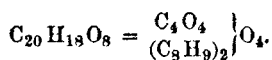


Kaltes Wasser zersetzt den Aether sehr langsam. Kochende Kalilauge spaltet ihn sofort in Oxalsäure und Butylalkohol. Durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von so viel Kali, dass nur eines der zwei Butyläquivalente ersetzt werden kann, entsteht ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, das butylätheroxalsaure Kali.

Durch wässriges Ammoniak erfolgt Zersetzung, wie bei Anwendung von Oxalsäureäther, unter Bildung von Oxamid. Eine in kleinen Portionen eingetragene alkoholische Ammoniaklösung verwandelt den Aether in Butyl-oxamethan (oxaminsauren Butyläther), welches sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen Prismen ausscheidet.

Der Zusammensetzung des oxalsauren Butyläthers entspricht die Formel:



Ueber die Ursache des Leuchtens der Flammen;

von

W. Stein.

Die Richtigkeit der alten und wohlbegründeten Annahme, dass das Licht unserer Leuchtflammen von glühenden Kohlenstoffmolekülen ausgehe, ist von Prof. Frankland bestritten worden, indem er behauptet und zu beweisen sucht, dass Kohlenwasserstoffdämpfe die Ursache des Leuchtens seien. Selbstverständlich muss die ältere Ansicht einer neueren weichen, sobald ihre Unhaltbarkeit dargethan und die Richtigkeit der letzteren bewiesen werden kann. Beides ist jedoch, wie mir scheint, noch nicht in genügender Weise geschehen. Prof. Frankland wird es daher gewiss nur erwünscht sein, wenn im Folgenden, was

für und wider die alte und neue Ansicht spricht, einer vorurtheilsfreien Prüfung unterzogen wird.

Vorausschicken muss ich hierbei, dass ich die Originalabhandlungen Frankland's nicht einzusehen Gelegenheit hatte, sondern nur Dingler's Journal, das chemische Centralblatt, den Jahresbericht für Chemie und die Ann. Chim. Phys. benutzen konnte. Nach diesen Quellen nimmt Frankland an, dass das Leuchten der Flammen von sehr dichten Kohlenwasserstoffdämpfen herühre, von denen er namentlich die des Benzins und Naphtalins nennt. Zur Begründung seiner Ansicht führt er an:

1. Dass der Russ, welcher sich an einen kalten Körper absetzt, wenn er in eine Leuchtflamme gehalten wird, nicht bloß aus Kohlenstoff bestehe, sondern auch Wasserstoff enthalte; überhaupt „wahrscheinlich weiter Nichts sei, als ein Conglomerat der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an dem kalten Körper condensiren.“

Hiergegen lässt sich nun zuerst einwenden, dass erfahrungsmässig nicht bloß alle schweren Kohlenwasserstoffe, sondern selbst Sumpfgas in höherer Temperatur bei Luftabschluss zerfallen. Da nun die Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe das Leuchten bewirken sollen, unter solchen Bedingungen sich befinden, ehe sie von dem Sauerstoff der Luft erreicht werden, so ist nicht zu bezweifeln, dass sie in dem leuchtenden Theile der Flammen eine Zerlegung in Kohlenstoff und Wasserstoff erfahren müssen. Ob der ausgeschiedene Kohlenstoff chemisch rein, oder ob er noch gemischt ist mit einem wasserstoffhaltigen Körper, hat wenig zu bedeuten, denn die Hauptfrage, um die es sich hier handelt, ist die, ob der Russ als Dampf, oder ob er im festen Zustande in der Flamme vorhanden ist. Wäre er ein Conglomerat der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an einem kalten Körper condensiren, dann müsste er, wenn man ihn bei Luftabschluss stark genug erhitzt, wieder Dampfform annehmen.

Dies thut er jedoch nicht, wie Jeder finden wird, der den Versuch anstellt.

