

wieder zurücksnappt. Der heiße Körper frisst sich in das Eutektikum ein und schmilzt etwas davon, die Temperatur kann aber nicht höher steigen, als der Schmelzpunkt des Eutektikums ist. Wir benutzen Petroleum als Kalorimeterflüssigkeit; irgendwelche Verdampfung war nicht nachzuweisen. Den Wasserwert bestimmen wir durch elektrisches Beheizen eines Konstantandrahtes, der isoliert mit Hilfe einer Schraubenvrille auf die Außenseite des Kupferzyinders gewickelt ist. Die spezifische Wärme des Petroleum war vorher genau bestimmt worden mit Hilfe einer Heizspirale aus Glas und Quecksilber, deren Wasserwert wie der eines Thermometers direkt aus dem Volumen abzuleiten ist. Die Isolierung ist gegen jede Flüssigkeit vollkommen, die Wärmeabgabe sehr schnell, so daß ich diese kompaktischen und stabilen Heizspiralen auf das wärmste empfehlen kann⁷⁾. Mehr physikalisch gerichtete Thermochemiker benutzen statt des Flüssigkeitskalorimeters und eines Beckmann-Thermometers gerne einen Metallblock mit Thermoelementen (Aneroidkalorimeter von Osborn und Dickinson). Hierbei ist eine Unbequemlichkeit das Austreten der vielen Thermoelemente aus der Oberfläche des Metallblocks. Dort will man „freies Schußfeld“ haben und nicht behindert sein. Wir haben, um Platz für den einzuschwenkenden Ofen in unserem Petroleumkalorimeter zu gewinnen, das Beckmann-Thermometer unter dem Anfang der Skala um 60° geknickt, was für den Hersteller (Max Tischer & Co., Ilmenau) etwas unbequem sein mag, für den Benutzer aber keineswegs.

Wir haben ein Metallkalorimeter konstruiert, das die Schwierigkeit anders umgeht. Der Metallblock steht auf einem Holzpropf, der drei Spitzen trägt, die länger sind als die Kupferhülsen der längsten Thermoelemente; auf diesen Spitzen sitzt der Aluminiumblock auf. Durch den

7) Bezugsquelle E. Gundelach, Gehlberg (Thüringer Wald). Abbildung im Houben-Weyl, Band 1. 3. Auflage (1925), S. 1134.

Holzpropf gehen von unten nach oben viele Kupferhülsen, in denen sich die Thermoelemente befinden. Diese haben verschiedene Länge, so daß man über die Temperatur des gesamten Blocks integriert. Der große Holzpropf verschließt unten den Wassermantel, der den Aluminiumblock umgibt. Zwischen Block und Wassermantel steht ein hochpoliertes Nickelblech, das den Raum in zwei konzentrische Lufträume von je 1–1,5 cm Dicke trennt, was nach den Untersuchungen im Bureau of Standards dem Maximum an Schutzwirkung entspricht. Der Deckel ist ebenfalls ein Wasserkasten mit nur einer (meist geschlossenen) Öffnung zum Einbringen der Substanz. Der Aluminiumblock besitzt eine mit Feinsilber oder Nickel ausgekleidete Höhlung, in die der Körper hineinfällt. Die Öffnung der Höhlung wird außer im Moment des Einfalles durch einen Schieber verschlossen, der aus Aluminium und einem Ebonitgriff besteht und durch Aussparungen im Wassermantel und Nickelschutzblech geht.

Die drei Holzspitzen, auf denen der Block steht, sind durch bestimmte verschiedene Farben markiert; um ein zwangsläufiges Einbauen zu gewährleisten, trägt der Metallblock entsprechende Farbmarken auf der Oberseite, so daß man den Block sicher über die drei Holzspitzen und die Schutzröhren der vielen verschiedenen langen Thermoelemente stülpen kann. Wassermantel und Holzpropf stehen auf Holzklötzchen, so daß die Thermoelemente unten herausgeleitet werden können. Deren zweite Lötstellen tauchen nicht, wie man es oft hat, in Eis, denn dann kann man den Meßbereich des Galvanometers nicht voll ausnutzen und würde die kleine Differenz zweier großer Ausschläge messen, vielmehr nimmt man ein konstantes Bad von beinahe Zimmertemperatur. Als solches empfiehlt sich sehr das Meyerhoff'sche Gemisch (Glaubersalz, Natriumsulfatanhidrid, Kochsalz und gesättigte Lösung), das konstant 18° hat, so daß man zu Beginn des Versuchs kaum einen Galvanometerausschlag hat und die Skala voll ausnutzen kann.

[A. 334.]

