478 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden

leicht ein wenig verflüchtigen und somit einen zu starken Gewichtsverlust herbeiführen könnte.

1) 3,5385 Gr. verloren 1,557 Gr. $\ddot{C}$ = 44,00 p.C.

2) 3,2125 — — 1,413 — $\ddot{C}$ = 43,98 —

Es ergibt sich also auch aus diesen Versuchen für die Zusammensetzung der kohlensauren Kalkerde ganz nahe das Verhältniss von:

56,00 Kalkerde,
44,00 Kohlensäure.

Das richtige arithmetische Mittel, aus den Versuchen beider Reihen zusammengenommen, ist:

56,003 Kalkerde,
43,997 Kohlensäure.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, werden diese Verhältnisse kaum verändert. Eben so ist eine Reduction der gefundenen Gewichte auf den leeren Raum bei der nahen Uebereinstimmung der specifischen Gewichte des kautischen und des kohlensauren Kalkes und der verhältnissmässig geringen Mengen der angewandten Substanz ohne Einfluss auf das Resultat.

Wir haben also fast genau auf 275 Th. Kohlensäure 350 Th. Kalkerde. Das Atomgew. des Calciums ist hiernach = 250.

XCV.

Ueber die Einwirkung der glühenden Metalle auf das ölbildende Gas.

Von

R. F. MARCHAND.

Die Verbindungen, welche aus den organischen stickstofffreien Körpern durch anhaltende und wiederholte Einwirkung der Hitze abgeschieden werden und noch nicht vollständig in anorganische Vereinigungen umgewandelt sind, zeichnen sich dadurch aus, dass sie meistens nur Kohlenstoff und Wasserstoff als Elemente enthalten. Sie sind die letzten Glieder der Kette von Stoffen, die bei fortschreitenden Reactionen endlich in ihre Elemente zerfallen, ihre Entstehung nicht mehr verrathen kön-

nen und somit gänzlich dem Gebiete der anorganischen Natur zurückgegeben sind, aus welchem nur der lebende Organismus der Pflanze sie wiederum in den Kreislauf zurückführen kann, aus welchem sie gewaltsam ausgeschieden worden sind *).

Das ölbildende Gas ($\frac{4}{3}\text{CH}$), welches so mannigfachen kräftigen Reactionen seine Entstehung verdankt, bietet eins dieser letzten Glieder dar, welches nur noch durch eine einzige organische Verbindung, oder vielmehr eine Verbindung organischen Ursprunges, überschritten wird, durch das Grubengas $\frac{2}{3}\text{CH}$.

Diese letztere Verbindung erhalten wir daher auch aus dem ölbildenden Gase, wenn man dieses durch eine Röhre leitet, welche bis zum hellen Rothglühen erhitzt worden ist. Am besten gelingt der Versuch, wenn man diese Röhre, etwa von Porcellan, mit kleinen Porcellanstücken anfüllt, so dass die Berührungspunkte des Gases und des festen Körpers recht gross sind.

Ich leitete auf diese Weise ölbildendes Gas, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol bereitet und durch Waschen desselben durch concentrirte Schwefelsäure, Kalkmilch, nochmals durch Schwefelsäure und endlich Austrocknung durch trocknes kaustisches Kali gereinigt, in welchem, wie ich mich namentlich überzeugt hatte, kein Kohlenoxydgas vorhanden war, über eine stark rothglühende Fläche und das austretende Gas über glühendes Kupferoxyd. An der Glasröhre, welche dasselbe enthielt, war ein gewogener Chlorcalcium- und Kaliapparat angebracht, in welchem das gebildete Wasser und die erzeugte Kohlensäure aufgefangen wurden. Aus dem Verhältnisse beider Mengen wurde die Zusammensetzung des eintretenden Gases berechnet. Die Versuche sind folgende.

- 1) 0,520 Gr. $\ddot{\text{C}}$, 0,220 Gr. $\dot{\text{H}}$ = 0,141818 C und 0,0244 H,
- 2) 0,412 — $\ddot{\text{C}}$, 0,192 — $\dot{\text{H}}$ = 0,112363 C — 0,02133 H,
- 3) 0,310 — $\ddot{\text{C}}$, 0,161 — $\dot{\text{H}}$ = 0,0845454 C — 0,017888 H,
- 4) 0,151 — $\ddot{\text{C}}$, 0,101 — $\dot{\text{H}}$ = 0,0411818 C — 0,011222 H.

