

das neutrale Natriumsulfit in saures verwandelt wurde. Durch Zusatz von Ammoniak ist dann dieses saure Salz neutralisirt, zugleich hat sich dabei aber Ammoniak an Iridium gelagert, so dass die schweflige Säure mit dem Iridammonium $[(\text{NH}_3)_6 \text{Ir}_2]$ in Verbindung trat.

Herr Dr. L. Wulff hatte die Freundlichkeit, die Krystallform der farblosen Verbindung näher zu untersuchen und theilte mir mit, dass dieselbe aus Rhomboëdern besteht, deren Polkantenwinkel $66^\circ 30'$ betragen, während die Flächen an den Mittelkanten einen Winkel von $113^\circ 30'$ mit einander bilden. An einigen Individuen waren die Spitzen der Rhomboëder durch die Endflächen abgeschnitten, so dass die Krystalle den Habitus von sechsseitigen Säulen erhielten. Die meisten Flächen der Rhomboëder waren schwach concav.

Karlsruhe, im Juli 1879.

388. K. Birnbaum und M. Mahn: Ueber das Verhalten des wasserfreien Calciumoxyds gegen Kohlensäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekannt, dass trocknes Calciumoxyd und trocknes Kohlensäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander reagiren, dass aber diese beiden Substanzen sich bei höherer Temperatur mit einander zu verbinden in Stande sind. So hat A. Petzhold ¹⁾ beobachtet, dass wasserfreier Kalk im trocknen Kohlensäurestrom auf Weissgluth erhitzt, Kohlensäure absorbirt; so hat A. R. Schulatschenko ²⁾ festgestellt, dass trocknes Calciumoxyd bei Temperaturen, welche mit dem Quecksilberthermometer beobachtet werden können (bis 360°C.), trockne Kohlensäure nicht aufnimmt. Dagegen fand H. Rose ³⁾, dass der wasserfreie Kalk noch weit unter der Rothgluth trockne Kohlensäure binde, indessen nicht ganz bis zur Bildung des gesättigten Salzes. A. Vogel ⁴⁾ beobachtete, dass Calciumoxyd beim Glühen über der einfachen Weingeistlampe etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Aequivalent Kohlensäureanhydrid aufzunehmen im Stande sei. Auch H. Debray ⁵⁾ fand, dass Kalk erst bei dunkler Rothgluth beginnt, Kohlensäureanhydrid zu absorbiren. Er neigt der Ansicht zu, dass der Kalk bei Ueberschuss von Kohlendioxyd und bei genügendem Druck sich mit diesem vollständig sättige. Während durch diese Arbeiten bewiesen ist, dass Kalk und Kohlensäureanhydrid nahe unter der Rothgluth sich mit

¹⁾ J. pr. Chem. [1] 17, 464.

²⁾ Dingl. p. J. 205, 345.

³⁾ Poggend. Ann. 86, 280.

⁴⁾ Jahresber. f. Chem. 1858, 126.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 302.

einander verbinden können, beobachteten auf der andern Seite Erdmann und Marchand ¹⁾, dass schon bei 400° Calciumcarbonat beginnt Kohlensäureanhydrid abzugeben, eine Thatsache, welche von H. Rose ²⁾ bestätigt wurde. Die Unterscheidung von Debray, dass er die Tension der Kohlensäure beim Erhitzen des Calciumcarbonats im Quecksilberdampf gleich Null setzt, beim Erhitzen im Schwefeldampf (440° C.) aber als unmerklich (insensible) bezeichnet, scheint darauf zu deuten, dass auch er eine Temperatur von wenig über 400° für genügend hält, die Zersetzung von Calciumcarbonat beginnen zu lassen.

Die Verbindung von Kalk mit Kohlensäureanhydrid und die beginnende Trennung dieser beiden Substanzen von einander findet demnach bei nahezu derselben Temperatur statt, über 360° erst, bei „dunkler Rothgluth“ tritt Vereinigung der beiden Körper ein, wenig über 400° beginnt das Calciumcarbonat sich zu zersetzen. Unter diesen Verhältnissen schien es uns nicht ohne Interesse zu sein, einige Versuche durchzuführen, um etwas genauer die Temperatur festzustellen, bei der die Absorption von Kohlendioxyd durch Kalk beginnt und zu ermitteln, ob dabei eine bestimmte Verbindung von Kalk und wasserfreier Kohlensäure gebildet wird.

Der von uns benutzte Kalk wurde dargestellt durch heftiges anhaltendes Glühen von rein weissem Marmor in einem Platintiegel. Wiederholt wurde das gebrannte Produkt mit Wasser gelöscht und wieder geglüht, schliesslich bis zum constanten Gewicht. Der Kalk löschte sich mit Wasser sehr leicht und löste sich in Salzsäure auf, ohne jede Kohlensäureentwicklung. Zu jedem Versuche wurde die abgewogene Menge frisch geglüht, bis zum constanten Gewicht.

