

und Kochsalz gefüllten Kühlers eine nicht unerhebliche Menge fester Kohlensäure gewinnen, wenn man das Gas im Innern des Kühlers in den flüssigen Zustand überführt und dann erst expandiren lässt.

Im Allgemeinen möchte ich jedoch rathen, die Kohlensäure nur direct aus der Flasche expandiren zu lassen und den Rest, der am Ende als Gas in der Flasche bleibt, verloren zu geben.

Die stärksten Temperaturniedrigungen erhält man, wenn man auf die feste Kohlensäure so viel Aether giesst, dass ein nicht zu steifer Brei entsteht. Sind die Apparate einmal abgekühlt, dann erhält sich die niedrige Temperatur, auch wenn nur noch wenig feste Kohlensäure in dem Aether vorhanden ist, die Masse daher ganz dünnflüssig wird.

Um bei ganz niederer Temperatur ausgeschiedene Körper, die sich bei hoher Temperatur zersetzen, abfiltriren zu können, stellt man sich zweckmässig Kalttrichter her, die eine den allgemein angewendeten Heisstrichtern entgegengesetzte Anwendung gestatten. Man kann dieselben entweder in der Weise herrichten, dass man gewöhnliche Glastrichter in einem passenden Pappkasten mit trockener, reiner Wolle gut verpackt oder indem man gut verpackte Doppeltrichter herstellt, in deren Zwischenraum sich ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure befindet. Um die Ausscheidung des Wasserdampfes der Luft in der zu filtrirenden Masse zu verhindern, bedeckt man den Trichter mit einem kleinen Sieb, auf dem feste Kohlensäure ausgebreitet liegt. Die Luft verliert dann, indem sie die feste Kohlensäure durchdringt, ihre gesammte Feuchtigkeit.

**504. Walther Hempel und Johannes Seidel:  
Ueber Verbindungen des Kohlendioxyds mit Wasser,  
Aethyläther und Alkoholen.**

(Eingegangen am 30. November.)

Unter Anwendung der in vorhergehender Abhandlung beschriebenen Einrichtungen, wurden die nachfolgenden Versuche angestellt.

Wroblewski hat gezeigt, dass das Kohlendioxyd sich mit Wasser zu verbinden vermag, und aus dem Druck und Volumen, welche in eine enge Glasröhre eingeschlossenes Wasser und Kohlendioxyd ergeben, geschlossen, dass die Verbindung die Zusammensetzung  $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  hat. Villard und R. Jarry gaben an, dass der Verbindung die Zusammensetzung  $\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  zukomme. Da über die Eigenschaften der Verbindung nur wenige Angaben vorliegen und die Zahlen über die Zusammensetzung erheblich von einander abweichen,

so haben wir dieselben einer experimentellen Untersuchung unterworfen.

Zum Zweck der Darstellung des Hydrats wurde in eine etwa 8 mm weite, unten zugeschmolzene Glasröhre eine abgewogene Menge Wasser gebracht und nach dem Abkühlen der Röhre auf  $-79^{\circ}$  diese mit fester Kohlensäure vollgestopft und hierauf im Feuer eines Gebläses zugeschmolzen.

Beim Erwärmen des Rohres auf Zimmertemperatur zeigten sich zwei scharf von einander getrennte Flüssigkeitsschichten. Das Wasser befand sich unter der flüssigen Kohlensäure. Beim langsamen Abkühlen schied sich bei einer Temperatur von etwa  $0^{\circ}$  eine krystallinische Masse aus, die unter dem Druck der flüssigen Kohlensäure bei  $8^{\circ}$  unter Zersetzung zu schmelzen begann.

Zum Zweck der Untersuchung wurde die Röhre nach dem Abkühlen auf  $-79^{\circ}$  aufgebrochen und mittels eines Stückes Gummischlauchs daran eine Capillarröhre befestigt, welche gestattet, die beim Erwärmen sich entwickelnde Kohlensäure über Quecksilber in einem kleinen gläsernen Gasometer aufzufangen.

Beim langsamen Erwärmen entwickelt sich zunächst ziemlich stürmisch das überschüssige Kohlendioxyd. Die Gasentwicklung hörte bei  $-25^{\circ}$  fast vollständig auf, fing aber bei einer Temperatur von  $-2^{\circ}$  wieder von Neuem an und wurde bei einer Temperatur zwischen  $0$  und  $+15^{\circ}$  erneut sehr lebhaft. Nachdem die Gasentwicklung völlig beendigt war, wurde die zwischen den Temperaturen  $-25^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  entwickelte Kohlensäure gemessen, das in der Röhre zurückgebliebene Wasser durch Wägung bestimmt.

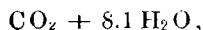
Die Versuchswerthe waren die Folgenden:

von  $-25^{\circ}$  bis  $-2^{\circ}$  entwickelt Kohlensäure 5.3 ccm.

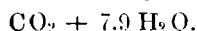
von  $-2^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  „ „ 152.9 „

zurückgebliebenes Wasser 0.998 g.

