

Zur weiteren Charakteristik habe ich die Schwefeldimilchsäure in Schwefelmilchsäure übergeführt. Zu dem Ende wurde die wässrige Lösung der aus dem Barytsalze abgeschiedener Säure mit Silberoxyd versetzt und andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt und eingedampft. Nach einigem Stehen verwandelte sich die zurückgebliebene Masse in einen Krystallbrei, der abfiltrirt, mit wenig Wasser abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Krystalle sind Schwefelmilchsäure und besitzen alle von mir früher beschriebenen Eigenschaften.

Durch das Mitgetheilte dürften meine Versuche über die Verwandlung der Brenztraubensäure in Schwefelkörper ihren Abschluss erreicht, zugleich aber auch an Interesse gewonnen haben. Denn gerade bei dieser Säure lässt sich der Einfluss der chemischen und physikalischen Natur gewisser, der anorganischen Chemie zugehörigen Körper, wie Wasser, Kalihydrat, Silberoxyd (hydrat?) in eleganter Weise erkennen.

Braunschweig, 16. Juli 1879.

### 358. Victor Meyer und Carl Meyer: Ueber das Verhalten des Chlors bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 17. Juli.)

In weiterer Verfolgung unserer Versuche über die Dichte der Dämpfe bei sehr hoher Temperatur haben wir begonnen, die specifischen Gewichte der Elemente im Gaszustande bei höchster Gelbglut zu untersuchen. Um zunächst nochmals sicher fest zu stellen, dass unser Verfahren bei dieser Temperatur eben so zuverlässig sei, wie bei anderen Wärmegraden, und namentlich dem Einwande zu begegnen, dass möglicherweise das Stickstoffmolekül, dessen Unveränderlichkeit bei dieser Temperatur unser Verfahren voraussetzt, eine Dissociation erleide, haben wir zur Probe eine Substanz gewählt, welche mehr als irgend eine andere zu der Erwartung berechtigt, dass sie eine absolut unveränderliche Dampfdichte habe. Es ist dies das Quecksilber. Da sein Dampf schon bei niederer Temperatur aus isolirten Atomen besteht, so ist bei ihm die Wahrscheinlichkeit einer weiteren Spaltung so gering wie möglich.

Wir haben deswegen noch zwei Bestimmungen der Dampfdichte des Quecksilbers <sup>1)</sup> ausgeführt, und zwar die eine bei ca. 440° im Glasgefäße im Bleibade, die zweite im Porzellangefäße bei ca. 1567° C. <sup>2)</sup>. Sie ergaben:

<sup>1)</sup> Das benutzte Quecksilber war dasselbe, dessen Reinigung wir (diese Berichte XI, 2259) beschrieben haben.

<sup>2)</sup> Die Bestimmungen bei hoher Temperatur führen wir in der früher beschriebenen Weise, jedoch mit zwei kleinen Modificationen aus: Als Deckplatte

- 1) bei ca. 440°: Substanz = S = 0.0905 g, Zimmertemperatur = t = 20° C., Barometer = B = 722.3 mm, Stickgasvolumen = V = 11.8 ccm.  
 2) bei ca. 1567°: S = 0.0923 g, t = 20.5°, B = 719.8 mm, V = 12.2 ccm.

	Gefunden bei		Berechnet
	ca. 440°	ca. 1567°	für Hg
Dampfdichte	6.86	6.81	6.91.

Nachdem durch dies Ergebniss die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Untersuchung etwaiger Dissociationserscheinungen der Elemente bestätigt war, haben wir Versuche mit anderen Elementen begonnen. Wir haben dabei sechs Versuchstemperaturen eingehalten, die sich auf ca.

620°, 808°, 1028°, 1242°, 1392° und 1567°

beziern, und denen die folgenden calorimetrischen Bestimmungen zu Grunde liegen:

- A. 1) Platinblock = p = 88.25 g, Kupfercalorimeter sammt Rührer = c = 59.5 g, Calorimeterwasser = w = 257.0 g.  
 Anfangstemperatur des Calorimeterwassers = t = 19.7° C.  
 Endtemperatur desselben = t<sub>1</sub> = 26.7°; Temperatur = T gefunden = 619.0°.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 266 g, t = 19.8° C., t<sub>1</sub> = 26.6° C., T gef. = 621.7° C.
- B. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 255.0 g, t = 21.7° C., t<sub>1</sub> = 31.2° C., T gef. = 805.8° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 258.0 g, t = 21.8° C., t<sub>1</sub> = 31.25° C., T gef. = 810.5° C.
- C. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 257.0 g, t = 22.1° C., t<sub>1</sub> = 34.5° C., T. gef. = 1024.6° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 260.5 g, t = 22.18° C., t<sub>1</sub> = 34.5° C., T gef. = 1031.3° C.
- D. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 278.0 g, t = 22.25° C., t<sub>1</sub> = 36.2° C., T gef. = 1238.2° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 269.0 g, t = 22.28° C., t<sub>1</sub> = 36.70° C., T. gef. = 1244.7° C.
- E. 1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 258.0 g, t = 20.9° C., t<sub>1</sub> = 38.78° C., T. gef. = 1394.8° C.
- 2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 276.0 g, t = 19.8° C., t<sub>1</sub> = 36.5° C., T. gef. = 1389.5° C.

