

Sitzung vom 23. October 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident macht darauf aufmerksam, dass Hr. Prof. Carius aus Marburg der Sitzung beiwohne und dass als Gäste die HH. Dr. Gerland aus Macclesfield und Deacon aus Widnes anwesend seien.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt. Zur Wahl als auswärtige Mitglieder kommen

die Herren:

C. Grote, Dr. phil., Braunschweig.

A. Michaelis, Dr. phil., Carlsruhe.

G. Graf v. Szembek, Krakau.

R. Voerke, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld.

C. R. A. Wright, D. Sc., London.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

The Smithsonian Report for 1869 (2 vols).

Dr. R. Rieth. Volumetrie. Bonn 1871. (Geschenk des Verfassers.)

G. Hinrichs. Mehrere Schriften. (8.)

M. Stransky. Grundzüge zur Analyse der Molekular-Bewegung. (2 Hefte.)

C. Gianetti. *Determinazione degl' acidi solforoso e solfidrico nei prodotti della combustione delle ligniti piritoze.*

Mittheilungen.

238. Alex. Naumann: Ueber die Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums.

(Eingegangen am 20. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der träge Eintritt der den verschiedenen, jeweilig beständig erhaltenen Temperaturen zugehörigen Dissociationsspannungen *) des carbaminsauren Ammoniums, sowohl nach einer Temperaturerhöhung als auch nach einer Temperaturniedrigung, veranlasste mich zur näheren Untersuchung der Bedingungen, welche die in gleichen Zeiten statthabende Zunahme oder Abnahme der Spannung, d. h. die Geschwindigkeit sowohl der Dissociation des carbaminsauren Ammoniums in

*) Ann. Chem. Pharm. 1871, CLX, 1; im Ausz. diese Berichte 1871, 779.

Kohlensäure und Ammoniak als auch die Rückbildung desselben aus den Zersetzungsproducten beeinflussen. Beide Vorgänge vollziehen sich nach der für den letzteren von rechts nach links zu lesenden Gleichung $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$, und wie man auch über die nähere Constitution des carbaminsauren Ammoniums denken mag, so wird darin Uebereinstimmung herrschen, dass beide Vorgänge eine Umlagerung elementarer Atome in sich schliessen.

Aus der hier nicht statthaften ausführlichen Mittheilung*) der unter verschiedenartigen Umständen (bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedenen anfänglichen Abständen der Spannung über und unter der Gleichgewichtsspannung, in Röhren von verschiedenen Dimensionen, bei verschiedener Ausdehnung des Beschlags von festem carbaminsaurem Ammonium auf der Innenwand des Vacuums) ausgeführten Beobachtungen und Versuchsreihen hebe ich einige allgemeinere Ergebnisse hervor, welche sich an die bezüglich der Dissociationsspannungen S. 783 zusammengestellten Hauptresultate in fortlaufenden Nummern anschliessen, indem beiderlei Beobachtungen zur Kennzeichnung der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums beitragen:

4) Die Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums geht überaus langsam vor sich, insofern der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältniss der von dem festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums, welches letzteres in fingerdicken und höchstens 1.1 M. langen Glasröhren über Quecksilber hergestellt wurde.

5) Die Zeitdauer nicht nur der Dissociation, sondern auch der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums wird bedeutend verkürzt durch Vergrösserung der Oberfläche des überschüssigen carbaminsauren Ammoniums.

Die Erklärung dieses Einflusses auf den Verlauf der Zersetzung liegt nahe; dagegen erinnert die beschleunigte Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums bei grösserer, den Componenten von schon gebildetem carbaminsaurem Ammonium dargebotener Oberfläche an übersättigte Lösungen und deren Krystallisation, bleibt aber durch diesen Vergleich nicht weniger unerklärt.

6) Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert.

7) Die Dissociationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen, worunter namentlich auch gleicher Abstand von

*) Ann. Chem. Pharm. 1871, CLX, 16.

der Gleichgewichtsspannung mit einbegriffen sein soll, bei höheren Temperaturen grösser zu sein als bei niederen; es wäre dies ein auch aus der mechanischen Gastheorie sich ebenfalls leicht folgerndes Ergebniss.

8) Die Erklärung der langen Dissociationszeit und Rückbildungszeit des carbaminsauren Ammoniums dürfte — abgesehen von dem für die Rückbildung erforderlichen, gleichzeitigen Zusammentreffen von 2 Molekülen Ammoniak und 1 Molekül Kohlensäure in für die Vereinigung günstigen Bewegungszuständen — theilweise in der nothwendigen Umlagerung elementarer Atome bei der Zersetzung wie Rückbildung zu suchen sein und keineswegs in dem festen Aggregatzustande des carbaminsauren Ammoniums an sich, da die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper eine sehr kurze ist *).

