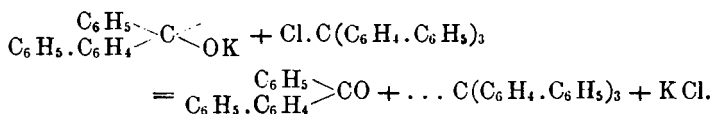


in Gemeinschaft mit G. Racky, daß dieses Äthan im Gegensatz zum Hexaphenyläthan der Kohlenstoffreihe, dem assoziierten Triphenylmethyl, eine absolut beständige Verbindung ist, welcher das Dissoziationsvermögen vollkommen fehlt.

Wie in den Triarylmethylen, so ist auch in den Metallketylen der dreiwertige Kohlenstoff außerordentlich reaktionsfähig. Unsrer Untersuchungen in dieser Richtung sind noch zu wenig weit gediehen, als daß wir bereits heute darüber Mitteilung machen könnten. Nur eine Reaktion, die wir gefunden, möchten wir bereits jetzt mitteilen, da sie gewissermaßen einen Übergang von den Metallketylen zu der zuerst bekannt gewordenen Körperklasse mit dreiwertigem Kohlenstoff, den Triarylmethylen, darstellt. Versetzt man die Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer solchen eines Triarylchlormethans, z. B. mit Tribiphenylchlormethan, so bildet sich momentan freies Tribiphenylmethyl nach folgendem Schema:



Wir ersuchen die Herren Fachgenossen, uns das Gebiet der Metallketylen zur weiteren systematischen Bearbeitung für die nächste Zeit zu überlassen. Wir beabsichtigen, auch Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen zum Gegenstand einer ähnlichen Untersuchung zu machen.

374. K. A. Hofmann, K. Schumpelt und K. Ritter: Über die Oxydierbarkeit der Kohle bei mittleren Temperaturen.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1913.)

Wie kürzlich¹⁾ mitgeteilt wurde, läßt sich amorphe Kohle durch eine mit Osmiumtetroxyd aktivierte Chloratlösung schon bei Wasserbad-Temperatur zu Kohlensäure, Mellogen und Mel-litsäure oxydieren, wobei die Kohle eine deutliche Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit annimmt.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Beobachtung zwecks elektromotorischer Verwertung fanden wir, daß die Oxydierbarkeit der Kohlen bei mittleren Temperaturen viel größer ist als man gewöhnlich annehmen pflegt.

¹⁾ B. 46, 1665 [1913].

So wirkt Calciumhypochlorit auch in verdünnter, wäßriger Lösung auf gewisse Kohlen derart lebhaft ein, daß unter schäumender Kohlensäure-Entwicklung in wenigen Sekunden die Oxydationsenergie des Systems verfügbar wird. Die treibende Kraft des entweichenden Gemisches von Dampf und Kohlendioxyd läßt sich motorisch verwerten, wenn man durch Isolierung den Verlust der in der Flüssigkeit erzeugten Verbrennungswärme vermeidet.

Merkwürdigerweise liefert die Kohle auch bei dieser energischen Oxydation ähnlich wie bei der langsamen Verbrennung¹⁾ durch Luft-sauerstoff neben Kohlendioxyd stets auch Kohlenoxyd bis zu 9 %. Dies erklärt sich aus vorausgehender Bildung von hochmolekularen, tiefbraunschwarz bis rot gefärbten fluorescierenden Carbonylverbindungen, die bei weiterer Oxydation zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfallen. Zum Unterschied von der schwarzen amorphen Kohle liefert Diamantpulver bei längerem Verweilen unter Hypochloritlösung ein weißes Suspensoid.

Setzt man amorphe, schwarze Kohle in Gegenwart von Alkalien während längerer Zeit bei 120—150° der Luft aus, so geht sie in die dunkelbraunen bis roten Kolloide über, liefert dann Formiat und Oxalat und schließlich als Endprodukt Carbonat.

Abgesehen von der anfänglich verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit, verhalten sich bei den von uns untersuchten Oxydationsvorgängen die verschiedenen Sorten amorpher Kohle so ähnlich, daß wir eine wesentliche chemische Strukturverschiedenheit nicht annehmen können.