für den Ofen benutzen wir jetzt, statt des früher verwandten Eisenblechs, eine durchbohrte Thonplatte; das Einleiten des Stickstoffs in den glühenden Apparat nehmen wir nicht mehr mit Hilfe einer Eisenblechröhre (welche bald verbrennt), sondern mittelst einer 1 m langen Platinröhre von  $3\frac{1}{4}$  mm lichter Weite und 0.6 mm Wandstärke vor.

- F. 1)  $p = 88.25 \text{ g}$ ,  $c = 59.5 \text{ g}$ ,  $w = 272.0 \text{ g}$ ,  $t = 20.4^\circ \text{ C.}$ ,  
 $t_1 = 39.6^\circ \text{ C.}$ ,  $T_{\text{gef.}} = 1573.6^\circ \text{ C.}$   
 2)  $p = 88.25 \text{ g}$ ,  $c = 59.5 \text{ g}$ ,  $w = 268.0 \text{ g}$ ,  $t = 20.55^\circ \text{ C.}$ ,  
 $t_1 = 39.85^\circ \text{ C.}$ ,  $T_{\text{gef.}} = 1559.8^\circ \text{ C.}$

#### Dichte des Sauerstoffs in hoher Temperatur.

Wie zu erwarten, besitzt der Sauerstoff bei allen Temperaturen (wenigstens bis  $1567^\circ \text{ C.}$ ) dieselbe Dichte. Da bei unserem Verfahren die Substanz, in Gefäßen abgewogen, in den Apparat geworfen wird, so erfordert die Untersuchung von Gasen einen Kunstgriff; dieselben müssen in Form solcher fester Verbindungen abgewogen werden, von denen bekannt ist, dass sie ihren Gehalt an gasförmigem Bestandtheil in der Wärme mit quantitativer Schärfe abgeben und dabei einen nicht flüchtigen Spaltungsrückstand geben. Für den Sauerstoff wählten wir das Silberoxyd, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass metallisches Silber bei  $1567^\circ \text{ C.}$  nicht nachweisbar verdampft. Das für den Versuch bestimmte Silberoxyd war chemisch rein und ergab bei der Analyse:

1. Substanz:	0.6688 g;	Ag = 0.6233 g
2. Substanz:	0.6037 g;	Ag = 0.5630 g.
	Gefunden	Berechnet
Ag	93.19 93.25	93.10.

#### Sauerstoff bei $1392^\circ \text{ C.}$

- 1)  $S(\text{Ag}_2\text{O}) = 0.2052 \text{ g}$ ,  $B = 719.3 \text{ mm}$ ,  $t = 20^\circ \text{ C.}$ ,  $V = 12.0 \text{ ccm}$   
 2)  $S = 0.2095 \text{ g}$ ,  $B = 719.3 \text{ mm}$ ,  $t = 20^\circ \text{ C.}$ ,  $V = 12.5 \text{ ccm.}$
- |        |           |                            |
|--------|-----------|----------------------------|
|        | Gefunden  | Berechnet für $\text{O}_2$ |
| Dichte | 1.06 1.04 | 1.105.                     |

#### Sauerstoff bei $1567^\circ \text{ C.}$

- 1)  $S = 0.2107 \text{ g}$ ,  $B = 719.3 \text{ mm}$ ,  $t = 20^\circ \text{ C.}$ ,  $V = 12.5 \text{ ccm}$   
 2)  $S = 0.2174 \text{ g}$ ,  $B = 719.3 \text{ mm}$ ,  $t = 20^\circ \text{ C.}$ ,  $V = 12.33 \text{ ccm.}$
- |        |           |                            |
|--------|-----------|----------------------------|
|        | Gefunden  | Berechnet für $\text{O}_2$ |
| Dichte | 1.04 1.10 | 1.105.                     |

Die Moleküle der Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, besitzen also noch bei  $1567^\circ \text{ C.}$  die ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{S}_2$ . Zu einem durchaus anderen Resultate sind wir bei der Untersuchung des Chlors gelangt.

#### Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen.