Über die Absorption von Schwefeldioxyd in organischen Flüssigkeiten.

Von G. WEISSENBERGER und H. HADWIGER, Berlin.

(Eingeg. 12. Nov. 1926)

In gleicher Weise, wie man flüchtige Lösungsmittel in Flüssigkeiten auffängt und auf diese Weise ihre Rückgewinnung in flüssigem Zustand und in reiner Form sicherstellt, ist es auch möglich, Gase zu absorbieren und sie nachher durch bloßes Erhitzen der Flüssigkeit wieder in Freiheit zu setzen. Man kann durch Wahl bestimmter Absorptionsmittel ein nur in geringen Mengen vorhandenes Gas aus einem Gemisch von Gasen auswaschen und in konzentrierter Form wieder gewinnen. Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß es die Aufarbeitung von Gasgemischen ermöglicht, deren Behandlung an sich unwirtschaftlich wäre, da der wertvolle Bestandteil in viel zu geringer Konzentration kommt.

Die nachstehenden Ausführungen beschäftigen sich mit der Absorption von Schwefeldioxyd in folgenden Flüssigkeiten:

Tetrahydronaphthalin,
Cyclohexanon,
Metamethylecyclohexanol,
Dekahydronaphthalin,
Hydroterpin und
Terpentin.

Da Campher sich als ein zweckmäßiges Mittel zur Ver-

dichtung von Schwefeldioxyd erwiesen hat, wurden auch Lösungen von Campher in den vorgenannten Flüssigkeiten als Absorptionsmittel verwendet.

Zur Durchführung der Versuche diente das Absorptiometer nach Manchot. Das Absorptionsgefäß hatte einen Inhalt von 200 ccm, das Zweihahngefäß einen solchen von 22,2 ccm, der durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt wurde. Zur Absorption gelangten immer 100 ccm Gas während 10 Minuten. Gegen Ende der Absorption, sobald man sich der Grenze der Aufnahmefähigkeit der Flüssigkeit näherte, wurde die Absorptionszeit auf 15 Minuten ausgedehnt, und der Vorgang durch kräftiges Schütteln unterstützt. Alle Versuche wurden bei 20° vorgenommen. Die Ergebnisse sind im nachstehenden zusammengefaßt.

1. Tetrahydronaphthalin.

Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Tetrahydronaphthalin ist so gering, daß sie sich mittels des Absorptiometers nicht mehr nachweisen läßt. Dieses Verhalten ist insofern interessant, als sich daraus ergibt, daß man mit Tetrahydronaphthalin Gase waschen kann, welche beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd enthalten, ohne daß auch nur eine geringe Menge von Schwefeldioxyd aufgenommen wird. Daher hat man

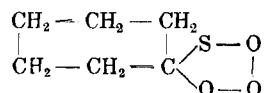
auch nicht zu befürchten, daß in der darauffolgenden Spaltung Schwefeldioxyd in das wiedergewonnene Produkt übergeht. Tetrahydronaphthalin als Waschmittel für Gase, welche Schwefeldioxyd enthalten, gewährleistet demnach, daß die gewonnenen Produkte völlig frei von Schwefeldioxyd erhalten werden.

Es wurde nun eine Lösung von Campher in Tetrahydronaphthalin hergestellt, so daß in 10 Gewichtsteilen der Lösung 1 Gewichtsteil Campher enthalten war. Ein Molvolumen (141,1 ccm) dieser Lösung absorbiert 1001,81 ccm Schwefeldioxyd. Durch die Aufnahme des Schwefeldioxyds wird jedoch die Lösung zerlegt. Beim Einleiten des Gases in die Absorptionsflüssigkeit tritt sogleich Trübung in der früher klaren Lösung unter Bildung von feinen Tröpfchen ein, die sich bei längerem Stehen am Boden des Gefäßes als braune Schicht ausscheiden. Die Untersuchung zeigte, daß nach Sättigung der Lösung mit Schwefeldioxyd die darüberstehende klare Schicht aus reinem Tetrahydronaphthalin besteht, welches keinen Campher und kein Schwefeldioxyd enthält. Das gesamte Schwefeldioxyd befindet sich in der Bodenschicht, die ihrerseits aus verflüssigtem Campher besteht. Läßt man die trübe Lösung, wie sie sich unmittelbar nach dem Einleiten des Schwefeldioxyds gebildet hat, an der Luft stehen, so scheidet sie dauernd Schwefeldioxyd aus und wird in demselben Verhältnis immer klarer. Schließlich ist alles Schwefeldioxyd entwichen, und die Lösung wieder in dem früheren Zustand.

