeugung des Inductionsfunkenstromes diente mir eine grosse Ruhmkorff'sche Spirale; der inducirende Strom wurde von einer

Batterie, aus vier Bunsen'schen Elementen bestehend, geliefert; die Spannung des inducirten Stromes war ausreichend, um das Ueberspringen der Funken bei einem Spitzenabstand von 10—12 Cm. zu ermöglichen. Der Spitzenabstand in der „Funkenröhre“ betrug bei meinen Versuchen 2,5—4,0 Cm.

Die Mengenverhältnisse der auftretenden gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden wiederholt bestimmt und ergaben für einzelne Versuche annähernde, aber, wie ja auch zu erwarten war, nicht genau übereinstimmende Resultate.

Ich führe hier die Resultate zweier solcher Untersuchungen der gasförmigen Zersetzungsprodukte an, ohne daraus bestimmte Schlüsse über den wahrscheinlichen Zerfall der Aetherdämpfe ziehen zu wollen.

	Gase, feucht aufgefangen, Zahlen in Vol.-Proc.	Gasproben	
		I	II
CO	Mit salz. Kupferchlorür	11,2	9,3
C _n H _n	Mit ammoniakal. Silberlösung . .	28,7	33,5
C _n H _{2n}	Mit Brom	6,7	6,1
H	Mit Palladium absorbirt	39,3	40,8
Rest	Nach der vorher angegebenen Behandlung des Gasgemenges .	14,1	10,3
Summa		100	100

Beim Versuch II wurde der Rest nach der Absorption mit Palladium, welcher gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten konnte, auf dem Wege der Elementaranalyse durch Verbrennung mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohr untersucht, wobei das Gas mittelst conc. Schwefelsäure im Winkler'schen Schlangenapparat vollständig von Feuchtigkeit befreit war. Es zeigte sich dabei, dass ausser dem Methan, dessen Vorhandensein am wahrscheinlichsten war, noch andere Kohlenwasserstoffe mit niedrigerem Wasserstoffgehalt vorhanden waren.

So ergab sich:

Als Gewichtsverhältniss $H:C = 0,00695:0,0226$.

Also, als Atomverhältniss $H:C = 3,66:1$.

Bei einem weiteren Versuch wurden während der ganzen Dauer desselben in den Entwicklungskolben kleine Portionen (0,2—0,3 Ccm.) Luft zugeführt. Dabei blieben die Zersetzungs-

erscheinungen im wesentlichen dieselben wie bei den früheren Versuchen, jedoch konnte ich die Anwesenheit von Kohlensäure (ca. 1,5 %) constatiren; auch war die Kohlenstoffabscheidung scheinbar eine etwas geringere, und das Phänomen des Inductionsfunken gestaltete sich in einer etwas anderen Weise. Explosionen fanden bei den geringen Luftmengen, welche von mir zugeführt wurden, nie statt.

Das bei der Zersetzung unter Luftzutritt gewonnene Gasgemenge wurde von Kohlensäure befreit und gab nach der Absorption mit Brom eine Volumenverminderung von 23 %.

Eine Analyse des übrigbleibenden Gasgemisches wurde in freundlichster Weise von Hrn. E. Schilling ausgeführt; sie ergab folgende Zusammensetzung in Vol.-Proc. ausgedrückt.

O	Mit pyrogallussaurem Kali	14,6
CO	Mit salzsaurem Kupferchlorür	5,5
H	Mit Palladium absorbirt	12,6
CH ₄ ¹⁾	Nach Explosion unter Zusatz von Knallgas	6,4
N	Als Rest	60,9
Summa		100,0

Ein Uebelstand ist zu betonen, welcher bei Anwendung von zu engen „Funkenröhren“ sich in unliebsamer Weise bemerkbar macht. Hat sich nämlich an den Glaswänden einmal Kohlenstoff abgeschieden, so bietet er dem Inductionsfunken Gelegenheit einen Weg mit kleinerem Widerstand zu wählen und es springen dementsprechend von den Spitzen in die Kohlenschicht Funken über. Die Funkenröhre wird an den Stellen, wo das geschieht, alsbald zersplittert und springt oft schon während des Versuches, stets aber nach Beendigung desselben, sogar beim sorgfältigen Abkühlen im Sandbade.

An diese experimentellen Resultate anknüpfend mögen mir einige theoretische Bemerkungen erlaubt sein.