Um das Chlor abwiegen zu können, musste eine Substanz gewählt werden, die in der Hitze leicht ihren ganzen Chlorgehalt als Gas abgibt und dabei einen absolut nicht flüchtigen Rückstand lässt. Unter den dieser Bedingung genügenden Substanzen wählten wir das Platinchlorür,  $\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ , welches gegenüber den etwa noch in Be-

tracht kommenden Körpern, wie Goldchlorid, Platinchlorid etc., den Vortheil bietet, dass es nicht hygroskopisch und mit der grössten Leichtigkeit chemisch rein zu erhalten ist. Das von uns benutzte Platinchlorür bildete ein staubiges, dunkelolivengrünes Pulver, welches bei der Analyse ergab:

1. Substanz: 0.2247 g; Pt = 0.1654 g
2. Substanz: 0.3318 g; Pt = 0.2436 g
3. Substanz: 0.2612 g; Pt = 0.1918 g.
4. Substanz: 0.2122 g;  $\frac{1}{10}$  Normal-Hyposulfit: 15.8 ccm
5. Substanz: 0.2802 g;  $\frac{1}{10}$  Normal-Hyposulfit: 20.7 ccm.

	Gefunden		Berechnet
Pt	73.61	73.39	73.54.
	Gefunden		Berechnet
Cl	26.35	26.15	26.46.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Einleiten des beim Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung, und Titriren des ausgeschiedenen Jods ausgeführt.

Um zunächst zu beweisen, dass dies Präparat anstatt des freien Chlors zur Dampfdichtebestimmung anwendbar sei, führten wir zwei Bestimmungen bei relativ niedriger Temperatur ( $620^{\circ}$ ) aus, und erhielt folgende Resultate:

- 1) S(Platinchlorür) = 0.1312 g, B = 722.3 mm,  $t = 21^{\circ}\text{C.}$ , V = 12.9 ccm
  - 2) S = 0.1332 g, B = 722.3 mm,  $t = 21^{\circ}\text{C.}$ , V = 12.9 ccm.
- |        |                                |                             |
|--------|--------------------------------|-----------------------------|
|        | Gefunden bei ca. $620^{\circ}$ | Berechnet für $\text{Cl}_2$ |
| Dichte | 2.42 2.46                      | 2.45.                       |

Zu höheren Temperaturen übergehend, erhielten wir ein anderes Ergebniss; schon wenig oberhalb der zuletzt benutzten Versuchstemperatur beginnt die Dissociation des Chlors, bei  $800^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  erhält man Mittelzahlen, während von  $1200^{\circ}$  aufwärts, nämlich bei ca.  $1242^{\circ}$ ,  $1392^{\circ}$  und  $1567^{\circ}$  die Dichte wieder constant wird, und zwar so, dass sie genau  $\frac{2}{3}$  des für  $\text{Cl}_2$  berechneten Werths beträgt.

Dies beweisen die folgenden, in Porzellengefässen ausgeführten Bestimmungen:

Chlor bei  $808^{\circ}$ .

S(Platinchlorür) = 0.1277 g B = 719.8 mm  $t = 22.5^{\circ}\text{C.}$  V = 13.9 ccm  
 S = 0.1335 g B = 719.8 mm  $t = 22.5^{\circ}\text{C.}$  V = 14.7 ccm.

	I.	II.
Dichte gefunden:	2.21	2.19.

Diese Zahl ist also merklich kleiner als die bei  $620^{\circ}$  gefundene und für die Formel  $\text{Cl}_2$  berechnete 2.45.

Chlor bei  $1028^{\circ}$ .

S = 0.0977 g B = 717.8 mm  $t = 24^{\circ}\text{C.}$  V = 12.8 ccm  
 S = 0.1056 g B = 717.8 mm  $t = 24^{\circ}\text{C.}$  V = 13.6 ccm.

	I.	II.
Dichte gefunden:	1.85	1.89.

Von nun ab, bei weiter aufsteigenden Hitzegraden, fanden wir wiederum eine constante Dichte:

Chlor bei 1242°.

S = 0.0974 g	B = 717.8 mm	t = 24° C.	V = 14.3 ccm
S = 0.0997 g	B = 717.8 mm	t = 23° C.	V = 14.5 ccm.

	Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3}$ Cl <sub>2</sub>
Dichte	1.65 1.66	1.63.

Chlor bei 1392°.

S = 0.0953 g	B = 722.8 mm	t = 20.5° C.	V = 13.6 ccm
S = 0.0956 g	B = 717.8 mm	t = 23° C.	V = 13.8 ccm.

	Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3}$ Cl <sub>2</sub>
Dichte	1.66 1.67	1.63.

Chlor bei 1567°.

S = 0.0967 g	B = 721.3 mm	t = 21.5° C.	V = 14.4 ccm
S = 0.0973 g	B = 721.3 mm	t = 21.5° C.	V = 14.4 ccm.

	Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3}$ Cl <sub>2</sub>
Dichte	1.60 1.62	1.63.