Das ganze Verhalten der Lösung deutet darauf hin, daß zwischen Campher und Schwefeldioxyd eine lockere Molekülverbindung entsteht, welche jedoch einen ziemlich hohen SO_2 -Dampfdruck besitzt, so daß an der Luft, wenn die Dämpfe des Schwefeldioxyds abgeführt werden, schließlich ein vollständiger Zerfall eintritt. Die Bindung der Sauerstoffatome muß fester sein als die des Schwefels; setzt man nämlich zu der trüben Lösung, welche beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Campher-Tetrahydronaphthalin entsteht, Wasser hinzu, so scheidet sich Schwefel aus.

2. Cyclohexanon.

Dieses Keton verhält sich gegenüber Schwefeldioxyd ganz anders als das Tetrahydronaphthalin. Während der Kohlenwasserstoff Schwefeldioxyd überhaupt nicht aufnimmt, absorbiert ein Molvolumen (103,24 ccm) Cyclohexanon 2353,87 ccm Schwefeldioxyd. Das Cyclohexanon vermag also mehr als das 23fache seines Volumens an Schwefeldioxyd aufzunehmen. Diese Erscheinung beruht vermutlich auf der gleichen Reaktion, die zwischen Aceton und Schwefeldioxyd vor sich geht, indem der Ketonsauerstoff die Verbindung mit den Sauerstoffatomen des Schwefeldioxyds herstellt, während das Schwefelatom am Ketonkohlenstoff seine Bindung findet. Das Reaktionsprodukt läßt sich demnach durch folgende Formel darstellen:



Hier handelt es sich um eine Restfeldbindung, wobei die Sauerstoffatome stärker festgehalten werden als der Schwefel.

Die Reaktion verläuft glatt. Die Absorption tritt rasch ein und erfolgt unter Gelbfärbung der früher wasserhellen Flüssigkeit. Wir prüften nun, ob sich die Aufnahmefähigkeit von Cyclohexanon für Schwefeldioxyd durch den Zusatz von Campher steigern läßt und untersuchten zu diesem Zweck eine Lösung von 1 Gewichtsteil Campher in 9 Gewichtsteilen Cyclohexanon.

Der Campher ist in Cyclohexanon schwerer löslich als in Tetrahydronaphthalin, doch gelingt es leicht, Lösungen von der genannten und auch höherer Konzentration zu erzielen. Ein Molvolumen dieser Lösung (111,67 ccm) absorbiert 1697,38 ccm Gas. Der Reaktionsverlauf ist glatt. Es tritt keine Ausscheidung ein, sondern es bildet sich eine klare, gelb gefärbte Lösung. Die Farbe stimmt überein mit der Färbung, welche in reinem Cyclohexanon erzielt worden ist.

An diesem Versuch fällt auf, daß die Aufnahmefähigkeit der Lösung für Schwefeldioxyd kleiner ist als die Aufnahmefähigkeit des reinen Cyclohexanons. Dies ist dadurch zu erklären, daß der Campher einen Teil des Restfeldes des Cyclohexanons für sich in Anspruch nimmt und daß infolgedessen von beiden Verbindungen nur ein Teil des Restfeldes zur Bindung von Schwefeldioxyd frei bleibt. Demnach muß die absorbierte Menge sinken. Es muß aber in der Zusammensetzung der Lösungen einen Punkt geben, wo das Maximum der Einwirkung zwischen Campher und Cyclohexanon besteht. Überschreitet man diesen Punkt, so muß ein Anstieg der absorbierten Menge stattfinden. Die nachstehenden Versuche erweisen die Richtigkeit dieser Anschauung:

Wir stellten hierauf Lösungen höherer Konzentration her, und zwar zunächst von der Zusammensetzung 8 Teile Cyclohexanon auf 2 Gewichtsteile Campher. Ein Molvolumen dieser Flüssigkeit (120,09 ccm) absorbiert 1765 ccm Gas.

Mit der Lösung 8 : 2 haben wir somit bereits das Konzentrationsgebiet des Minimums überschritten, und es findet ein Anstieg der absorbierten Menge statt. Lösungen höherer Konzentration ließen sich nicht mehr herstellen, da bereits eine Mischung von 7 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 3 Gewichtsteilen Campher, welche in der Wärme flüssig ist, bei Zimmertemperatur zu einer gallertigen Masse erstarrt.

Weitere Versuche zeigten uns nun, daß man die Absorptionsfähigkeit einer Camphercyclohexanolösung sehr beträchtlich steigern kann, wenn man geeignete Katalysatoren einbringt. Ein sehr wirksamer Katalysator ist das Quecksilber. Kleine Mengen von metallischem Quecksilber wurden zur Lösung hinzugefügt und hierauf wurde neuerdings absorbiert. In zwei Versuchen nahm ein Molvolumen 9547,2 ccm bzw. 10 411,8 ccm auf. 1 ccm der Lösung vermag demnach mehr als das 80fache seines Volumens an Schwefeldioxyd in sich aufzunehmen.