Einwirkung von aktivierter Chloratlösung auf amorphe Kohlen. (Gemeinsam mit Hrn. Schumpelt.)

Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit der amorphen Kohlen gegen eine mit 0.05 g OsO_4 aktivierte Lösung von 25 g Natriumchlorat auf 100 g Wasser ist sehr verschieden und läßt sich in absteigender Reihe wie folgt anordnen: Zucker-Schwefelsäure-Kohle, Buchenholzkohle, Lampenruß, gereinigte Knochenkohle, geglühte Zuckerkohle, Kienruß, Lindenkohle, Acetylenruß. Durch Anätzen mit Natronlauge bei 120° unter Luftzutritt oder mit Hypochloritlösung werden diese Unterschiede fast aufgehoben, auch wenn man die Kohlen nachträglich mit Salzsäure und Ammoniakwasser auswäscht und damit die bei der Ätzung zunächst entstandenen mellogenartigen Stoffe entfernt; denn es kommt nur darauf an, der Kohle eine den Katalysator gut adsorbierende Oberfläche zu geben.

¹⁾ cf. Rhead und Wheeler, Soc. 101, 846.

Zur Beschleunigung der Reaktion, wirkt ein Zusatz von 1-proz. Essigsäure oder 1-proz. primärem Natriumphosphat sehr günstig. Ruthenchlorür und in geringerem Grade auch Mangansulfat erhöhen die katalysierende Wirkung des Osmiumoxydes in bemerkenswerter Weise, so daß auch Acetylenruß ohne weitere Vorbearbeitung oxydiert wird.

Um die oxydierende Kraft des Chlorates und die Verbrennungsenergie der Kohle zur schnellen, eventl. dynamisch verwertbaren Wirksamkeit zu steigern, wird Buchenholzkohle mit $\frac{1}{10}$ des Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und bei 500° geglüht, so daß die Säure wieder entweicht.

Bis zur schäumenden, in einem wärme-isolierten Gefäß anhalten- den Kohlensäure-Entwicklung kann man die Reaktionsfähigkeit steigern, wenn man Rohrzucker in bekannter Weise mit Schwefelsäure verkohlt, dann auf 500° erhitzt, den Rückstand mit Ammoniakwasser auswäscht und bei 250° trocknet. Solche Kohle löst sich beim Erwärmen in der aktivierten Kaliumchloratlösung rasch auf und liefert gegen 70 % der theoretisch zu erwartenden Kohlensäure, außerdem aber auch mellogenartige, rotbraune Produkte zu ca. 35 % des angewandten Kohlegewichtes. Dabei destilliert Ameisensäure fort nämlich für 100 g Kohle die 32 g Kalomel entsprechende Menge. Kühlt man ab noch bevor alles Kaliumchlorat verbraucht ist, so krystallisiert dieses in einer sehr auffallenden Form aus: zu Büscheln vereinigte, haarfeine, seidenglänzende Krystalle, die schief zum Achsenkreuz auslöschten und dem monoklinen System angehören. Trotz dem ungewöhnlichen Habitus liegt nur Kaliumchlorat vor, wie die Analyse ergab.

Merkwürdigerweise liefert die Chlorat-Oxydation der Kohlen ähnlich wie die langsame Verbrennung an der Luft und die später hier zu beschreibende Einwirkung von Hypochlorit neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd.

Z. B. entweicht aus 1. Buchenholzkohle beim Erwärmen mit 25-prozent. Natriumchlorat- und 0.05-prozent. Osmiumtetroxydlösung ein Gas, das aus 99 % CO_2 und 0.6 % CO besteht.

2. Durch starkes Glühen aus Rohrzucker bereitete Kohle liefert mit der gleichen Lösung in Gegenwart von 1 % primärem Natriumphosphat ein Gas mit 93 % CO_2 , 6 % CO , 0.5 % O_2 .