Die Zeitdauer, während welcher die verbrannten Producte aufgefangen wurden, war ungefähr 30 bis 50 Minuten, jedoch

*) Vergl. dies. Journ. XXIII. 367.

480 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden

war natürlich die einströmende Menge des Gases während der gleichen Zeit nicht gleich, so dass man nur ungefähr aus den Verhältnissen einigen Ueberblick über die Zusammensetzung gewinnen kann. Es ergibt sich aus diesen Versuchen folgendes Verhältniss:

1)	100	Kohlenstoff	waren verbunden mit	17,236	H,
2)	100	—	—	—	18,765 H,
3)	100	—	—	—	21,158 H,
4)	100	—	—	—	27,251 H.

In dem ölbildenden Gase sind auf 100 Th. Kohlenstoff 16,67 Th. Wasserstoff enthalten, eine Menge, welche bis auf $\frac{1}{2}$ p. C. mit dem in dem ersten Versuche gefundenen Verhältnisse übereinstimmt. In den folgenden Versuchen wurde durch die Glühhitze die Menge des Kohlenstoffes vermindert, es bildete sich nach und nach ein Gemenge von Sumpfgas C_1H_4 oder C_2H_8 , und ölbildendem Gase, während Kohle in den glühenden Röhren zurückblieb.

In einer zweiten Reihe von Versuchen wurden die Röhren, durch welche die Gasarten streichen mussten, mit Kupferdraht angefüllt und bis zur heftigsten Weissglühhitze erhitzt. Die nach einer Viertelstunde untersuchte Gasprobe gab beim Verbrennen auf 0,158 Gr. $\ddot{C}$ 0,126 Gr. $\ddot{H}$, oder 0,04309 C und 0,01399 H. Diess giebt auf 100 Th. C 30,771 Th. Wasserstoff. Es war also fast reines Sumpfgas, denn in diesem sind auf 100 Th. Kohlenstoff 33,33 Th. Wasserstoff enthalten. Das Gas brannte mit einer matten blauen Flamme und wurde von Chlor im Dunkeln nur zu einem sehr kleinen Theile absorbirt. Nachdem die Temperatur der Porcellanröhren längere Zeit die der starken Weissglühhitze gewesen war, fand ich, dass fast aller Kohlenstoff aus dem Gase verschwunden war und sich nur fast reines Wasserstoffgas noch entwickelte. Bei der Verbrennung erhielt ich auf:

0,008 Gr. Kohlensäure 1,202 Gr. Wasser, oder auf
0,0021818 Gr. Kohlenstoff 0,133555 Gr. Wasserstoff, oder auf
100 Th. Kohlenstoff 6121,1 Th. Wasserstoff.

Eine kleine Beimengung von Sumpfgas war noch darin geblieben, welche jedoch wahrscheinlich durch Anwendung noch höherer Temperatur hätte gleichfalls zersetzt werden können.

Das ölbildende Gas zerfällt also anfangs aus C_4H_8 in $C_2 + C_2H_8$, sodann in $C_2 + C_2 + H_8$.

Von dieser Eigenschaft, reines oder doch fast reines Wasserstoffgas auf wenig kostspieligem Wege zu erhalten, kann man namentlich Anwendung in der Aëronautik machen. Bekanntlich hat Green das gewöhnliche Leuchtgas zu diesem Zwecke angewandt, indessen, da es zu schwer ist, die Benutzung desselben nicht vortheilhaft gefunden. Das spec. Gewicht des Leuchtgases ist fast so gross wie das der atmosphärischen Luft. Beide verhalten sich nach Saussure's Versuchen, welche nahe mit der Theorie übereinstimmen, wie 0,9852:1,0000. Es würde daher dasselbe ohne Beimengung von Sumpfgas und Wasserstoffgas gar nicht anzuwenden sein; das spec. Gewicht des Sumpfgases ist 0,5589, und das des Wasserstoffes, welches immer jene beiden Gasarten im Leuchtgase begleitet, 0,0691. Das gewöhnliche, aus den Steinkohlen erhaltene Gemenge dieser Gasarten besitzt eine Dichtigkeit, welche ungefähr 2—3mal so gering als die der atmosphärischen Luft ist.

