

Der untersuchte Bröggerit ist also ein complicirtes Salz der Uransäure mit den Basen Uranoxydul, Thor- und anderen seltenen Erden und Bleioxyd. Dieses besteht hauptsächlich aus gewöhnlichem Bleioxyd und schätzungsweise aus etwa einem Procent des radioactiven Metalloxydes.

Ueber den Gang der Analyse brauchen wir hier keine detaillirten Angaben zu machen, da wir nach dem Abrauchen des Minerals mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff füllten und die specielleren Trennungen der Thor- und Ytter-Erden genau nach den Vorschriften, die Jannasch in seinem bekannten Leitfaden giebt, ausführten.

146. Walther Löb: Ueber pyrogenetische Reactionen mittels des elektrischen Stromes.

[Aus dem Bonner Universitätslaboratorium].

(Vorläufige Mittheilung).

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Die Veröffentlichung von W. Ipatiew¹⁾ über pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen veranlasst mich zu der kurzen Mittheilung einer im Gange befindlichen Untersuchung über Zersetzungen bei hohen, auf elektrischem Wege erzeugten Temperaturen.

Bereits im Jahre 1860 haben Buff und Hofmann²⁾ die Wirkung des Inductionsfunken, des Flammenbogens, sowie elektrisch glühender Platin- und Eisen-Drähte auf einige Gase und Dämpfe eingehend untersucht. Später hat Lepsius³⁾ den Kohlenlichtbogen zur Zersetzung von Gasen und zur Demonstration volumetrischer Beziehungen, sowie zur Darstellung von Wassergas aus flüssigem und gasförmigem Wasser benutzt. Ferner theilte Bredig⁴⁾ einige qualitative Versuche über das Verhalten einzelner organischer Flüssigkeiten gegen den Inductionsfunken und den Kohlenlichtbogen mit.

Die beobachteten Erscheinungen lassen keinen Zweifel, dass sich hier pyrogenetische Reactionen bei sehr hohen Temperaturen abspielen.

Durch den in nichtleitenden Flüssigkeiten und Dämpfen erzeugten Lichtbogen ist man im Stande elektrische Energie mittelbar — vermöge der Wärmewirkung des Stromes — in chemische Energie

¹⁾ Diese Berichte 34, 596 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 113, 129 [1860].

³⁾ Diese Berichte 23, 1418, 1637, 1642 [1890].

⁴⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 4, 514 [1898].

umzusetzen, während bei Elektrolyten unter gleichen Verhältnissen die Bildung eines Lichtbogens ausbleibt, da hier die elektrische Energie unmittelbar in chemische übergehen kann. Der geringe Umfang unserer Kenntnisse über diese elektrothermischen Zersetzungen veranlasste mich, das Studium dieses Gebietes in Angriff zu nehmen.

Der Grad der Zersetzung durch einen Kohlenlichtbogen von bestimmter Stärke ist natürlich im höchsten Maasse abhängig von der chemischen Natur der Flüssigkeit oder des Dampfes, in welchem der Lichtbogen erzeugt wird. Während Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Eisessig und andere aliphatische Flüssigkeiten und deren Dämpfe Zerlegungen ohne nennenswerthe Verkohlung erleiden und Producte liefern, die zu den Ausgangsmaterialien im nahen chemischen Zusammenhang stehen, werden Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Naphthalin, Phenol und andere Glieder der aromatischen Reihe unter reichlicher Kohleabscheidung völlig zerstört. Hieraus geht hervor, dass die durch den Lichtbogen zugeführte Energie zur Erzielung pyrogenetischer Reactionen bei den genannten aromatischen Substanzen zu gross ist, und ich beschloss daher, den Lichtbogen durch Metalldrähte, die elektrisch zum Glühen gebracht werden, zu ersetzen. Es gelang so, in bequemer Versuchsanordnung bei aliphatischen und aromatischen Substanzen einfachere Reactionen zu erzielen und gleichzeitig die Abhängigkeit der Zersetzungsproducte von dem Material des glühenden Körpers, sowie von seiner Temperatur kennen zu lernen. Da meine Versuche noch nicht zum Abschluss gebracht sind, beschränke ich mich auf Angabe der Methode und einiger Resultate.

Zersetzungen mit dem Kohlenlichtbogen.

Als Zersetzungsgefäss dient ein dreifach tubulirtes Glaskölbchen ungefähr von der Form und Grösse des Beckmann'schen Siedegefässes für Molekulargewichtsbestimmungen. Jeder der beiden seitlichen gleich grossen Hälse des Kölbchens nimmt einen dünnen Kohlenstab, der durch die Durchbohrung eines dicht schliessenden Pfropfens geführt ist, auf, sodass die Elektroden im Innern des Gefässes in spitzem Winkel gegeneinander stehen. Der mittlere Tubus trägt einen Rückflusskühler, welchem sich eine Vorrichtung zum Auffangen der entweichenden Gase anschliesst. Durch Bemessung des Flüssigkeitsvolumens im Zersetzungskolben hat man es in der Hand, den Lichtbogen in der Flüssigkeit oder im Dampf zu erzeugen. Im letzteren Falle wird die Substanz zum Sieden erhitzt und der Strom geschlossen, wenn die Luft durch den Dampf verdrängt ist. Mit Gleich- und Wechsel-Strom wurde dasselbe Ergebniss erhalten, und der grösseren Bequemlichkeit halber schliesslich nur der letztere be-

nutzt (110 Volt, eingeschalteter äusserer Widerstand 11 Ohm). Die Resultate sind nahezu davon unabhängig, ob der Lichtbogen in der Flüssigkeit oder im Dampf erzeugt wird. Die quantitative Zusammensetzung der Gase (in Volum-Procenten angegeben) schwankt bei den einzelnen Versuchen etwas und scheint von den zufällig getroffenen Bedingungen im Lichtbogen abhängig zu sein.