Seine chemische Zusammensetzung ist der Ansicht Frankland's ebenso wenig günstig. Voraussichtlich wird sie veränderlich sein nach dem verschiedenen Leuchtmaterial, von welchem er abstammt, aber auch nach der Stelle, von welchem er aus der Flamme entnommen wird. Denn bekanntlich ist die Temperatur der Flammen an verschiedenen Stellen verschieden und, wie man aus Versuchen von Magnus weiss, scheidet sich aus den schweren Kohlenwasserstoffen bei weniger hohen Temperaturen neben Kohlenwasserstoff noch ein wasserstoffhaltiges theerartiges Product ab. Der Russ, von welchem ich unten die Analyse anführe, wurde aus der Gasflamme eines Schlitzbrenners auf die Weise gesammelt, dass ich den Boden eines mit Wasser gefüllten silbernen Kesselchens 2—3 Mm. tief in die Flamme einsenkte. Benzin entzog ihm Spuren eines festen gelben Körpers, der seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Alkohol, alkoholische Kalilösung und verdünnte Schwefelsäure nahmen Nichts auf.

Nachdem er sorgfältig und lange mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei 130° getrocknet war, lieferten 0,206, an Kohlensäure 0,6985; Wasser 0,0195; Asche 0,0020. Dies beträgt für:

100 Theile	aschenhaltige	aschenfreie Substanz.
Kohlenstoff	96,446	97,890
Wasserstoff	1,051	1,061
Asche	0,970	--
Sauerstoff	1,533	1,549

Den Gehalt an Sauerstoff glaube ich einem auch noch bei 130° zurückgehaltenen Wassergehalte zuschreiben zu müssen. Rechnet man dieses ab, so bestehen 100 Theile wasser- und aschenfreier Substanz aus Kohlenstoff 99,095; Wasserstoff 0,905.

Diese Analyse bestätigt demgemäss nur die auf das bekannte Verhalten der Kohlenwasserstoffe in der Hitze gegründete Voraussetzung von der chemischen Beschaffenheit des Flammenrusses.

2. „Wie könnte eine Leuchtflamme so durchsichtig sein, als sie ist, wenn sie mit festen Kohlenpartikeln angefüllt wäre?“ fragt Frankland.

Was diese Frage anlangt, so muss allerdings zugegeben werden, dass man im Stande ist, eine hinter die Flamme eines Schlitzbrenners gehaltene Schrift durch die Flamme hindurch zu lesen. Man wird jedoch leicht gewahr, dass die Flamme im untern nicht leuchtenden Theile durchsichtiger ist, als im leuchtenden Theile. Schwieriger wird das Lesen durch eine Gasflamme von grösserer Schichtdicke und unmöglich durch die Flamme einer Kerze, oder eines Petroleumflachbrenners. Ist, wie hieraus hervorgeht, die Durchsichtigkeit der Flamme eine sehr beschränkte, so kann man andererseits dieselbe Schrift auch durch Medien hindurch lesen, von denen man mit Sicherheit weiss, dass sie mit festen Theilen erfüllt sind, z. B. durch einen Streifen Opalglas, durch geöltes Papier und geölte Leinwand. Die nur relative Durchsichtigkeit der Leuchtflammen kann daher nicht als Beweis gegen das Vorhandensein von Kohlenmolekülen dienen.

3. Um die weitere Frage Frankland's „wie könnte es für photometrische Messungen gleichgiltig sein, ob man eine Flamme auf die flache oder schmale Seite einstellt, wenn es die festen Kohlenpartikeln wären, welche das Licht geben?“ zu verstehen, muss man sich an eine Beobachtung Arago's erinnern, durch welche sie veranlasst ist. Man wollte in Paris wissen, welche Stellung die Strassenflammen erhalten müssten, um zugleich mit dem Trottoirs auch die Strassen selbst am besten zu erhellen. Arago stellte photometrische Versuche an und fand, dass die schmale Seite ebenso viel Licht ausströmte als die flache (breite) Seite. Dieses Ergebniss erregte allgemeines Erstaunen, weil man voraussetzte, dass eine Flamme nur von ihrer Oberfläche Licht ausstrahle, indem das Licht der zurückliegenden Schichten von den Kohlentheilchen der Oberflächenschicht zurückgehalten oder absorbiert werde. Es ist indessen nicht schwer einzusehen, dass eine solche Annahme nur einer missver-