Um dieses Gas, welches man sich auf wenig kostspieligem Wege namentlich an den Orten verschaffen kann, in welchen sich Gasfabriken befinden, noch leichter und daher zur Luftschiffahrt geeigneter zu machen, braucht man dasselbe nur durch stark glühende Röhren zu leiten, welche am besten mit eisernen Drähten oder selbst Nägeln und anderen alten eisernen Gegenständen angefüllt sind. Auf diese Weise erhielt ich aus dem in Berlin angewandten Leuchtgase, welches nach einem oberflächlichen Versuche ein spec. Gew. von 0,43 besass, nach dem Durchstreichen durch eine heftig glühende Röhre, welche mit Eisendraht angefüllt war, ein Gas, welches nur noch ein spec. Gewicht von 0,212 hatte. Durch anhaltendes Glühen und namentlich längere Röhren, wie sie zu dem letzten Versuche bei der Analyse angewandt worden waren, erhielt ich ein spec. Gewicht, welches nur noch 0,172 betrug. Ich zweifle nicht, dass genaue Wägungen, namentlich mit dem zerlegten reinen ölbildenden Gase angestellt, eine Gasart nachweisen werden, welche sich in der Dichtigkeit sehr dem reinen Wasserstoffgase nähern wird.

Diese Zerlegung geht schon zum Theil in den Retorten vor sich, in welchen das Leuchtgas aus den Steinkohlen durch

482 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden

Destillation dargestellt wird. In einigen Fabriken, in welchen die Hitze der Retorten ausserordentlich gross ist, habe ich diese Erscheinung namentlich bemerkt, während sie sich nicht, oder in viel geringerem Maasse zeigt, wo die Hitze der Retorten nicht so ausserordentlich hoch ist.

Das Innere der Retorten kleidet sich mit einem mehr oder weniger dicken Ueberzuge von Kohle aus, welcher nach und nach immer dicker wird und oft eine Stärke von mehreren Zollen erreicht. Nicht allein das ölbildende Gas, sondern auch die übrigen kohlehaltigen Destillationsproducte der Steinkohle zerlegen sich durch die glühende Metallfläche auf ähnliche Weise und veranlassen die Bildung jener Kohlendecke. Die Vermeidung derselben würde für die Fabrication des Leuchtgases von grossem Nutzen sein, denn einmal wird die Leuchtkraft des dargestellten Gases durch den Absatz der Kohle wesentlich vermindert, und zweitens werden die Retorten so stark carbonisirt, dass sie stellenweise in eine schwarze pulverförmige Masse verwandelt werden, welche so geringe Cohäsion besitzt, dass man sie mit geringer Mühe zerstören kann. Diese Zerstörung geht von innen aus und rührt ohne Zweifel meistens von der Aufnahme des Kohlenstoffes her, obwohl auch der Schwefelgehalt der Steinkohle nicht ohne Einfluss sein kann.

Die Kohle selbst, welche sich im Innern der Retorten abgesetzt hat, besitzt einige merkwürdige Eigenschaften, welche die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker verdienen. Ich fand die Eigenschaften dieses Körpers durchaus verschieden, je nachdem er von der Stelle entnommen war, welche dicht an der Retorte angesessen hatte, oder die innere Höhlung der Retorte begrenzte. Jener Theil besitzt eine bedeutende specifische Schwere, welche nach dem Innern hin mehr und mehr abnimmt. Hr. Meyn aus Kiel, welcher mir bei der Ausführung dieser Untersuchung behülflich war, fand das spec. Gew. bei 18° C., von aussen nach innen fortschreitend, zu 2,356; .. 2,056; . 1,982; ... 1,821; ... 1,723. Diese letztere Zahl ist fast die geringste, welche gefunden wurde, und wenn sie niedriger war, schienen es kleine Risse zu sein, welche diesen Umstand herbeiführten. Die höchste Zahl stimmt fast genau mit der Dichtigkeit des schwersten reinen Graphits überein. Auch die spec. Wärme ist nach Regnault's Versuchen fast die, welche er bei dem natürlichen

Graphit fand *). Der natürliche Graphit besass eine spec. Wärme von 0,20187 und der Graphit aus den Gasretorten eine von 0,20360. Dabei besitzt der dichte Theil des Gasretorten-Graphits eine so beträchtliche Härte, dass er am Stahl Funken giebt und sich nur durch Schleifen mit Smirgel, mit ganz ähnlichen Schwierigkeiten wie Glas, bearbeiten lässt

Es schien mir interessant, die chemische Zusammensetzung des Graphits zu ermitteln; derselbe wurde daher in einem Plattinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, wozu eine viel höhere Temperatur angewandt werden musste als zur Verbrennung des Diamants und selbst des natürlichen und Hohofengraphits. Hr. Meyn führte einige dieser Verbrennungen aus, und wir erhielten dabei folgende Zahlen:

1) Graphit von der äussersten Seite, dicht an der Oberfläche der Retorte:

0,558 Gr. lieferten 2,015 Gr. $\ddot{C}$ und hinterliessen 0,014 Eisenoxyd, oder enthielten 0,549 C und 0,0097 Fe, oder:

98,38 p.C. C und 1,72 p.C. Fe.