Zieht man die zwischen  $-25^{\circ}$  bis  $-2^{\circ}$  entwickelte Kohlensäure nicht mit in Rechnung, so entspricht das einer Molekular-Verbindung von der Formel



rechnet man die 5.3 ccm dazu, so entspricht dies der Formel

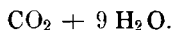


Die Verbindung der Kohlensäure mit Wasser wurde demnach auf ganz anderem Wege genau den von Wroblewski gefundenen Zahlen entsprechend dargestellt. Beim zweiten Versuche wurde eine gleiche Röhre 4 Tage lang in Eiswasser liegend, also bei einer Temperatur von wenig über  $0^{\circ}$  aufbewahrt und dann aufgebrochen und wie oben beschrieben behandelt. Die Erscheinungen waren genau die gleichen wie beim ersten Versuch. Dabei entwickelten sich

|          |        |                     |           |       |                     |
|----------|--------|---------------------|-----------|-------|---------------------|
| zwischen | — 25   | — 15.5 <sup>0</sup> | . . . . . | 20    | ccm CO <sub>2</sub> |
| »        | — 11.5 | — 1.1 <sup>0</sup>  | . . . . . | 21    | » »                 |
| »        | — 1.1  | — 1 <sup>0</sup>    | . . . . . | 21.5  | » »                 |
| »        | — 1    | — 0 <sup>0</sup>    | . . . . . | 22.5  | » »                 |
| »        |        | 0 <sup>0</sup>      | . . . . . | 43    | » »                 |
| »        | 0      | + 15.2 <sup>0</sup> | . . . . . | 172.5 | » »                 |

Die Wassermenge wog 1.168 g.

Die Gesammtmenge der entwickelten Kohlensäure entspricht der Formel



Hiernach bildet das Kohlendioxyd mit Wasser Verbindungen, die unter dem Druck von 43 Atm. bei 8<sup>0</sup> schmelzen und unter Atmosphärendruck sich bei — 2<sup>0</sup> schnell zersetzen.

#### Verhalten von Kohlendioxyd, Wasser und Aethyläther.

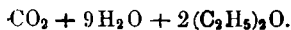
Bringt man in wasserhaltigen Aether feste Kohlensäure, so beobachtet man die Ausscheidung eines krystallisirten, festen Körpers, der schon in seinem äusseren Ansehen sich deutlich von der festen Kohlensäure unterscheidet. Um zu untersuchen, wie dieser Körper zusammengesetzt ist, wurde in der Weise verfahren, dass man durch Vorversuche feststellte, wieviel man in wasserfreiem Aether feste Kohlensäure eintragen kann, bis ungelöste feste Kohlensäure zurückbleibt. Hierauf wurde in mit Wasser gesättigtem Aether die so gefundene Anzahl von Grammen fester Kohlensäure eingetragen und der entstandene Niederschlag auf einem Kalttrichter abfiltrirt. Durch Vorversuche hatte man sich ferner überzeugt, dass es möglich ist, ein Gemisch von Aether, Wasser und Kohlensäure in der Weise zu analysiren, dass man die Kohlensäure bei Temperaturen, die 0<sup>0</sup> nicht wesentlich überschreiten, abgasen lässt, dann durch Einstellen des Gefässes in Wasser von 37<sup>0</sup> den Aether verkocht und schliesslich das Wasser durch Erhitzen auf 100<sup>0</sup> bestimmt.

Selbstverständlich ist auf diese Weise eine absolut scharfe Trennung nicht möglich, doch lehrte das Experiment, dass der Versuchsfehler sich nur innerhalb Grenzen bewegen, die 2—3 pCt. nicht überschreiten.

Die Analyse der fraglichen Substanz ergab:

1. Analyse. 0.83 g Kohlendioxyd, 0.7 g Aether, 0.2 g Wasser. Diese Zahlen entsprechen dem Molekulargewichtsverhältniss von 18:9:11, was der Formel  $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  sehr nahe kommt.

2. Analyse. 0.1 g Kohlendioxyd, 0.1 g Aether, 0.2 g Wasser entspricht dem Molekulargewichtsverhältniss 23:13:111 und der Formel



3. Analyse. 1.2 g Kohlendioxyd, 2.2 g Aether, 0.7 g Wasser entspricht dem Verhältniss 27:30:39.

4. Analyse. 0.8 g Kohlendioxyd, 2.3 g Aether, 0.4 g Wasser entspricht dem Verhältniss 18:40:22.

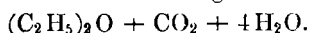
5. Analyse. 1.4 g Kohlendioxyd, 0.7 g Aether, 0.3 g Wasser entspricht dem Verhältniss 32 : 10 : 17.