ständlichen Auffassung des Vorganges entspringen kann. Ein Körper kann das auf ihn fallende Licht eines andern nur schwächen oder aufhalten, wenn er selbst gar nicht oder in geringerem Grade leuchtet als dieser. Leuchten beide gleich stark, so summiren sich die Wirkungen beider. Zwei hinter einander liegende Kohlenmoleküle, von denen das eine ebenso viel Licht ausstrahlt als das andere, können sich daher unmöglich gegenseitig schwächen; ihre Schwingungen müssen sich im Gegentheil verhalten, wie zwei Wellen von gleicher Amplitude und Geschwindigkeit, die entweder unmittelbar auf einander folgen, oder so zusammentreffen, dass Berg und Thal sich verdoppeln. Die Lichtstärke einer Flamme muss demnach auf der schmalen Seite ebenso gross gefunden werden, als auf der breiten, weil in beiden Lagen die Zahl der lichtstrahlenden Kohlenmoleküle gleich gross ist. Das Licht erscheint aber dem Auge auf der schmalen Seite dichter, weil es durch eine grössere Zahl hinter einander schwingender Moleküle erzeugt ist.

4. Um darzuthun, dass seine Ansicht vom Leuchten der Dämpfe nicht ohne Beispiele sei, weist Frankland endlich auf die Lichtentwickelungen hin, welche beim Verbrennen von Arsen, Phosphor und Schwefelkohlenstoff in Sauerstoffgas bei gewöhnlichem, von Wasserstoff und von Kohlenoxyd bei höherem Drucke stattfinden, da in diesen Fällen die Mitwirkung fester Theilchen gar nicht in Frage kommen könne.

So wissenschaftlich werthvoll und interessant dies Alles an sich auch ist, so wenig wird doch damit bewiesen, dass der Vorgang in unsern Leuchtflammen ein analoger sein müsse, da die feststehende Thatsache, dass feste Körper vorzugsweise geeignet sind, lichtstrahlend zu werden, dadurch nicht alterirt wird, und bis jetzt nur ein fester Körper nachgewiesen worden ist, dem man das Leuchten dieser Flammen zuschreiben könnte. Wenn man daher alles Vorangeführte erwägt, so wird man zu keinem anderen Schlusse kommen können, als dass das Licht

unserer Leuchtflammen von glühenden Kohlenmolekülen ausgeht und daher die bisherige Ansicht noch beizubehalten ist.

Prof. Frankland's Versuche haben übrigens für die Genesis des Lichtes einen bleibenden Werth und es mag darum gestattet sein, über die Erzeugung von Licht aus Wärme noch Einiges zum Schlusse anzuführen.

Zur künstlichen Erzeugung von Licht wird erfahrungsmässig vor allen Dingen eine höhere Temperatur erfordert. Temperatur ist aber derjenige Antheil der Gesamtwärme eines Körpers, welcher auf die Umgebung wirkt, d. h. der Ueberschuss von Atombewegung, welche nicht zu innerer Arbeit verbraucht worden ist. Eine hohe Temperatur bedeutet also einen grossen Ueberschuss solcher Bewegung, und dies wiederum ist gleichbedeutend mit einer grösseren Anzahl von Schwingungen in der Zeiteinheit. In der That unterscheidet sich auch Lichtbewegung von Wärmebewegung wesentlich durch Regelmässigkeit (Rhythmen) und grössere Schnelligkeit. Die Wärmebewegung geht also voraussichtlich dann in Lichtbewegung über, wenn sie mindestens die niedrigste Schwingungszahl für Licht, d. i. die des rothen Lichtes erreicht hat. Nimmt bei weiterer Steigerung der Temperatur bis zum höchsten erreichbaren Grade die Schnelligkeit der Bewegung mehr und mehr zu, so tritt neben dem rothen zuerst gelbes Licht auf, mit dem ersteren Orange bildend. Später gesellt sich dazu blaues Licht, was jedoch in den gewöhnlichen Fällen durch das vorhandene Roth und Gelb zur Bildung von Weiss verwendet und nur in ganz aussergewöhnlich hohen Hitzegraden vorherrschend wird, wie Deville beobachtet hat. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen entsteht immer nur ein, mehr und weniger Weiss enthaltendes gelbes oder rothgelbes Licht. Je mehr Weiss es enthält, um so grösser ist selbstverständlich seine Lichteinwirkung, und da das Weiss erst bei den höchsten Temperaturen entstehen kann, so ist es klar, dass die Temperatur einer Leuchtflamme nicht bloss nebenbei von Einfluss auf ihr Leuchtvermögen ist, sondern einen Hauptfactor desselben bildet. Der zweite

Faktor ist der ausgeschiedene Kohlenstoff, von dessen Molekülen das Licht ausgestrahlt wird. Die Leuchtkraft zweier Flammen von gleicher Temperatur ist daher proportional der Anzahl ihrer Kohlenmoleküle und Leuchtkraft im Allgemeinen gleich dem Producte aus strahlenden Molekülen und Temperatur, wobei für Beleuchtungszwecke vorausgesetzt wird, dass die letztere mindestens 1000° beträgt.