0,500 aus einer andern Retorte, gleichfalls dicht an der Wand anliegend, gaben 1,830 $\ddot{C}$ und hinterliessen 0,0015 Gr. Eisenoxyd, oder enthielten 0,499 C und 0,001 Fe, oder:

99,80 p.C. C und 0,20 p.C. Fe.

In beiden Fällen war keine Wasserbildung zu bemerken. Die Kohle enthielt, wie man sieht, auch das Eisen in sehr wechselnder Menge und, wie es scheint, als Kohleneisen. Dass jede Spur von Wasserstoff hier ausgeschieden war, überraschte mich, da ich in einem frühern Versuche nicht im Stande war, durch anhaltendes Glühen der Zuckerkohle dieser allen Wasserstoff zu entziehen **), doch ist es wahrscheinlich, dass hier die noch höhere und namentlich viel länger anhaltende Glühhitze die Ausscheidung des Wasserstoffes bedingt hat. Bei der Untersuchung der darauf liegenden Schichten war die Gegenwart des Wasserstoffes nicht zu verkennen.

2) Graphit aus der Mitte eines $1\frac{1}{2}$ Zoll dicken Ueberzuges.

*) Dies. Journ. XXV. 167.

**) Dies. Journ. XXIII. 179.

484 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden

0,321 Gr. gaben 1,147 Gr. Kohlensäure und 0,016 Wasser und hinterliessen 0,007 Gr. Asche.

Dieses beträgt also:

97,44	p.C. C,
0,55	— H,
2,18	— Asche
<hr/>	
100,17.	

Die Asche bestand aus Eisenoxyd und Kieselsäure. Diese rührte offenbar aus der Asche der Steinkohlen her, welche mechanisch mit fortgerissen war, während das Eisenoxyd vermuthlich als Kohleneisen in dem Graphit vorhanden und erst beim Verbrennen in Eisenoxyd umgewandelt worden war.

Die Reinheit, in welcher man sich hier sehr dichte, feste Kohlenstückchen verschaffen konnte, welche sich zu gleicher Zeit als gute Wärmeleiter erwiesen *) und keine Eigenschaften der porösen Kohle, z. B. in Bezug auf Condensationsfähigkeit der Gasarten, besaßen, veranlasste mich, das elektrische Verhalten dieses Körpers genauer zu untersuchen. Dieses fand ich namentlich ausgezeichnet in Beziehung der *Thermoelektricität*. Wurde ein Stückchen der Kohle, welches ungefähr $\frac{1}{4}$ Linie im Durchmesser hatte, mit einem gleich grossen Stückchen Wismuth in einer Berührungsfläche von $\frac{1}{4}$ Linie im Quadrat zusammengepresst und durch die Hand erwärmt, so wurde dadurch ein starker elektrischer Strom erregt, welcher die Nadel eines Nobili'schen Multiplicators in starke Schwingungen versetzte **). Gegen Antimon verhielt sich die Kohle fast eben so stark thermoelektrisch, doch wurde die Nadel, wie sich voraussehen liess, nach der entgegengesetzten Seite als bei dem Wismuth abgelenkt. Die Kohle steht also zwischen beiden Metallen. Eine Mello ni'sche Thermosäule, aus Wismuth und Graphit gefertigt, zeigte sich sehr empfindlich, weniger eine solche aus Antimon und Graphit combinirt. Gegen Nickel, Neusilber, Zink, Kupfer, Eisen erwies sich der Graphit

*) Vgl. Berzelius's Anwendung des Löthrohres. 2. Aufl. S. 25. Berzelius fand eine ähnliche Kohle wie die hier beschriebene zuweilen in den Hohöfen unverzehrt bis in die Form herabkommen.

**) Die Messungen über die Stärke des Stromes auf einer Sinusboussole werde ich in einer spätern Abhandlung mittheilen.

gleichfalls wirksam, doch in absteigender Ordnung. Die thermoelektrische Kraft stieg nicht, als der Graphit mit kochendem Königswasser ausgezogen worden war.