6. Analyse. 0.7 g Kohlendioxyd, 1.6 g Aether, 1 g Wasser entspricht dem Verhältniss von 16 : 22 : 56.

7. Analyse. 0.4 g Kohlendioxyd, 0.6 g Aether, 0.7 g Wasser entspricht dem Verhältniss von 9 : 8 : 40.

8. Analyse. 1.3 g Kohlendioxyd, 0 g Aether, 0.4 g Wasser entspricht dem Verhältniss 30 : 0 : 22.

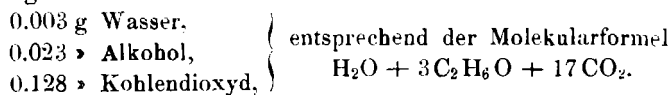
Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass der beim Kühlen von wasserhaltigem Aether mit fester Kohlensäure sich auscheidende weisse Körper eine wechselnde Zusammensetzung hat, je nach der Temperatur, bei der er isolirt wird. Filtrirt man den Körper sofort nach dem Eintragen der überschüssigen Kohlensäure ab, so enthält er fast nur Kohlendioxyd, sehr wenig Wasser und eine Spur Aether. Vielleicht ist die Fähigkeit der Kohlensäure, mit Wasser oder Aether in Reaction zu treten, wie an eine obere, so auch an eine untere Temperaturgrenze gebunden, weshalb man beim sehr raschen Arbeiten keine genügende Umsetzung erhält. Lässt man die Temperatur nach dem Eintragen allmählich steigen, so reichert sich der Körper immer mehr an Aether und besonders an Wasser an, während der Kohlensäuregehalt abnimmt. Bei ca.  $-50^{\circ}$  hat der Körper annähernd die Zusammensetzung



#### Verbindung des Kohlendioxyds mit Alkoholen.

Beim Zusammenbringen von Alkoholen mit flüssiger Kohlensäure erhielten wir bei gewöhnlicher Temperatur homogene Mischungen, deren Erstarrungspunkt viel höher als der Erstarrungspunkt des Alkohols liegt; es muss darum eine chemische Verbindung eingetreten sein.

Bei Gegenwart von Wasser bilden sich Verbindungen von Wasser, Kohlensäure und Alkohol. So zeigt eine derartige, aus Aethylalkohol, Wasser und fester Kohlensäure gewonnene Substanz die Zusammensetzung:



Um die Monoalkylester der Kohlensäure darzustellen, wurde in der Weise verfahren, dass man in eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre, an welche ein passendes, kleines, eisernes Ventil angesetzt war, gewogene Mengen der reinen Alkohole brachte, hierauf einen Ueberschuss von flüssigem Kohlendioxyd hinein destillirte und dann so viel von der flüssigen Kohlensäure abdunsten liess, dass der zurückbleibende Rest der Alkohole und des Kohlendioxyds genau im Molekularverhältniss vorhanden war.

Beim Zusammenbringen der Alkohole und des Kohlendioxyds zeigten sich stets sehr starke Volumcontractionen.

Die so dargestellten Verbindungen zeigten die im Nachfolgenden aufgeführten Schmelzpunktszahlen.

Monomethylkohlen säure ester, entstanden durch Zusammenbringen von Methylalkohol und flüssiger Kohlen säure in Quantitäten, die der Formel  $\text{CH}_4\text{O} + \text{CO}_2$  entsprechen, erstarrt bei  $-79^\circ$  zu einer gallertartigen Masse, die bei  $-57^\circ$  bis  $-60''$  schmilzt.

Monoäthylkohlen säure ester,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2$ , erstarrt zwischen  $-63^\circ$  und  $-67^\circ$  und schmilzt zwischen  $-61^\circ$  und  $-57''$ .

Monopropylkohlen säure ester,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{CO}_2$ . Die Mischung des Propylalkohols mit flüssiger Kohlen säure scheidet sich beim starken Abkühlen in zwei Schichten, die bei  $-56^\circ$  beide erstarren. Beim Erwärmen schmilzt ein Theil bei  $-56^\circ$ , das Uebrige bei  $-50^\circ$ , die homogene Mischung erfolgt aber erst bei viel höherer Temperatur.

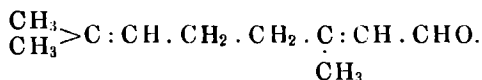
Tertiärer Monobutylkohlen säure ester erstarrt bei  $-36^\circ$ , schmilzt bei  $-15^\circ$  bis  $-10''$ .

Monoamylkohlen säure ester. Die Mischung wird bei  $-60^\circ$  zähe, erstarrt aber erst völlig bei  $-72^\circ$  zu einer porzellanartigen Masse, die bei  $-60^\circ$  schmilzt.

## 505. F. W. Semmler: Ueber Citral (Geranial) und Lemon-grasöl.

(Eingegangen am 2. December.)

Durch Oxydation<sup>1)</sup> von Geraniol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , mit Bichromat und Schwefelsäure erhält man den Aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ; dieser Aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  wurde als identisch erkannt mit dem Aldehyd Citral, welcher sich in einer grossen Anzahl von ätherischen Oelen vorfindet. Durch Abbauresultate mit Kaliumpermanganat ergab sich<sup>2)</sup> folgende zweifellose Constitution:



Condensirt man diesen Aldehyd Citral mit Aceton, so gelangt man zum Pseudojonon, welches seinerseits durch Invertirung in Jonon, das Veilchenaroma, übergeht. Alle diese Thatsachen sind durch eine recht grosse Anzahl von Arbeiten im Laufe der Jahre festgestellt und immer wieder von Neuem controllirt und als richtig erkannt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2965 und 3556.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2708 und 28, 2130.