Wasser. Während Lepsius¹⁾ bei seiner Anordnung durch den Lichtbogen im flüssigen Wasser und im Wasserdampf ein Gas erhielt, welches zu gleichen Volumtheilen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehend, lieferte mir die Zersetzung des Wassers im Bogenlicht ein Gas, das, neben ca. 50 pCt. Wasserstoff und 40 pCt. Kohlenoxyd, noch ungefähr 7 pCt. Kohlensäure, 0.8 pCt. ungesättigte und 2 pCt. gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält.

Methylalkohol liefert: Ameisensäure²⁾; ferner ca. 39 pCt. Methan, 45 pCt. Wasserstoff, sowie geringere Mengen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Acetylen. Formaldehyd entsteht hierbei nicht.

Eisessig liefert: ca. 35 pCt. Kohlenoxyd, 26 pCt. Wasserstoff, 15.5 pCt. Kohlensäure, 12 pCt. gesättigte und 7 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Benzol. Unter starker Verkohlung färbt sich das Benzol braun, aus der Flüssigkeit ist keine reine Substanz isolirbar. Das entweichende Gas besteht aus 86—90 pCt. Wasserstoff, sowie geringen Mengen gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Ebenso liefert Naphtalin unter starker Verkohlung hauptsächlich Wasserstoff.

Zersetzungen mit glühenden Metalldrähten.

Ein Rundkolben von $\frac{3}{4}$ L Inhalt ist durch einen dreifach durchbohrten Pfropfen geschlossen. Die mittlere Durchbohrung nimmt den Rückflusskühler auf; in die beiden seitlichen Durchbohrungen sind zwei kurze Glasröhrchen eingesetzt, an deren unteren Enden je ein kurzes, starkes, hakenförmig gebogenes Kupfer- oder Nickel-Drahtstück eingeschmolzen ist.

Die Glasröhrchen sind zur Stromzufuhr mit Quecksilber gefüllt. An den beiden Drahtenden ist die aus dünnem (Platin-, Eisen-, Nickel- u. s. w.) Draht bestehende, 15—20 cm lange Glühspirale durch einfaches Umwickeln befestigt. Die im Kolben befindliche Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und nach Verdrängung der Luft die Spirale,

¹⁾ Diese Berichte 23, 1640 [1890].

²⁾ Ueber das quantitative Verhältniss der nicht gasförmigen Zersetzungsproducte zu der gesammten Gasmenge sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

die sich im Dampfraum befinden muss, je nach der angewandten Stromstärke zu mehr oder weniger intensivem Glühen gebracht.

Ich gebe nur einige Resultate unter Verwendung von kirschroth glühendem Eisendraht. Die Ausbeuten sind von der Dauer der Einwirkung abhängig.

Methylalkohol liefert: Ameisensäure, wenig Trioxymethylen, ferner ca. 72 pCt. Wasserstoff, 20 pCt. Kohlenoxyd, 6.5 pCt. Methan und Spuren von Kohlensäure.

Gegenüber den Versuchen im Lichtbogen ist das Methan erheblich gegen das Kohlenoxyd zurückgetreten und die Wasserstoffmenge sehr gesteigert.

Benzol. Es entweicht wenig Gas, das noch nicht untersucht ist. Hauptproduct der Einwirkung ist Diphenyl; daneben entstehen geringe Mengen eines höher schmelzenden Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich Diphenylbenzol.

Anilin färbt sich unter Ammoniakabspaltung und geringer Gasentwicklung dunkel. Es konnten Diphenylamin und Carbazol isolirt werden.

Nitrobenzol zersetzt sich unter Dunkelfärbung und reichlicher Entwicklung von Stickstoffoxyd. Gleichzeitig entsteht ein fester, noch nicht genügend charakterisirter Körper.

Alle näheren Angaben werde ich nach Abschluss meiner Versuche mittheilen.

147. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Nachdem Oglialoro¹⁾ und Fittig²⁾ gefunden haben, dass bei nicht zu hoher Temperatur die Perkin'sche Synthese unter Bildung desjenigen Zimmtsäurederivats verläuft, welches dem angewandten Natriumsalze entspricht, und nachdem später Fittig und Stuart³⁾ nachgewiesen haben, dass die Reaction auch mit Salzen solcher zweibasischer Säuren, die zur Anhydridbildung unfähig sind, ausführbar ist, wird fast allgemein angenommen, es finde die Umsetzung zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz, nicht zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, statt⁴⁾.

¹⁾ Gazz. Chim. 8, 429; 9, 428, 433; 10, 481.

²⁾ Diese Berichte 14, 1824 [1881]; Ann. d. Chem. 216, 115.

³⁾ Diese Berichte 16, 1436 [1883]; und Chem. Soc. Transact. 53, 403.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 227, 55.