Ausser dieser auffallend starken thermoelektrischen Eigenschaft zeigt dieser Graphit auch eine besondere Kraft in der Bunse'n'sche Kohlenzinkkette, bei welcher er jedoch nicht mit Vorthail vor dem gewöhnlichen Coaks - Steinkohlenpulver angewandt werden kann, da seine Bearbeitung sehr schwierig und kostspielig ist.

Die Bildung dieser Kohle in den Gasretorten findet namentlich dort statt, wo die Temperatur der Retorten eine unverhältnissmässig hohe ist. Die Retorten leiden dadurch natürlich ausserordentlich, und ausserdem wird die Güte des Productes beeinträchtigt. Die hohe Temperatur hat ausserdem noch einige Nachtheile. Besonders wird dadurch der Angriff der Retorten durch die Steinkohlen während der Vercoakung vermehrt, was jedoch in einigen Anstalten durch das Einlegen der Steinkohlen in Drahtkörbe, in welchen dann die ausgeglühten Coaks herausgezogen werden, vermieden wird. Die Anwendung dieser Körbe hat noch den Vorthail, dass die Operation des Entleerens und Füllens der Retorten schneller geschehen kann und auf diese Weise ein nicht ganz unbeträchtlicher Verlust an Gas vermieden wird. Die niedrigere Temperatur der Retorten hat jedoch einen andern Nachtheil. Der gebildete Theer nämlich condensirt sich namentlich oben an den etwas kühleren Theilen der Retorte, tropft von dort herab und bildet jetzt eine sogenannte Glanzkohle, welche die Coaks bedeckt, zusammenkittet, die Retorten sehr angreift und selbst sehr verstopft. Um diesen Uebelstand zu umgehen, wird in einigen Fabriken, z. B. den von Leipzig und Dresden, in die Retorten eine Art von eisernem Bock gesetzt, dessen höchster Theil nach vorn gerichtet ist. Auf diesen fällt der Theer herab, fliesst nach hinten, verkohlt da ziemlich langsam und liefert, ohne beträchtlichen Kohlenabsatz, selbst noch eine Menge Leuchtgas. Die Bildung dieses Theers bedingt die Erzeugung eines ganz eigenthümlichen Graphits, welcher nicht, wie der oben beschriebene, aus leicht erkennbaren horizontalen Schichten besteht, sondern durch das wiederholte Auftropfen auf eine Stelle concentrische Schichten zeigt, so dass die Kohle beim Durchschla-

486 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden

gen ganz wie eine Holzkohle erscheint und wie diese Jahrringen ähnliche Streifen erkennen lässt.

Diese Kohlemassen, welche die Gasfabriken so häufig zeigen, finden wir bei jeder Verkohlungs, welche in Cylindern vorgenommen worden, und die Holzverkohlungs, die Behufs der Schiesspulver-Fabrication ausgeführt wird, zeigt gleichfalls diese Erscheinung. In der Pulverfabrik zu Spandau, der besten, welche ich kenne, findet dieser Uebelstand in sehr geringem Maasse statt. Es ist diess die sogenannte Glanzkohle, welche sich bildet, indem der Theer an den Wänden der Retorte auf das heisse, halb oder ganz verkohlte Holz tropft, die Poren desselben durchdringt, nun selbst verkohlt und den Stücken eine glänzende, gleichsam lackirte Oberfläche giebt; die Bildung dieser Glanzkohle beträgt in oben erwähneter Fabrik noch bei weitem kein halbes Procent; andere Pulverfabricanten habe ich klagen hören, dass sie zuweilen bis zu 5 p.C. stiege. Die Kohle ist nicht porös, hart und schwer verbrennlich, wird daher in der preussischen Artillerie sorgfältig ausgemärzt. Bei der Bereitung der Coaks finden sich zuweilen, ausser den genannten Graphitbildungen, noch andere Massen, welche den von Deegen beschriebenen Holzkohlenfasern sehr ähnlich sind. Es sind schwarze, sehr feine haarähnliche Fäden, welche an einzelnen Stellen der Coaks in grosser Menge sich ausbreiten. Man könnte sie im ersten Augenblicke für haarförmig krystallisirte Kohle, wie z. B. gediegenes Silber, halten, aber bald überzeugt man sich, dass sie aus der Asche der Coaks entstanden sind, welche sich hier im geschmolzenen Zustande ausgeschieden hat. Sie haben die grösste Aehnlichkeit mit den bei der Holzkohle auftretenden Fäden, welche Deegen als aus den Gefässen des Holzes entstanden erklärt, eine Deutung, die bei den Coaks schwerlich zulässig sein dürfte.