Vergleicht man bei 1. die verbrannte Kohlenstoffmenge mit dem verbrauchten Sauerstoff, so findet man, daß beide nahezu in dem Verhältnis stehen, welches die Bildung von Kohlendioxyd erfordert: Verbraachte Kohle 6.6 g, verbrauchter Sauerstoff 17.5 g; demgemäß ist hier auch die Ausbeute an Mellogen und an Mellitsäure nur gering.

Dagegen beträgt für 2. die unter gleichen Umständen verbrauchte Kohle = 12.6 g und der verbrauchte Sauerstoff 21 g. Dabei werden 5 g Mellogen und 2 g Mellitsäure gebildet.

Zur Gewinnung von Mellogen geht man zweckmäßig von frisch-geglühtem Lampenruß aus, kocht diesen am Rückflußkühler mit der aktivierten Chloratlösung (30 g KClO_3 auf 10 g Ruß) so lange, bis die Kohle nach dem Auswaschen mit Wasser sich fast ganz in verdünntem, wäßrigem Ammoniak auflöst. Auch hierbei werden kleine Mengen Ameisensäure gebildet.

Durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Ausziehen mit verdünnter Salzsäure gewinnt man einen glänzend schwarzen Rückstand, der sich in Ammoniakwasser mit tief schwarzbrauner Farbe auflöst, aber von reinem Wasser nur langsam mit gelbbrauner Farbe aufgenommen wird und nach Salzsäurezusatz ausfällt. Alkohol und Äther lösen kaum.

Diese dem Mellogen von Bartoli¹⁾ und Papasogli ähnliche Substanz ist ein typisches Kolloid und wird demgemäß durch saure Elektrolyte ausgefällt. Die Analyse der bei 100° trocknen Substanz stimmt annähernd auf $\text{C}_{10}\text{O}_3\text{H}_2$, doch ist das Molekulargewicht allem Anscheine nach viel größer.

Dieses Material ist sehr geeignet zur Darstellung von Mellitsäure; man kann entweder mit angesäuerter aktivierter Chloratlösung weiter oxydieren oder man läßt Hypochloritlösung einwirken.

Einwirkung von Calciumhypochlorit auf amorphe Kohle und auf Diamant. (Gemeinsam mit Hrn. Ritter.)

Bekanntlich²⁾ werden Kohlen durch alkalische Hypochloritlösungen zu Mellogen und in geringem Maße auch zu Mellitsäure oxydiert. Fester Chlorkalk erwärmt sich beim Mischen mit gepulverter Holzkohle und verpufft³⁾ schließlich infolge der Oxydationswärme.

Unsere Versuche wurden veranlaßt durch den naheliegenden Vergleich des Chlorats mit den Hypochloriten und bezweckten festzustellen, in welchem Grade sich die Verbrennungsenergie der Kohle gegen den an Chlor gebundenen Sauerstoff in Gegenwart von Wasser gewinnen läßt.

Als Hypochlorit verwendeten wir ein Calciumhypochlorit (mit 75 % wirksamem Chlor), das uns von den Griesheimer Elektronwerken freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Die sehr bedeutenden Vorteile, welche dieses Präparat gegenüber dem Chlorkalk bietet,

¹⁾ G. 11, 468; 13, 37. ²⁾ Bartoli und Papasogli, G. 12, 113.

³⁾ Gmelin-Kraut, II, 2, 270.

sollen in unseren späteren Mitteilungen näher besprochen werden; hier sei nur hervorgehoben, daß dauerhafte konzentrierte Calciumhypochloritlösungen mit 0.053 g Sauerstoff pro 1 ccm sich nur mit dem Griesheimschen Präparat darstellen ließen.