Man darf in dieser Hinsicht die Vermuthung hegen, dass eine blosses Molekülverbindung 2NH_3 , CO_2 sich rascher bilden und zersetzen würde als das carbaminsaure Ammonium. Die geringe Bereitwilligkeit des letzteren, sich zu zersetzen, und der Zersetzungsproducte, sich wieder zu vereinigen und die angedeutete Erklärung dieses Verhaltens erinnern an eine frühere Beobachtung von A. W. Hofmann und an ein in Bezug auf dieselbe von H. Wichelhaus ausgesprochenes Urtheil. Nach Hofmann **) geht nämlich der durch Oxydation des Methylalkohols im starren Zustand erhaltene polymere Methylaldehyd, höchst wahrscheinlich Methylmetaldehyd $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, bei der Dampfdichtebestimmung im Vacuum in den gasförmigen Normalaldehyd CH_2O des Methylalkohols über, aus dem er sich beim Erkalten wieder zurückbildet. In Bezug hierauf macht nun Hofmann ***) die Bemerkung: „Als die Dampfdichte des Methylaldehyds bestimmt wurde, stand das Quecksilber nach 10 bis 12 Stunden noch immer sehr viel niedriger und selbst nach zweimal 24 Stunden war der ursprüngliche Punkt noch nicht wieder erreicht worden; ein unverkennbarer Beweis, dass der Aldehyd nur langsam und allmählig von dem normalen in den polymolekularen Zustand übergeht.“ Diese, wenn auch nur die Rückbildung betreffende Mittheilung, stellt den Metaldehyd zu dem carbaminsauren Ammonium bezüglich der oben besprochenen Erscheinungen mindestens in sehr nahe Beziehung. Mit aus diesem Grunde halte ich den von Wichelhaus †) aus dem Zeitbedarf des gasförmigen Methylaldehyds beim Uebergang in den festen polymeren Aldehyd gezogenen Schluss, dass der letztere eine atomistische

*) Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1871, CLIX, 334; im Ausz. diese Berichte 1871, 646.

**) Diese Berichte 1869, 152; 1870, 584.

***) Diese Berichte 1869, 157.

†) Diese Berichte 1869, 304.

und keine molekulare Verbindung sei, für sehr gerechtfertigt, hoffe aber demnächst noch bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen durch die begonnene Ausdehnung meiner Untersuchungen über Dissociationszeit und Rückbildungszeit auch auf krystallwasserhaltige und andere mir als Molekülverbindungen erscheinende Körper.

Giessen, 18. October 1871.

239. O. Hesse: Beiträge zur Kenntniss der Chinarinden.

(Eingegangen am 22. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der letzten Zeit gelangten sehr häufig Chinarinden in den Handel, welche sich bezüglich ihres anatomischen Baues und ihrer chemischen Bestandtheile von den echten Chinarinden mehr oder weniger unterschieden. Grahl*) giebt nun eine sehr einfache Probe an, um die echten Chinarinden zu erkennen, welche bekanntlich darin besteht, dass ein Stückchen der zu untersuchenden Rinde in einem horizontal gehaltenen Reagenzrohr erhitzt wird, wobei, wenn die Rinde eine echte ist, sich ein carminrother Theer bildet, im entgegengesetzten Falle aber diese Erscheinung nicht stattfindet. Da nun nach Batka**) in allen den Fällen das rothe Destillationsproduct entsteht, wo die eigentlichen Chinabasen mit Cellulose erhitzt werden, und allen echten Chinarinden bekanntlich ein gewisser, wenn auch bisweilen sehr geringer Alkaloidgehalt zugesprochen wird, während man einen solchen für die falschen Rinden in Abrede stellt, so würde sich allerdings diese Probe sehr gut dazu eignen, um in zweifelhaften Fällen schnell entscheiden zu können, ob eine Chinarinde zu den echten oder falschen Rinden gehöre.

Indess befinden sich in meiner Sammlung zwei Chinarinden, auf welche diese Bemerkungen keine Anwendung finden. Die eine dieser Rinden ist eine echte, wie es scheint, von *Cinchona pubescens* abstammende Rinde; sie giebt aber gleichwohl diese Reaction nicht und zwar deshalb nicht, weil sie keine Spur irgend eines Chinaalkaloides enthält. Sie würde also nach Grahl zu den falschen Chinarinden zu rechnen sein. Die andere Rinde dagegen, worüber jeder Kenner von Chinarinden beim ersten Anblick derselben nicht in Zweifel sein kann, dass es eine falsche Chinarinde sei, würde noch Grahl zu den echten Chinarinden zählen, weil sie die fragliche Reaction vortrefflich giebt. Das Eintreten der Reaction im letzteren Falle beruht lediglich auf dem Umstande, dass diese Rinde Chinaalkaloide enthält. Es würde somit diese Reaction fernerhin nicht dazu dienen können, um

*) Chemisches Centralblatt f. 1858, p. 97.

**) Chemisches Centralblatt f. 1859, p. 865.