Die Zersetzung, welche die Kohlenwasserstoffarten durch glühende Oberflächen erleiden, beschränkt sich auf Kohleabscheidung, wenn die Fläche durch eine Substanz gebildet wird, welche nicht im Stande ist, sich mit der Kohle chemisch zu vereinigen; daher findet bei Glas und Porcellan keine andere Reaction statt. Anders ist es bei den Metallen, und namentlich denen, welche eine Neigung besitzen, sich mit Kohle zu vereinigen. Das Eisen gehört namentlich dazu, und ich habe schon

angeführt, dass dasselbe sich in den Gasretorten fast völlig in pulveriges Kohleneisen umwandelt. An einigen Stellen fand ich die Retorten in zwei und mehrere Blätter getheilt, welche horizontal auf einander lagen. Beim Aufbrechen der dadurch gebildeten kleinen Höhlungen fand ich, dass auf der untern Seite sich kleine krystallähnliche Warzen mit spiegelnden, aber unebenen Flächen angesetzt hatten, welche aus Kohleneisen bestanden, und zwar auf 86 Th. Eisen 14 Th. Kohle enthielten. Es nähert sich dieses Verhältniss der noch nicht aufgefundenen Verbindung von 1 Fe, 1 C, jedoch ist es wahrscheinlich ein Gemenge, da es nicht möglich war, ausgebildete Krystalle aufzufinden. Graphit enthielten die Massen nicht. McIntosh hat bekanntlich die Eigenschaft des ölbildenden Gases, durch Eisen in Wasserstoff und Kohle zerlegt zu werden, angewandt, um aus dem weichen Eisen Stahl zu erhalten. Natürlich muss dabei jede Einmischung von Schwefel sehr sorgfältig vermieden werden.

Von den übrigen Metallen habe ich noch bei einigen die Einwirkung derselben in der Glühhitze auf das ölbildende Gas untersucht, und zwar beim Kupfer, Platin, Palladium und Nickel.

Das Kupfer zeigt schon bei geringer Glühhitze im Strome des ölbildenden Gases ein besonderes Verhalten. Der blanke Kupferdraht von $1\frac{1}{2}$ Mm. Dicke wurde blind und überzog sich mit einer sehr dünnen Schicht einer schwärzlichen Substanz, welche zwar durch Reiben zu entfernen, jedoch mit selbst sehr genauen Instrumenten nicht zu messen war. Diess war um so erklärlicher, da das Gewicht von 25,628 Gr. dabei nur auf 25,630 Gr. gestiegen war. Dennoch zeigte das Kupfer eine sehr wesentliche Veränderung in der Aggregation. Die rothe Farbe des Kupfers war verschwunden und in eine röthlich-weiße umgewandelt, der Bruch war körnig, fast krystallinisch zu nennen, und besonders war das Metall so spröde und leicht zerbrechlich, dass man den Draht mit Vorsicht aus der Röhre herausnehmen musste, um ihn dabei nicht gänzlich zu zertrümmern. Die zerbrochenen Stückchen liessen sich in der Hand leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, genug, die Cohäsion des Metalles war fast aufgehoben. Die chemische Veränderung konnte nur höchst unbedeutend sein nach der geringen Ge-

488 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden

wichtszunahme, desto grösser war die mechanische. Auffallend ist, dass eine blosse Glühhitze diess auf kaum eine irgend ähnliche Weise hervorzubringen im Stande ist. Das Gas war übrigens rein von Schwefel. Bei Kupferdrähten, welche 2, 3 und 5 Mm. dick waren, traten dieselben Veränderungen, wiewohl erst nach längerem Glühen, ein, aber auch mit sehr unbedeutender Gewichtszunahme.

Dieser Versuch wurde nun in der Weise modificirt, dass anstatt des Kupferdrahtes ein pulverförmiges, durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhaltenes metallisches Kupfer angewandt wurde. Dieses war nach einiger Zeit oberflächlich mit einer schwarzen Decke überkleidet, welche an der Seite, von welcher der Gasstrom herkam, eine mehrere Linien betragende Dicke erreicht hatte, während an der entgegengesetzten Seite dieselbe nur sehr gering war.

Als sie von dem zusammengesinterten Metalle mit einem Pinsel sorgfältig entfernt war, erschien dieses noch sehr glänzend an den Stellen, welche vorher mit dem Polirstahl zusammengedrückt waren, doch zeigten sich einige grössere Körner so spröde, dass sie in einem Achatmörser sich mit Leichtigkeit pulverisiren liessen.