Die anfängliche Reaktionsfähigkeit der Kohlen gegen Calciumhypochloritlösungen ist sehr verschieden und fällt nach der Reihe: Buchenholzkohle, Lampenruß, Acetylschwarz, Kienruß, Lindenkohle, Rohrzuckerkohle, Kohlendioxyd-Magnesiumkohle, ab. Wenn man aber nach erfolgter Einwirkung die zurückgebliebenen Kohlen mit Salzsäure und Ammoniakwasser wäscht und bei 140° trocknet, so verhalten sie sich bei erneuter Einwirkung von Hypochloritlösung sehr ähnlich. Z. B. werden so¹⁾ vorbehandelter Acetylenruß und Lindenkohle von Hypochloritlösung mit 0.04 g Sauerstoff pro 1 ccm unter heftigem Aufschäumen und starker Erhitzung sofort oxydiert, und auch die reinste aus Kohlendioxyd mit Magnesium reduzierte Kohle bewirkt nach einigen Minuten heftiges Sieden. Es folgt daraus, daß wie bei den Versuchen mit aktivierten Chloratlösungen nach erfolgter Ätzung und dadurch gesteigerter Adsorptionsfähigkeit die verschiedenen amorphen Kohlen fast gleich leicht oxydierbar sind. Auch stimmen die Oxydationsprodukte aus den anfänglich verschiedenen Kohlen überein; es entweicht neben wenig Kohlenoxyd massenhaft Kohlen-säure, und die zurückbleibende Kohle gibt nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und dann Ammoniakwasser an dieses reichliche Mengen des braunschwarzen Kolloides ab, das wir bei den Oxydationen mit aktivierter Chloratlösung bereits erwähnt haben.

Ganz anders verhalten sich die krystallisierten Kohlen. Acheson-Graphit aus englischer Kohle wurde bei mehrtägigem Stehen mit der Hypochloritlösung nicht merklich verändert; aber Diamantpulver war nach 14-tägigem Behandeln mit der zehnfachen Menge einer Hypochloritlösung von 0.043 g Sauerstoff pro 1 ccm deutlich angegriffen worden. Der Rückstand enthielt kein Hypochlorit mehr, sondern neben Diamant nur etwas Chlorat und Carbonat. Das Diamantpulver wurde mit Salzsäure ausgewaschen und dann mit Ammoniakwasser behandelt. Dabei ging nicht wie bei den amorphen Kohlen eine braunschwarze, sondern eine sehr starke, helle, milchige Trübung in Lösung, die ein dichtes Doppelfilter durchdrang und durch Ansäuern aus dem Filtrat als fast weiße amorphe Fällung abgeschieden wurde. Um die Beimengung von Filterfasern zu vermeiden, dekantierten wir das staubfeine Sediment wiederholt mit Salz-

¹⁾ Im gleichen Sinne aktivierend wirkt Behandlung mit konzentrierter Natronlauge unter Luftzutritt bei 150°.

säure, dann mit Alkohol und Äther. Nach dem Trocknen bei 120° war die Ausbeute gegen 1% des verwendeten Diamantpulvers. Die Elementaranalyse ergab einen Gehalt von 86.74% C und 10.33% H_2O . Der nicht gelöste Diamant wurde mit Königswasser abgedampft und erneut mit Calciumhypochloritlösung behandelt. Auch diesmal ging bei schließlichem Auswaschen mit Ammoniakwasser eine starke, helle, fast weiße Trübung durch das dichteste Filter.

Da wir angesichts der Wichtigkeit des Gegenstandes beabsichtigen, diese völlig unerwartete Beobachtung ausführlich zu verfolgen, bitten wir, diesen Teil unserer Arbeit als vorläufige Mitteilung ansehen zu wollen.

Zur Bestimmung der bei der Oxydation amorpher Kohlen mit Calciumhypochloritlösung entweichenden Gase ließen wir das Oxydationsmittel zu den mit Wasser ausgekochten und damit durchtränkten Kohlen langsam zufließen. Nachdem alle Luft verdrängt war, wurde das Gas in einem mit Wasser gefüllten Azotometer aufgefangen, dessen Sperrwasser vorher mit dem Gas gesättigt war.

1. Das aus überschüssiger Buchenholzkohle mit Hypochloritlösung von 0.025 g Sauerstoff pro 1 ccm entwickelte Gas enthielt:

89.8% CO_2 , 9.3% CO, 0.3% O_2 ;

2. aus Lampenruß mit derselben Hypochloritlösung:

93.4% CO_2 , 6.0% CO, 0.4% O_2 ;

3. aus Acetylschwarz mit derselben Hypochloritlösung, aber bei Wasserbadtemperatur entwickelt:

94.5% CO_2 , 4.0% CO, 1.5% O_2 ;

4. Chlorkalklösung mit 0.0234 g Sauerstoff in 1 ccm gab mit Buchenholzkohle ein Gas:

92.8% CO_2 , 5.8% CO, 0.2% O_2 .