Der Apparat war so eingerichtet, dass wir reines trocknes Kohlensäureanhydrid unter gewöhnlichem Luftdruck auf den Kalk einwirken liessen. Die in einem sehr langsamen Strome aus Marmor mit reiner Salzsäure entwickelte Kohlensäure, wurde durch eine Lösung von Kupfervitriol geleitet, um etwa mitgerissene Salzsäure zu beseitigen, sie wurde dann in mehreren Flaschen durch Schwefelsäure getrocknet. So vorbereitet trat sie in das Gefäss, in dem der Kalk sich befand. Sie verliess dieses Gefäss durch ein Chlorcalciumrohr, welches die Luftfeuchtigkeit abhalten sollte und trat schliesslich über Quecksilber in die Luft. Das Austrittrohr der Kohlensäure tauchte eben in das Quecksilber ein, so dass seine Oeffnung nur abgeschlossen war, einen nennenswerthen Druck brauchte das Gas hier nicht zu überwinden, aber eine etwa eintretende Absorption des Gases durch den Kalk konnte an dem Aufsteigen des Quecksilbers in dem Rohre erkannt werden.

¹⁾ J. pr. Chem. [1] 50, 237.

²⁾ Poggend. Ann. 86, 108.

Wir wiederholten zunächst die Versuche von Schulatschenko und überzeugten uns, dass eine abgewogene Menge von Kalk im trocknen Kohlensäurestrom, im Paraffinbade auf 160—320° C. erwärmt, ihr Gewicht nicht verändert. Der Versuch war hier so durchgeführt, dass der Kalk in einem Porzellanschiffchen in ein Porzellanrohr geschoben wurde, durch welches ein langsamer Kohlensäurestrom trat, während es ringsum von erhitztem Paraffin umgeben war. Es war nicht unmöglich, dass durch den Kohlensäurestrom unter diesen Verhältnissen der Innenraum der Röhre etwas abgekühlt wurde. Wir benutzten daher zu den weiteren Versuchen kleine, aus böhmischem Glase geblasene Ballons mit ziemlich langem Halse und tauchten diese nach der Einfüllung des Kalk so weit, als es der den Hals verschliessende, doppelt durchbohrte Kork erlaubte, in die betreffenden Bäder ein. Durch passend angebrachte Deckel und Schirme über den Bädern wurde eine Abkühlung des Kolbens von aussen möglichst verhindert. Auch hier beobachteten wir, dass das Gewicht des mit Kalk beschickten Kolbens sich nicht veränderte, als er, während ein Strom von trockner Kohlensäure hindurchgeleitet wurde in ein Bad von bei 230° und bei 290° schmelzenden Legierungen von Zinn und Blei oder in reines geschmolzenes Blei (326.2° nach Person)¹⁾ eingetaucht wurde.

Eine Absorption von Kohlensäureanhydrid durch das Calciumoxyd, eine Gewichtszunahme des Kölbchens war erst zu beobachten, als wir dasselbe in geschmolzenes Zink (415.3° Person) eintauchten. Um eine Ueberhitzung des Zinks sicher zu vermeiden, wurde die Flamme unter dem Zinkbade so regulirt, dass immer die oberste Schicht des Zinks eben im Erstarren begriffen war, dass sich aber doch niemals eine feste Decke auf dem Metalle bilden konnte. Folgende kleine Tabelle enthält die wichtigsten unserer bei dieser Temperatur angestellten Beobachtungen:

Gewicht des Kalks vor der Erhitzung	Dauer der Einwirkung	Gewichts- zunahme	Kohlendioxyd auf 100 Theile Kalk
1.095 g	5 Stunden	0.045 g	4.1
-	8 -	0.045	4.1
0.373	5 -	0.017	4.5
0.302	13 -	0.046	15.2
-	21 -	0.041	13.6
0.256	40 -	0.081	31.6
-	50 -	0.117	45.7
-	60 -	0.054	21.1

Selbstverständlich wurde vor der Wägung des Kölbchens nach der Absorption die in dem Gefässe gebliebene, gasförmige Kohlensäure

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1847/48, 81.

stets durch Luft ersetzt, nach der Beendigung jeder Versuchsreihe wurde festgestellt, dass die Gewichtszunahme durch aufgenommene Kohlensäure bedingt war.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Schmelzhitze des Zinks als die Temperatur bezeichnet werden kann, bei der das wasserfreie Calciumoxyd beginnt, unter gewöhnlichem Luftdruck Kohlensäure aufzunehmen. Bei dieser Temperatur wird indessen vom Kalk keine bestimmte Menge Kohlensäureanhydrid absorbiert, eine constante Verbindung von Kalk und Kohlendioxyd bildet sich hier nicht. Im Allgemeinen wird um so mehr Kohlensäure aufgenommen, je länger die Einwirkung der Substanzen auf einander andauert. Das von uns beobachtete Maximum der Kohlensäureabsorption beträgt etwas mehr als die Hälfte der Kohlensäuremenge, welche der Kalk zur Bildung des neutralen Carbonates bedürfte (auf 100 Theile CaO , 78.57 Theile CO_2).