Das schwarze, sehr leichte und lockere Pulver hatte ganz das Ansehen von reiner ausgeschiedener Kohle, hinterliess jedoch beim Verbrennen stets eine Quantität von Kupferoxyd, dessen Menge sehr nach der Höhe oder Tiefe wechselte, aus welcher die Substanz entnommen war. Je näher dem Kupfer, desto mehr Kupferoxyd war darin enthalten. Ich fand bei einem Versuche in der obersten, von dem Kupfer entferntesten Schicht, dass 100 Th. der Substanz 5 Th. Kupferoxyd hinterliessen, also 4 p. C. metallisches Kupfer enthielten. In einem andern Versuche hinterliessen 100 Theile der obersten Schicht nur 3 Th. Kupferoxyd; sie enthielten also nur 2,4 p. C. metallisches Kupfer. Dagegen fand ich in 100 Theilen des unmittelbar auf dem Metalle abgesetzten schwarzen Pulvers in dem ersten Falle 15 Th. Kupferoxyd oder 12 Th. metallisches Kupfer, und im zweiten 12,5 Th. Kupferoxyd oder 10 Th. metallisches Kupfer. Ich suchte durch anhaltendes Glühen eine constante chemische Verbindung hervorzubringen, jedoch gelang diess nicht. Stets fand ich zwischen dem Kohlenkupfer eine

grosse Menge von wahrscheinlich mechanisch eingemengter überschüssiger Kohle, welche sich überdiess nur schwierig als solche, selbst durch mikroskopische Betrachtung erkennen liess.

Dass hier das Kupfer sich entfernt von dem Metalle mit der Kohle verbunden hat, zeigt eine der Cementation gerade entgegengesetzte Erscheinung. Offenbar nimmt die zuerst niedergeschlagene Kohle Kupfer auf, darüber schlägt sich von Neuem Kohle nieder, diese entzieht dem darunter liegenden Kohlenkupfer dieses Metall, während dafür die darunter liegende Schicht sich mit dem Metall von Neuem verbindet, und so fort, bis selbst die mehrere Linien entfernte Kohlschicht Metall zugeführt bekommen hat. Eine ganz ähnliche Erscheinung finden wir bei den meisten anderen Metallen. So auch bei dem Eisen. Eisenblech, welches z. B. zu tief in die Spiritusflamme hineinreicht, so dass sich Russ an demselben ausscheidet, bildet in diesem Russ Kohleneisen, welches, wenn der Luftzutritt ungehindert ist, sehr bald verbrennt und baumförmige Vegetationen von Eisenoxyd hinterlässt. Auch hier geht eine solche umgekehrte Cementation vor sich.

Die Bildung des Kohlenkupfers, dessen Existenz von einigen Chemikern bezweifelt wird, und gerade seine Bildung auf diesem Wege durch metallisches Kupfer und ölbildendes Gas hat einiges Interesse für die analytische Chemie, nämlich die Analyse organischer Verbindungen durch Kupferoxyd. Hierbei ist es in der That möglich, wie auch Dumas annimmt, dass, wenn ein Theil des Kupferoxyds in metallisches Kupfer verwandelt worden ist, die durch die Erbitzung der organischen Substanz gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffe, oder wohl gar die unveränderten verflüchtigten Verbindungen auf gleiche Weise zerlegt werden wie das ölbildende Gas, und durch Bildung von Kohlenkupfer ein nicht zu reparirender Verlust an Kohlenstoff entsteht. Es ist diess ohne Zweifel eine derjenigen Fehlerquellen, welche bei der grossen Menge organischer Analysen, die mit den kohlenstoffreichsten Verbindungen ausgeführt sind, so lange Zeit gehindert haben, die früher angenommene Zusammensetzung der Kohlensäure als unrichtig zu erkennen. Natürlich wird dieser Fehler durch die Anwendung des Sauerstoffes verhindert, und es gewährt daher dieselbe eine grosse Sicherheit für die Richtigkeit der ausgeführten Analysen.

490 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden etc.

So wie das Kupfer verhalten sich auch die anderen Metalle, welche ich noch in dieser Beziehung untersucht habe, nämlich Nickel, Palladium und Platin.

Auch das Nickel bedeckt sich im gepulverten Zustande mit einer Kohlendecke, welche in der obersten Schicht zwischen 2 und 4 p.C. metallisches Nickel enthielt. Nickeldraht wurde gleichfalls spröde, schien aber für den Magnetismus empfindlicher zu werden als er vorher war; möglich, dass man dieses Mittel anwenden könnte, um die Nickelstäben geeigneter zu Magneten und Nadeln zu machen.