3. m-Methylcyclohexanol.

Es war von Interesse, neben dem Kohlenwasserstoff und einem Keton auch noch einen Alkohol zu untersuchen. Während der Kohlenwasserstoff gar kein Restfeld gegenüber Schwefeldioxyd geltend macht, ist bei dem Keton ein Restfeld vorhanden, das wegen der völligen Absättigung des Benzolkerns nur an der Carbonylgruppe sitzen kann. Die Versuche zeigten, daß auch der Alkohol ein Restfeld gegenüber Schwefeldioxyd besitzt. Da dieses ebenfalls nicht am Kern vorhanden sein kann, muß seine Gegenwart in der Hydroxylgruppe gesucht werden. Ein Molvolumen des Alkohols (124,6 ccm) absorbiert 2082,82 ccm Gas. Der Reaktionsverlauf ist glatt; es tritt keine Färbung auf und die Flüssigkeit ist wasserhell.

Wie in den vorhergehenden Fällen wurde auch hier untersucht, welchen Einfluß der Campher auf den Vorgang auszuüben imstande ist. Eine Lösung von 1 Gewichtsteil Campher in 9 Gewichtsteilen Cyclohexanol wurde hergestellt, ein Molvolumen derselben (130,9 ccm)

absorbiert 2264,57 ccm Gas. Hier tritt somit das umgekehrte Verhalten hervor als im System Campher-Cyclohexanon-Schwefeldioxyd. Der Campherzusatz erhöht die Aufnahmefähigkeit von Methylcyclohexanol für Schwefeldioxyd.

Eine Lösung von 2 Teilen Campher in 8 Teilen *m*-Methylcyclohexanol zeigte dementsprechend eine Herabsetzung der Aufnahmefähigkeit. Ein Molvolumen dieser Lösung (137,18 ccm) absorbierte 1508,98 ccm Gas. Der Reaktionsverlauf ist glatt; die Lösungen bleiben klar, sind aber schwach gelblich gefärbt, was offenbar von dem Komplex Campher-Schwefeldioxyd herrührt.

4. Dekahydronaphthalin.

Ein Molvolumen dieser Substanz (157,5 ccm) absorbiert 1181,25 cbm Gas. Dieses Verhalten ist insofern interessant, als es im Gegensatz zu dem Verhalten von Tetrahydronaphthalin steht, welches gegenüber Schwefeldioxyd sich vollkommen abweisend verhält.

Campher ist in Dekahydronaphthalin sehr schwer löslich. Er bildet bei Zimmertemperatur zwar eine Emulsion, doch läßt sich bei dieser Temperatur keine Lösung herstellen.

5. Hydroterpin.

Die Substanz, welche durch Hydrierung von Terpentinöl entstanden ist, hat keine einheitliche chemische Zusammensetzung. Infolgedessen wurden die Versuchsergebnisse auf Gramme und Kubikzentimeter bezogen. 1 g der Flüssigkeit nimmt das Volumen von 1,133 ccm ein. In zwei Parallelversuchen wurde festgestellt, daß 1 ccm der Flüssigkeit 14,3 bzw. 14,8 ccm Schwefeldioxyd absorbiert. Beim Einleiten des Gases wird die Flüssigkeit sofort gebräunt, und es tritt

heftige Wärmentwicklung auf. In der Flüssigkeit geht demnach eine chemische Reaktion vor sich. Bei Drucksteigerung erhöht sich die absorbierte Menge; bei Einstellung auf Normaldruck tritt jedoch starke Nebelbildung auf. Diese Nebelbildung verschwindet sogleich wieder, wenn Überdruck im Reaktionsraum herrscht.

Auch hier ist die Bindung nur eine lockere. Wenn man nach Einstellung des Gleichgewichts die Flüssigkeit schüttelt, entsteht sogleich ein Überdruck an Schwefeldioxyd. Bei längerer Einwirkung des Schwefeldioxyds schreitet die Reaktion fort, was man an zunehmend dunkler Färbung der Lösung beobachten kann. Schließlich scheidet sich ein brauner Bodenkörper ab, der das Endprodukt der Einwirkung darstellt.

6. Terpentin.

1 ccm der Flüssigkeit absorbiert 8,3 ccm Schwefeldioxyd. Zwischen der Flüssigkeit und dem Gas tritt heftige Reaktion unter starker Erwärmung ein. Die Flüssigkeit färbt sich sofort braun, und bei längerer Einwirkung werden braune Tröpfchen am Boden ausgeschieden.