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß Calciumhypochloritlösung durch die Kohle nicht zu Chlorid und gasförmigem Sauerstoff katalysiert wird, sondern daß eine vollkommene Ausnutzung des Sauerstoffs erfolgt.

Sehr auffallend ist das konstante Auftreten von Kohlenoxyd neben Kohlensäure. Um jeden Irrtum auszuschließen, fingen wir bei Parallelversuchen das Gas über Kalilauge auf und erhielten bei 1. ein Gas von 90.2% CO, bei 2. von 94.4% CO, bei 3. von 68% CO und 18% O_2 , bei 4. von 89.6% CO. Auch bestimmten wir das Kohlenoxyd nicht nur mittels salzsaurer Kupferchlorürlösung, sondern wir wiesen auch qualitativ seine Gegenwart mittels Palladiumchlorür-Natriumacetatlösung nach. Erinnt man sich daran, daß auch die Oxydation mit aktivierter Chloratlösung Kohlenoxyd ergibt und daß

Rhead ¹⁾ und Wheeler sowie Mahler ²⁾ das gleichzeitige Auftreten von Kohlenoxyd neben Dioxyd bei der langsamen Verbrennung amorpher Kohlen durch Luftsauerstoff nachgewiesen haben, so kommt man zu dem Schluß, daß der endgültigen Oxydation der Kohle die Bildung labiler Carbonyl-Komplexe vorangeht, die bei weiterer Oxydation zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfallen. Solche dicht massierte Carbonylkomplexe werden intensive Färbungen zeigen müssen, und damit stimmen die tiefbraunen bis schön roten Färbungen mit grüner Fluorescenz überein, die im Laufe dieser Arbeit mehrfach erwähnt werden.

Die Menge des bei überschüssig bleibender Kohle entwickelten, vorwiegend aus Kohlendioxyd bestehenden Gases bestimmten wir aus der Volumvermehrung in der Anhängflasche, wobei wir die während der Reaktion entstandenen geringen Mengen Calciumcarbonat schließlich mit Salzsäure zersetzten.

Mit Buchenholzkohle erhielten wir für 5 ccm Hypochloritlösung = 0.124 g Sauerstoff 43.2, 43.9, 43.5 ccm CO₂ auf 0° und 760 mm red. Da der Sauerstoff bis auf geringe Mengen Chlorat von der Kohle aufgenommen wird, müßten bei vollkommenem Umsatz zu Kohlendioxyd 88 ccm Gas austreten. Es wird also rund die eine Hälfte Sauerstoff als Kohlendioxyd entwickelt, während die andere zur Bildung von Mellogen und Mellitsäure verbraucht wird. Bleibt die Kohle nicht im Überschuß, so wirkt die Hypochloritlösung weiter hin auf das Mellogen ein und gibt neuerdings Kohlendioxyd neben Mellitsäure.

Bekanntlich entwickeln fester und gelöster Chlorkalk unter der Einwirkung von Kohlensäure reichliche Mengen Chlor, und man könnte demgemäß annehmen, daß auch bei unseren Versuchen Chlor entweicht. Wir fanden aber, daß 100 ccm Hypochloritlösung = 2.48 g Sauerstoff mit überschüssiger Buchenkohle nur 0.0196 g Chlor ausgibt. Das Griesheimische Hypochlorit verhält sich also anders wie Chlorkalk und übt den vollen Oxydationswert gegen die Kohle aus. Deshalb ist auch die Reaktionswärme sehr bedeutend.