Der Umstand, dass in den meisten Fällen neben der elektrischen Energie auch Wärmeenergie auftritt, resp. dass diese beiden Energien in einander übergehen können, scheint manche Forscher zur falschen Annahme geführt zu haben,

¹⁾ Resp. die dem Sumpfgas beigemengten Kohlenwasserstoffe + CH₄.

die zersetzende Kraft des Lichtbogens und des Inductionsfunken's lediglich als Resultat der hierbei auftretenden Wärme zu betrachten.

Eine derartige Ansicht spricht z. B. P. Truchot¹⁾ deutlich genug aus, indem er glaubt, durch seine Versuche einen weiteren Beweis für die Berthelot'sche Theorie der pyrogenen Zersetzung beibringen zu können.

Ebenso glauben die Gebrüder Cowles, denen wir in neuester Zeit die epochemachende Erfindung verdanken, die Reduktion des Aluminiums, Siliciums, Mangans, Bors u. s. w. aus den Oxydverbindungen dieser Metalle mit Anwendung ihres „Elektrischen Schmelzofens“ auf trockenem Wege bewerkstelligt zu haben, dass es lediglich die hohe Temperatur ist, welche die sonst nicht erreichbare Reduction der genannten Metalle aus ihren Oxyden ermöglicht.²⁾

Auf Grund zahlreicher Erfahrungen müssen wir aber einen Unterschied in den Bewegungszuständen der Wärme und denen der Elektrizität annehmen, und sind daher beide Erscheinungen wesentlich verschiedener Natur (was sich am deutlichsten aus der Verschiedenheit der „thermischen“ und „elektrochemischen“ Aequivalente ersehen lässt).

Halten wir das fest, so erblicken wir in der ausserordentlichen Zersetzungsfähigkeit des Lichtbogens und des Inductionsfunkenstromes das Resultat der vereinigten Wirkungen der thermischen und der elektrischen Energien, welche Energien in den genannten Kraftquellen in besonders günstigen Verhältnissen neben einander auftreten.

Durch Steigerung der einen oder anderen der beiden Energien sind wir also im Stande, das zu einer gewissen Zersetzung nothwendige Verhältniss dieser Energien herzustellen. Für jede Zersetzung ist dieses Verhältniss natürlich eine constante Grösse, welche in zweiter Linie

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Näheres über das Verfahren von E. H. Cowles u. A. H. Cowles siehe Patentschriften D.R.P. Classe 40. Nr. 33,672 u. Nr. 34,730, sowie: „Lumiere electrique“ 1886. 10, 462—464.

von anderen etwa auftretenden Energiearten abhängig sein kann (Magnetismus, Wirkung des Lichtes u. s. w.), und der Zustand einer chemischen Verbindung, welche einer solchen vereinigten Kraftwirkung ausgesetzt wird, ist ohne weiteres mit dem „kritischen Zustand“ bei den Gasen zu vergleichen.

Es genügt z. B. eine kleine Steigerung der Temperatur bei der Zersetzung des Aetherdampfes durch den Inductionsfunkenstrom um eine Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung hervorzubringen, welche Zersetzung durch die im Inductionsfunken selbst vorhandene Quantitäten der thermischen und elektrischen Energie nicht bewerkstelligt werden kann u. s. w.

Zum Schluss möchte ich noch das Resultat eines Versuches über die:

Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch
den Inductionsfunkenstrom

anführen, da ich über diesen Gegenstand in der betreffenden Literatur keine Angaben finden konnte, obwohl anzunehmen wäre, dass der Versuch ausgeführt worden ist.

Das Resultat war folgendes: Schwefelkohlenstoffdampf wird schon bei gew. Temperatur (resp. bei einer dem Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs naheliegenden Temperatur) ausserordentlich leicht in seine Elemente zersetzt, also genau in der Weise, wie das bei hohen Temperaturen der Fall ist.

Der Kohlenstoff scheidet sich in der Nähe der Spitzen als schöner, fast metallisch glänzender Spiegel ab; der Schwefel scheidet sich theils neben dem Kohlenstoff als feste Masse, theils in den weiteren Theilen der Funkenröhre als weisser Staub in seiner in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification ab.

Ich beabsichtige, die Einwirkung des Inductionsfunkenstromes auf Dämpfe organischer Verbindungen weiter zu studiren.

München, den 8. Juni 1886. Elektrochemisches Laboratorium an der kgl. techn. Hochschule.