Zusammenfassung. Von den untersuchten Flüssigkeiten sind demnach zwei besonders interessant: einerseits das Cyclohexanon, anderseits das Tetrahydronaphthalin. Der letztgenannte Stoff zeichnet sich in seinem Verhalten gegenüber Schwefeldioxyd dadurch aus, daß er das Gas überhaupt nicht nennenswert aufnimmt, während Cyclohexanon eine sehr hohe Lösekraft für Schwefeldioxyd besitzt. Wichtig ist, daß man diese Aufnahmefähigkeit durch Einwirkung geringer Mengen von Katalysatoren außerordentlich steigern kann, so daß man mit Hilfe kleiner Mengen von Quecksilber zu bedeutenden Absorptionswerten gelangt. [A. 318.]

Zwei chemische Visionen.

Von Dr. STEPHAN KEKULE VON STRADONITZ, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 26. November 1926.)

Dr. Max Pollaczek hat kürzlich in einem Aufsatz über die „Rheinische Universität Bonn“¹⁾ folgendes erzählt:

„Wenn Deutschland die höchstentwickelte chemische Industrie der Welt hat, so ist das Kekules Verdienst. Er selbst berichtet darüber, wann er die Erkenntnis von der ringförmigen Struktur des Benzolkerns gewann, in origineller Weise. „Ich saß eines Abends auf einem Omnibus in London und sann darüber nach, wie es möglich sei, eine Formel C_6H_6 in einem Strukturbild unterzubringen, welches die Eigenschaft des Benzols widerspiegelt. Da sah ich in einem Käfig eine Anzahl Affen, die sich haschten und festhielten und wieder losließen, und mit einemmal hatten sie einen Ring gebildet. Mit einer Hinterhand hielt sich jeder Affe an dem Käfig, die andere Hinterhand hielt mit beiden Vorderhänden den Nachbar, während der Schwanz lustig in der Luft schwankte. Sechs solche Affen hatten sich zum Kreise gefaßt, und blitzartig schoß es mir durch den Kopf: Das ist das Bild des Benzols.“

Soweit also Pollaczek, und es ist wohl zu beachten, daß die Erzählung von der Entstehung des „Benzolrings“ meines Vaters in Anführungszeichen gesetzt ist, als ob es sich um eine wörtliche Anführung von Sätzen meines Vaters selbst handele.

Um einer entdeckungsgeschichtlichen Legendenbildung vorzubeugen, möchte ich demgegenüber folgendes feststellen:

Mein Vater hat die „Vision der Ringbildung“ in meinem Beisein sowohl im engsten Kreise der Frau und der Kinder, wie vor Bekannten, wie namentlich vor Fachgenossen, wiederholt erzählt. Ich kann mich nicht erinnern, dabei jemals von dem Vorbilde des Affenkäfigs mit den sich haschenden und festhaltenden Affen etwas gehört zu haben. Zur Sicherheit

wandte ich mich außerdem mit einer Anfrage an meinen vieljährigen Freund, Geh. Rat Prof. Dr. Richard Anschütz, meines Vaters Biographen. Auch er weiß von dem „Affenkäfig“ nicht das Geringste!

Dagegen liegt über die in Betracht kommenden Vorgänge eine ausführliche Schilderung meines Vaters gedruckt vor. Sie findet sich in dem Bericht über die „August Kekule-Feier im Berliner Rathause vom 11. März 1890, veranstaltet durch die Deutsche Chemische Gesellschaft“²⁾. Mein Vater hat bei dieser Gelegenheit in seiner Dankesansprache wörtlich folgendes ausgeführt:

„Während meines Aufenthaltes in London wohnte ich längere Zeit in Clapham road in der Nähe des Common. Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freund Hugo Müller in Islington, dem eutgegengesetzten Ende der Riesenstadt. Wir sprachen da von mancherlei, am meisten aber von unserer lieben Chemie. An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Straßen der sonst so belebten Weltstadt; „outside“, auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleinen Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleine sich zu Pärchen zusammenfügten, vier der kleinen festhielten, und wie sich alles in wirbelndem Reigen drehte. Ich sah, wie größere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten. Ich sah, was Altmeister Kopp, mein hochverehrter Lehrer und Freund, in seiner „Molecularwelt“ in so reizender Weise schildert; aber ich sah es lange vor ihm. Der Ruf des Kondukteurs“

¹⁾ „Der Tag“, Sonntag, 1. August 1926, 1. Beiblatt.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 1306 [1890].