

Ich bin mit der Ausführung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Prof. Schrötter beschäftigt.

XXXV.

Kleine chemische Mittheilungen.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 43. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

1) Reaction des Amylenoxydes auf Wasser und auf Amylglykol.

Würtz*) hat gezeigt, dass das Aethylenoxyd mit Wasser erhitzt in mehreren Verhältnissen mit demselben sich zu verbinden im Stande ist und bei dieser Gelegenheit die polyäthylenigen Glykole, deren erster von Lourenço**) entdeckt wurde, entstehen.

Mit dem näheren Studium des Amylenoxydes, dessen Existenz ich kürzlich nachgewiesen***) hatte, beschäftigt, unternahm ich es auch, die Einwirkung desselben auf Wasser zu studiren, um dadurch die den polyäthylenigen homologen polyamylenigen Glykole darzustellen.

Ich habe zu dem Ende Amylenoxyd mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und diese dann durch mehrere Tage in einem Wasserbade der Temperatur von 100° C. ausgesetzt, die beiden Substanzen reagirten jedoch in keiner Weise auf einander. Ich setzte hierauf das Gemenge von Amylenoxyd und Wasser einer Temperatur von

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Sér. T. LV u. d. J. LXXX, 157.

**) *Compt. rend.* 1859. XLIX, 619 u. dies. Journ. LXXIX, 212.

***) *Compt. rend.* 1860. L, 500 u. dies. Journ. LXXX, 159 u. 360.

160—170°C. im Oelbade aus, ohne jedoch ein günstigeres Resultat zu erlangen.

Da aber das Amylenoxyd mit Wasser nicht mischbar ist, während das Aethylenoxyd sich in allen Verhältnissen im Wasser auflöst, so ist es erklärlich, dass die Vereinigung dieser Substanzen schwerer erfolgen kann als die Vereinigung des Aethylenoxydes mit Wasser. Ich versuchte daher einen anderen Weg, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen.

Würtz*) hatte nachgewiesen, dass die Bildung von polyäthylenigen Glykolen auch dann erfolgt, wenn man ein Gemenge von Glykol und Aethylenoxyd durch längere Zeit der Temperatur von 100° C. im Wasserbade aussetzt. Es war demnach höchst wahrscheinlich, dass es auf diese Weise gelingen werde, die polyamylenigen Glykole darzustellen, und zwar um so mehr, als das Amylenoxyd in allen Verhältnissen mit Amylglykol mischbar ist.

Der Versuch wurde auf folgende Art ausgeführt. Ein Gemenge von mehreren Grammen Amylenoxyd und einer entsprechenden Menge reinem zwei Mal rectificirten Amylglykol wurde in zwei Röhren vertheilt und diese dann zugeschmolzen.

Die eine dieser Röhren wurde durch sechs Wochen im Oelbade auf eine Temperatur von 150° C. erwärmt, die andere hingegen durch zwei Monate der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit zeigten beide Röhren dasselbe Ansehen. In beiden hatten sich die Flüssigkeiten in zwei Schichten getrennt, die obere war dickflüssig und etwas gebräunt, die untere hingegen war wasserhell. An den Wandungen der Röhren waren kleine Mengen eines festen gelatinösen Körpers abgeschieden, und zwar war von demselben in der im Oelbade erhitzten Röhre mehr vorhanden als in jener Röhre, die einer Temperatur von 100° C. im Wasserbade ausgesetzt war. Die Flüssigkeiten wurden nach dem Aufbrechen der Röhren • herausgenommen und die beiden Schichten mittelst eines

*) *Répertoire de Chimie pure. Juin 1861.*

Trichters von einander getrennt. Die untere Schicht war nichts anderes als Wasser, welches in der im Oelbade erhitzten Röhre eine Spur, in der im Wasserbade erhitzten aber etwas mehr von Amylglyhol aufgelöst enthielt.

Die obere Schicht wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Die grösste Menge desselben ging bei 95° C. über und erwies sich als reines Amylenoxyd.

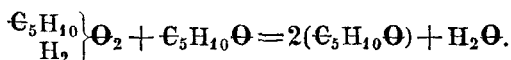
Nachdem dieser Körper abdestillirt war, stieg das Thermometer sehr rasch bis über 200° C. und unter Schwärzung des Rückstandes gingen einige Tropfen einer sehr dicken Flüssigkeit über, die geruchlos war und sich mit Wasser nicht mischen liess. Die Analyse ergab Resultate, welche nahezu mit der für die Formel des Di-

Amylenglykols $\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \Theta_3$ berechneten Zusammensetzung übereinstimmen.

Die Menge des erhaltenen Körpers war zu gering, um die Existenz dieser Verbindung mit einiger Sicherheit aussprechen zu können. Noch weniger ist es möglich, über die Zusammensetzung des oben erwähnten festen Körpers, der sich an den Wandungen des Glasrohres abgesetzt hatte, sich zu äussern. Ich überzeugte mich nur, dass er eine sehr kohlenstoffreiche Verbindung ist, und halte es für sehr wahrscheinlich, dass er dem Würtz'schen Dreifach-Aethylenglykol homolog, also dass er Drei-

fach-Amylenglykol $\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\}$ ist.