Die oben angeführten Erscheinungen des Leuchtens lassen sich leicht an festen Körpern beobachten, wenn man dieselben erhitzt. An Gasen zeigen sie sich nicht, so lange diese sich ungehindert ausdehnen können. Man würde jedoch irren, wollte man dieses negative Verhalten allein dem Umstande zuschreiben, dass durch die ungehinderte Ausdehnung die Hauptmenge der zugeführten oder erzeugten Wärme in Kraft umgesetzt werde. Dem widerspricht die hohe Temperatur, welche u. A. die nichtleuchtende Knallgasflamme besitzt. Auch findet man, dass ein Platindraht, in jeder beliebigen nichtleuchtenden Flamme, selbst in der durch Stickstoff entleuchteten Flamme des Leuchtgases zum Glühen kommt; dass demnach die zur Umwandlung von Wärme in Licht erforderliche Temperatur vorhanden ist.

Darf man hieraus schliessen, dass die Atome der Gase in Lichtschwingungen versetzt werden können ohne zu leuchten, so giebt es Körper, welche das Licht leiten (die Gase), und solche, welche das Licht ausstrahlen (die festen Körper) analog, wie es Elektrizitätsleiter und idioelektrische Körper gibt.

Eine Erklärung dieser Verschiedenheit bietet sich dar, wenn das Licht eine Atombewegung ist. Seine Wirkung auf das Auge ist dann das Product aus Masse und Geschwindigkeit.

In einem gegebenen Raume befindet sich nun eine viel grössere Zahl schwingender Atome, wenn er mit fester Materie, als wenn er mit einem Gase erfüllt ist. Die Lichtwellen fester Körper müssen daher viel dichter sein, als die von Gasen und eine intensivere Wirkung auf den Sehnerv ausüben. „Lichtleiter“ unterscheiden sich also

408 Grimaux: Synthese des Oxalylharnstoffs

von „Lichtstrahlern“ durch die geringere Dichtigkeit ihrer Lichtwellen. Deshalb können sie auch, wie ich es bei einer anderen Gelegenheit ausdrückte, unter gewöhnlichen Umständen keine „optische Moleküle“ bilden. Wie mächtig aber die Verdichtung der Lichtwellen auf das Auge wirkt, das zeigt deutlich die Wirkung der Sammellinsen.

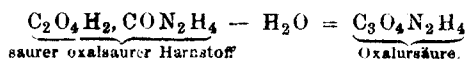
Das Minimum der Dichtigkeit, welche ein Körper besitzen muss, damit er noch fähig ist, lichtstrahlend zu werden, d. h. dem Auge selbstleuchtend oder als Lichtquelle zu erscheinen, ist zur Zeit nicht bekannt, doch sieht man, wenn die hier entwickelte Ansicht richtig ist, die Möglichkeit ein, dass auch Dämpfe und verdichtete Gase diesen Zustand annehmen können, wie es von Frankland zu beweisen versucht worden ist. Die Resultate von seinen Versuchen würden selbst zur Erkenntniss jener untersten Dichtheitsgrenze die Unterlage abgeben können, wenn es nicht mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, ja zur Zeit noch unmöglich wäre, derartige Versuche so anzustellen, dass jeder Zweifel über die Mitwirkung fester Stoffe ausgeschlossen wäre.

Synthese des Oxalylharnstoffs (Parabansäure);

von

E. Grimaux¹⁾.

Die Abkömmlinge der Harnsäure können als zusammengesetzte Harnstoffe aufgefasst werden, welche die Radicale zweibasischer Säuren enthalten. Einige stellen saure Salze des Harnstoffs dar, denen die Elemente eines Moleküls Wasser entzogen sind, so die Uraminsäuren:



Die anderen entstehen aus denselben sauren Salzen

¹⁾ Aus Compt. rend. 77, 1548.