Somit ist bewiesen, dass oberhalb 1200°, und zwar von 1242 bis zu 1567°, also einem Temperaturintervall von ca. 325 Graden, die Dichte des Chlors unveränderlich ist und einen, mit der Formel  $\frac{2}{3}$  Cl<sub>2</sub> genau übereinstimmenden Werth besitzt.

Das Molekulargewicht des Chlors, welches bei niedriger Temperatur (bis oberhalb 600°) 71 beträgt, ist also oberhalb 1200° = 47.3.

Gegen diese Schlussfolgerungen könnte nun ein Einwand erhoben werden: Die Innenwände unserer Gefässe bestehen aus unglasirtem Porzellan, und es wäre denkbar, dass bei so hoher Temperatur das Chlor auf Porzellan einwirke und aus demselben Sauerstoffgas entwickle. Obwohl hiergegen schon die vollkommene Uebereinstimmung unserer zahlreichen Versuche, sowie der Umstand sprach, dass an den Porzellangefässen nicht die geringste Veränderung zu beobachten war, so haben wir doch, zur Prüfung dieses Einwandes, den folgenden Versuch angestellt: Ein Stück Rohr von unglasirtem Porzellan — dasselbe war von dem Stiele eines unserer Gefässe abgeschnitten und von seiner äusseren Glasur durch Schleifen befreit — wurde ausgeglüht und genau gewogen. Darauf leiteten wir, während es auf ca. 1567° erhitzt wurde, 1½ Stunden lang einen lebhaften Strom trocknen, reinen Chlors durch dasselbe. Nach dem Erkalten erwies sich das Rohr völlig unangegriffen; es liessen sich an demselben keine Veränderungen wahrnehmen und sein Gewicht war das gleiche geblieben. —

Endlich vergewisserten wir uns noch durch einen besonderen Versuch, dass der ausgeglühte Quarzsand, welchen wir bei unseren Bestimmungen zum Schutze des Gefässbodens gegen das herabstürzende Eimerchen anwenden, beim Durchleiten von Chlorgas bei Gelbgluth

nicht verändert werde. Auch die im glühenden Chlorgase benutzten Thoneimerchen zeigten nach dem Versuche keine Gewichtsänderung. —

Wir unterlassen es vorläufig, die theoretischen Schlussfolgerungen zu discutiren, welche sich aus diesen Versuchen ergeben, und welche zu einer neuen Theorie der Halogene führen. Den naheliegenden Gedanken, dass die bisher als Atom betrachtete Chlormenge eine Verbindung dreier Atome eines dreierwerthigen Elements vom Atomgewichte  $\frac{35.5}{3}$  sei, — ferner die sich unwillkürlich aufdrängende, so oft aufgestellte und wieder aufgegebene Muriumtheorie, — diese Ideen behalten wir uns vor, ausführlich zu besprechen, sobald wir im Besitze des experimentellen Materials auch für das Brom und Jod sein werden. Bezüglich des Jods können wir schon jetzt mittheilen, dass es in der Hitze ganz analoge Erscheinungen wie das Chlor zeigt; über das Brom haben wir noch keine Erfahrungen gesammelt. In Rücksicht auf die Muriumtheorie, — welche bekanntlich das Chlor als ein Oxyd auffasst, — werden wir nicht versäumen, auf 1567° erhitztes Chlorgas durch ein Diaphragma diffundiren zu lassen. Für heut wollen wir nur noch darauf hinweisen, dass die Messungen hoher Temperaturen und die darauf basirten Dampfdichtebestimmungen Deville's und Troost's die Unveränderlichkeit der Dichte des Joddampfes zur Voraussetzung haben. Nachdem die Unzulässigkeit dieser Prämisse erkannt ist, werden für die classischen Arbeiten dieser Forscher theilweise neue Interpretationen nothwendig werden.

Zürich, Juli 1879.

### 359. Hugo Schrötter: Ueber eine im Fuselöl enthaltene Base.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Hr. Prof. Lieben forderte mich auf, die höher siedenden Partheien des Fuselöls aus Runkelrübenmelasse einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Bekanntlich hat vor längerer Zeit Faget aus Weintresterfuselöl einen Hexylalkohol gewonnen, der jedoch nur sehr unvollkommen beschrieben und wohl auch nicht rein erhalten worden ist. Ich wollte nun zunächst ermitteln, ob in dem Fuselöl aus Rübenmelasse derselbe Körper und vielleicht auch höhere homologe Alkohole, deren Gegenwart Faget vermuthet, sich auffinden lassen.

Der über 140° siedende Theil des Fuselöls wurde durch Kochen mit Kali von Säuren und Aetherarten befreit und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Die zwischen 140° und 200° siedenden Fractionen wurden, da die Trennung Schwierigkeiten bot, einzeln mit Bromwasserstoff oder auch mit Brom und Phosphor behan-