Wir bestimmten die Wärmeentwicklung für Buchenholzkohle und Lampenruß in der Weise, daß die verhältnismäßig verdünnte Calciumhypochloritlösung mit 0.0248 g Sauerstoff im ccm zu der vorher ausgeglühten und dann mit Wasser durchfeuchteten Kohle in Anteilen von 5 bzw. 10 ccm gegeben wurde. Als Calorimeter diente ein Weinhold'sches Gefäß mit Gummikappe. Um die Chloratbildung auf ein Minimum von ca. 2% herabzudrücken, war die Hypochloritlösung mit Calciumhydroxyd gesättigt. Die Wasserwerte wurden durch Neutralisation von Lauge mit Salzsäure geaicht.

¹⁾ Soc. 101, 846.

²⁾ C. 1910, II 426.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß unsere Versuche zunächst nicht bezweckten, genaue thermochemische Daten zu liefern, sondern daß sie dazu dienen sollten, die unter praktisch leicht erfüllbaren Bedingungen gewinnbare Wärme zu bestimmen.

Aus 3 g Buchenholzkohle, 30 ccm Wasser und 5 ccm Hypochloritlösung = 0.124 g Sauerstoff werden im Mittel aus 8 Versuchen 368 cal binnen 35 Sekunden entwickelt. Aus 3 g Buchenholzkohle, 30 ccm Wasser und 10 ccm Hypochloritlösung = 0.248 g Sauerstoff werden im Mittel aus 6 Versuchen 732 cal binnen 65 Sekunden entwickelt. Der Sauerstoff wird bis auf wenige Prozente, die zur Chloratbildung führen, von der überschüssigen Kohle verbraucht und liefert für 16 g, also für 1 Grammatom, 47.2 Cal., das ist ungefähr soviel, als 16 g Sauerstoff aus Luft an Wärme entwickeln könnten, wenn sie mit Kohle glatt zu Kohlendioxyd sich vereinigten.

Da diese Wärmemenge in einer wäßrigen Flüssigkeit austritt, so läßt sie sich bei geeignetem Wärmeschutz unmittelbar zur Dampferzeugung verwenden, ohne daß der bei äußerer Heizung von Kesselflächen unvermeidliche Wärmeverlust eintritt. Vermehrt wird der ökonomische Effekt noch durch die infolge der Oxydation austretende Kohlensäure, deren auf 0° und 760 mm reduziertes Gasvolumen aus 16 g Sauerstoff nach den weiter oben mitgeteilten Resultaten 5.6 l beträgt. Dies entspricht einer gegen den Atmosphärendruck geleisteten äußeren Arbeit von 0.15 Cal.

Die Zeit, innerhalb deren diese Wärmemenge und dieses Kohlensäure-Volumen entwickelt werden, hängt von der Wassermenge ab und beträgt für 5 ccm Hypochloritlösung = 0.124 g Sauerstoff mit 30 ccm Wasser 35 Sekunden, mit 20 ccm Wasser 25 Sekunden, mit 10 ccm Wasser ca. 11 Sekunden. Vermindert man die Wassermenge zu sehr, so wird die Reaktion stürmisch und sie geht in explosionsartige Verbrennung über, wenn man die Kohle mit dem festen Hypochlorit durchmischt und dann an einer Stelle mit Wasser befeuchtet.

Da Lampenruß mit der Hypochloritlösung wesentlich langsamer reagiert als Buchenholzkohle, so sind die Wärmeverluste unter den von uns gewählten Bedingungen größer.

Wir erhielten aus 3 g Lampenruß 20 g Wasser und 5 ccm Hypochloritlösung = 0.124 g Sauerstoff im Mittel 345 cal binnen 5 Min., das sind für 16 g Sauerstoff 44.5 Cal. oder 93 % der für 16 g Sauerstoff theoretisch maximalen Oxydationswärme.

Es wird nun befremden, daß der von Hypochloritlösung gelieferte Sauerstoff gegen Kohle rund so viel Verbrennungsenergie ausgibt als freier Sauerstoff bei vollkommener Kohlensäurebildung erzeugen kann, da doch weiter oben mitgeteilt wurde, daß bei unseren Versuchen der Sauerstoff nur etwa zur Hälfte in Kohlendioxyd übergeht, während außerdem unvollkommene Oxydationsprodukte wie Mellogen, Mellit-

säure und etwas Kohlenoxyd auftreten. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, daß die Hypochloritlösung ihren Sauerstoff unter einer Wärmeentwicklung¹⁾ von ca. 13 Cal. pro 16 g Sauerstoff abgibt und so das durch mangelhafte Ausnützung des Sauerstoffs entstandene Defizit deckt.