Auffallend ist es, dass bei zwei Versuchen die Menge des absorbierten Kohlensäureanhydrides bei längerem Erhitzen wieder abnahm. Es liegt der Gedanke sehr nahe, dass eine beginnende Dissociation der Grund dieser Erscheinung sein könnte. Für diese Annahme spricht die in der oben citirten Arbeit von H. Rose niedergelegte Beobachtung, dass 2.485 g Calciumcarbonat schon bei 200° im Luftstrome einen Gewichtsverlust von 0.004 g Kohlensäure erlitt, dass dieser Austritt von Kohlensäure aber erst zunahm, als die Substanz in einem Platintiegel erhitzt wurde, der in einem zweiten Platintiegel stand, und nun der Apparat so stark geheizt wurde, dass der äussere Tiegel stark rothglühend war, „also die Temperatur im inneren Tiegel wohl 400° überstieg“. Unter diesen Verhältnissen verlor dieselbe Substanz weitere 0.004—0.005 g Kohlensäureanhydrid.

In der oben angeführten Abhandlung geben Erdmann und Marchand an, dass der Austritt von Kohlendioxyd an dem Calciumcarbonat bei 200° beginne, bei 400° aber überschreite die aus 14 g Calciumcarbonat ausgetriebene Menge der Kohlensäure nicht 0.0093 g.

Wir wiederholten auch diesen Versuch. Ein Präparat von gefälltem Calciumcarbonat, das nach der Vorschrift von H. St. Claire-Deville zum Zweck des Aufschliessens von Silicaten bereitet war, und welches nach dem Trocknen bei 120° 43.98 pCt. Kohlensäure enthielt, sich also als durchaus rein erwies, wurde benutzt. 0.780 g dieser scharf getrockneten Substanz verloren, als sie in einem langsamen Strom von trockener Luft im Zinkbade erhitzt wurden, nach 10 Stunden 0.011 g Kohlensäureanhydrid und dieser Gewichtsverlust nahm nicht mehr zu bei weiterem Erhitzen auf dieselbe Temperatur.

Durch diese Beobachtung wird bestätigt, dass selbst das fertig gebildete neutrale Calciumcarbonat bei der Temperatur des schmelzenden Zinks nicht ganz beständig ist. Es kann daher nicht auffallen, dass

bei dem obigen Versuche, bei dem der Gehalt der den Kalk umgebenden Atmosphäre an Kohlensäureanhydrid vielleicht nicht ganz constant war, Schwankungen im Kohlensäuregehalte des entstandenen Carbonates hervortraten. Offenbar befindet sich das Calciumcarbonat bei der Schmelztemperatur des Zinks schon innerhalb der Dissociationsgrenzen, aber die vollständige Zersetzung des Salzes wird auch bei Entfernung der frei werdenden Kohlensäure bei dieser Temperatur verhindert durch die Gegenwart von überschüssigem Aetzkalk.

Diese Versuche über die Wirkung von Säureanhydriden auf wasserfreie Oxyde werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Karlsruhe, im Juli 1879.

389. F. Hoppe-Seyler: Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Jeder Versuch zur Erklärung der Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen fordert mit Nothwendigkeit die Annahme einer ergiebigen Quelle der Activirung des Sauerstoffs innerhalb der Organismen. Ausgehend von dieser unumgänglichen Hypothese habe ich zunächst unter etwas einfacheren Verhältnissen, wie sie bei der Fäulniss auftreten, Aufschlüsse zu finden gesucht und mich bald überzeugt, dass die Bildung von freiem Wasserstoffgas nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, dass dagegen bei Zutritt von Sauerstoff zu faulenden Flüssigkeiten nicht allein der nascirende Wasserstoff oxydirt wird, sondern auch energische Oxydationsprocesse eintreten. Die einfachste Erklärung dieser Thatsache war die Annahme, dass der nascirende Wasserstoff, indem er selbst mit Sauerstoff in Verbindung tritt, die Erregung eines oder mehrerer anderer Sauerstoffatome hervorrufe ¹⁾. Es war nun ausserdem zu schliessen, dass, wenn dies bei den Fäulnissprocessen der Fall sei, auch überall, wo Wasserstoff bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff frei wird, die Activirung des Sauerstoffs erfolgen müsse. Um hierüber Gewissheit zu erhalten und zugleich die Möglichkeit anderer Erklärungen auszuschliessen, wandte ich mich an die leicht zersetzliche, von Graham entdeckte und vorzüglich untersuchte Verbindung von Palladium mit Wasserstoff, die man durch Elektrolyse oder durch Erwärmen von Palladiumblech in einem Strome von reinem Wasserstoffgas leicht erhält. Graham hat bereits die energische reducirende Wirkung des mit Wasserstoff beladenen Palladiums beschrieben; ich habe nicht nöthig anzuführen, dass ich seine Angaben in meinen Versuchen bestätigt fand, nur möchte

¹⁾ vergl. Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 12, S. 1.