Dass sich das Platin, wie das Palladium, mit Kohle verbinden kann, wenn Kohlenwasserstoffgase an seiner glühenden Fläche hinstreichen, haben die Chemiker oft an den Platintiegeln erfahren, welche in die Spiritusflamme einer Lampe zu tief eingehängt sind, so dass der Luftzutritt beschränkt und Kohle unverbrannt ausgeschieden wird. Dieselbe Beobachtung kann man leicht beim Palladium machen. Es ist hier indessen nicht die *ausgeschiedene* Kohle, welche sich mit dem Platin vereinigt, sondern es ist vielmehr der unverbrannte Kohlenwasserstoff, welcher zerlegt wird, indem er mit der glühenden Metallfläche in Berührung kommt, und dessen Kohle sich im *status nascens* mit dem Metalle vereinigt. Man findet, dass manche Platingefässe besonders dazu geneigt sind, und es mag vielleicht eine gewisse Verunreinigung des Metalles nicht ohne Einfluss sein, obwohl ich auch bemerkt habe, dass die Form des Gefässes zuweilen dazu beizutragen scheint.

Es wachsen in diesen Fällen schwarze Vegetationen von Kohlenplatin aus dem Gefässe hervor, welche bei freiem Luftzutritt sehr bald zu Platinschwamm verbrennen. An den Stellen, welche einmal diese üble Erscheinung gezeigt haben, pflegt sich dieselbe oft zu wiederholen, und ich besitze einen Tiegel, welcher nur aus diesem Grunde in sehr kurzer Zeit an einer Stelle durchlöchert wurde, nachdem dieselbe durch einen Umstand ihre glatte Oberfläche verloren hatte. Zuweilen hilft es, solche raue Stellen mit dem Polirstahl wiederum zu glätten.

Ich leitete einen Strom von ölbildendem Gase durch eine stark glühende Porcellanröhre, in welcher sich ein spiralförmig gewundener Draht von Platin von $\frac{1}{4}$ Mm. Dicke befand. Derselbe bedeckte sich, ähnlich wie der starke Kupferdraht, mit

einer dünnen schwarzen Schicht, welche sich schwer abwischen liess, aus Kohlenplatin bestand und den früher blanken Draht jetzt völlig zerfressen hinterliess, als wenn derselbe in Königswasser gelegen hätte. Ein dünner Draht von $\frac{1}{15}$ Mm. Durchmesser, gleichfalls zu einer Spirale gewunden und einer starken Hitze ausgesetzt, bedeckte sich schnell mit einer dichten Koblenschicht, welche jetzt, als die Reaction einmal begonnen hatte, erstaunlich schnell wuchs und eine ganz lockere, aber wenigstens 30mal so dicke Schicht von Kohlenplatin bildete. Dieses verstopfte endlich fast die ganze Porcellanröhre, so dass der Gasstrom die Masse vorschleuderte. An der Luft verbrannte die Masse sehr leicht und hinterliess 11.5 p.C. Platin in Form eines ungemein feinen und zarten grauen Schwammes, welcher an chemischer Wirksamkeit den gewöhnlichen Platinschwamm bei weitem übertraf. Diese Zusammensetzung erhielt ich auch ungefähr, als ich statt des Drahtes Platinschwamm anwandte. Ich bemühte mich vergebens, eine Verbindung von Kohle und Platin in einfachen Procenten auf diese Weise zu erzeugen. Uebrigens hatte das Platin in beiden Fällen nur sehr wenig von seiner Geschmeidigkeit eingebüsst.

XCVI.

Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure im thierischen Organismus.

Von

O. L. ERDMANN u. R. F. MARCHAND.

Unter den Nierensecretionsproducten des Pferdes, des Rindviehes und vermuthlich aller Grasfresser befindet sich bekanntlich eine eigenthümliche Säure, welche von den früheren Chemikern allgemein für Benzoëssäure erklärt wurde. Erst durch Liebig's Untersuchung ist nachgewiesen worden, dass es eine besondere stickstoffhaltige Säure sei, welche in ihrem Verhalten zwar einige Aehnlichkeit mit der Benzoëssäure besitzt, jedoch wesentlich verschiedene Reactionen hervorbringt; es ist diess die *Hippursäure*.

Es scheint jedoch, dass nicht alle früheren Angaben, nach