Die Hauptreaction jedoch, welche bei der Einwirkung von Amylenoxyd auf Amylglykol vor sich geht, ist jedenfalls die, dass der Amylglykol zerlegt und mithin Wasser ausgeschieden wird, wie aus folgender Gleichung ersehen werden kann:



Um zu entscheiden, ob der Amylglykol für sich erhitzt nicht schon jene Zerlegung zu erleiden fähig ist,

wurde reiner Amylglykol in einer Röhre eingeschmolzen, während zweier Monate im Oelbade einer Temperatur von nahezu 200° C. ausgesetzt, ohne dass nach dem Verlaufe dieser Zeit mit Ausnahme einer schwachen Bräunung irgend eine Zersetzung an demselben hätte wahrgenommen werden können.

2) Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf wasserfreie Essigsäure.

Ich hatte zufällig Gelegenheit zu beobachten, dass wasserfreies geschmolzenes Chlorzink mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht auf letzteres ziemlich heftig einwirkt.

Es schien mir von einigem Interesse zu sein, diese Reaction näher zu studiren, da es einerseits nicht unmöglich war, dass hierbei ein Chlorsubstitutionsproduct der Essigsäure gebildet werde, und andererseits schien es sehr wahrscheinlich zu sein, dass die Essigsäure wenigstens theilweise in eine isomere Modification umgewandelt werde.

Um über diesen Gegenstand ins Klare zu kommen, wurde die wasserfreie Essigsäure, welche durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsäures Natron erhalten war, mit etwas gepulvertem festen Chlorzink in eine Glasröhre eingeschmolzen und der Temperatur von 100° C. in einem Wasserbade ausgesetzt.

Es trat sehr bald eine dunkle Färbung der Essigsäure ein, welche sich immer mehr und mehr steigerte, und im Verlaufe von einigen Stunden sah man deutlich, dass sich ein schwarzbraun gefärbter Körper abgesetzt hatte.

Die Röhre wurde nun aus dem Wasserbade herausgenommen, aufgebrochen und der Inhalt der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Thermometer erhob sich rasch auf 100° und stieg, nachdem es unter Destillation von Wasser einige Zeit bei dieser Temperatur stationär geblieben war, auf 115° C., bei welcher Temperatur die Hauptmasse der Flüssigkeit abdestillirte, das Thermometer stieg nun wieder auf 137°

und es ging der Rest der Flüssigkeit, unverändertes Essigsäureanhydrid, bei dieser Temperatur über.

Die Flüssigkeit, welche bei 115° übergegangen war, ist nichts anderes als Essigsäurehydrat, wie die folgenden Analysen darthun, deren Resultate durch den Siedepunkt der Flüssigkeit bestätigt und durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt wurden.

I. 0,624 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. Wasser und 0,9 Grm. Kohlensäure.

II. 0,785 Grm. Substanz gaben 1,134 Grm. Kohlensäure und 0,492 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₂	40,0	39,39	39,33
H ₄	6,6	6,96	6,83
Θ ₂	53,4	—	—
	100,0		

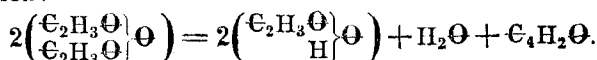
Der bei der oben beschriebenen Destillation in dem Destillationsgefäß gebliebene Rückstand wurde auf ein Filter geworfen und durch Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Chlorzink getrennt. Nach dem Trocknen erschien der am Filter gebliebene Körper als eine schwarzbraune leichte pulverförmige Masse, welche bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen, folgende Resultate ergab:

0,29 Grm. Substanz gaben 0,7355 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₄	82,72	72,2
H ₂	3,03	3,5
Θ	24,24	—
	100	

Dieser Körper gehört somit in die Reihe der von Mulder näher studirten Humuskörper und mag mit Rücksicht auf seinen Aggregationszustand wohl der Formel C₂₀H₁₀Θ₅ entsprechen.

Die Reaction des Chlorzinks auf wasserfreie Essigsäure lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:



Es muss schliesslich noch erwähnt werden, dass Essigsäurehydrat mit wasserfreiem Chlorzink in eine Röhre eingeschmolzen und durch mehrere Stunden im Wasserbade oder auch im Oelbade auf eine Temperatur von 150—160° C. erhitzt, gar nicht verändert wird.

Die hier beschriebenen Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Schrötter ausgeführt.

XXXVI.

Ueber die Natur des Leuchtens der Flamme.

Von

Dr. O. Kersten.

Die ersten und wichtigsten Aufklärungen über das Leuchten der Flamme verdanken wir H. Davy. In neuerer Zeit haben wieder mehrere Chemiker ihre Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zugewendet, und die Arbeiten von Hilgard, Landolt und Lunge haben unsere darauf bezüglichen Kenntnisse nicht unbeträchtlich erweitert. Die gewöhnliche Annahme geht dahin, dass aus den Kohlenwasserstoffen, welche die Flamme bilden, durch die Hitze und durch den von aussen eindringenden Sauerstoff der Luft, der sich vorzugsweise mit dem Wasserstoff verbinde, der Kohlenstoff abgeschieden werde und durch sein Erglühen in der Wasserstofflamme dieselbe leuchtend mache; in gleicher Weise wie eine nicht leuchtende Flamme auch durch andere feste in derselben zum Glühen gebrachte Körper, z. B. durch dünnen Platindraht, leuchtend gemacht werden kann. Durch die oben erwähnten neueren Arbeiten erfahren wir, in welcher Weise und wie schnell die atmosphärische Luft mit den Verbrennungsproducten in die Flamme eindringt und wie im Innern derselben die verschiedenen brennbaren Gase abnehmen, die Verbrennungsproducte aber zunehmen. Alles diess