Über einen geeigneten Apparat, den soeben geschilderten Vorgang zum Betriebe einer Kolbenmaschine nutzbar zu machen, werden wir an anderer Stelle berichten.

Einwirkung von Natronlauge auf amorphe Kohlen bei mittleren Temperaturen (gemeinsam mit Hrn. Schumpelt).

Nach Haber²⁾ und Bruner löst sich Holzkohle in geschmolzenen Ätzalkalien bei 500° unter Wasserstoff-Entwicklung zu Carbonat auf. Le Blanc³⁾ fand, daß reine aus Kohlendioxyd und Natrium bereitete Kohle bei 650° mit Ätzkali auf 1 Kohlenstoffatom 3 Wasserstoffatome frei macht, indem zugleich Kalium entweicht und Carbonat zurückbleibt.

Bei tieferen Temperaturen hat Millon⁴⁾ aus einer bei 320° dargestellten Holzkohle unter dem Einfluß von Alkalien bei Luftzutritt eine humusartige Substanz erhalten, die sich in Wasser löste.

Unsere Versuche werden in dem niedersten, praktisch noch zulässigen Temperaturbereich von 120–180° ausgeführt, weil wir beabsichtigten festzustellen, welcher Art die ersten Oxydationsprodukte der Kohle sind und wie weit die verschiedenen Sorten amorpher Kohle hiernach übereinstimmen.

Durch heftiges Glühen bereitete Zuckerkohle mit 96.5 % Kohlenstoff und 0.6 % Wasserstoff zu 15 g mit 20 g reinstem Ätznatron und 40 ccm Wasser wurde 40 Stunden lang bei 160° in einer kohlen-säure-freien Luft erhitzt. Die wäßrige Lösung war schön braunrot gefärbt und zeigte grüne Fluoreszenz; sie enthielt also das von Bartoli und Papasogli⁵⁾ aus Kohleanoden in Salpetersäure dargestellte saure kolloide Oxyd $C_{11}H_6O_7$. Daneben wurden kleine Mengen Mellitsäure nachgewiesen und Oxalsäure bis zu 1.7 g Calciumoxalat isoliert. Die im Rückstand gebliebene Kohle lieferte bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches die gleichen Produkte in denselben Mengen, woraus folgt, daß nicht eine oberflächliche Beimengung der Kohle, sondern diese selbst in der angegebenen Weise

¹⁾ Diese Bestimmung erfolgte im selben Gefäß, wie die vorausgehenden, indem der katalytische Zerfall der Hypochloritlösung durch Kobaltnitrat ausgelöst wurde.

²⁾ C. 1904, II. 1091; Z. El. Ch. 10, 697 [1904].

³⁾ B. 45, 2309 [1912].

⁴⁾ J. 1860, 68.

⁵⁾ G. 11, 468; 18, 37.

reagiert. Wurde die Einwirkungsdauer der Luft verlängert, so nahm die Ausbeute an Oxalsäure nicht bemerkenswert zu, wohl aber stieg die Menge des gebildeten Carbonates fortwährend. Läßt man während des Erhitzens, um das Austrocknen zu verhindern, wiederholt kleine Mengen Wasser Zutreten, so verläuft zwar die gesamte Oxydation rascher, aber die Ausbeute an Oxalat wird nur wenig geändert.

Das Oxalat ist demnach Vorstufe für das schließlich entstehende Carbonat. Demgemäß wirkt ein Zusatz von Sauerstoff-Überträgern, wie z. B. 1 g Ammonvanadinat¹⁾, auf 20 g Ätznatron in dem Sinne, daß zwar die Carbonatbildung beschleunigt wird, die isolierbare Oxalatmenge aber auf ca. 2 mg sinkt und das rote Kolloid verschwindet. Von 220° aufwärts überwiegt die Geschwindigkeit der Carbonatbildung mehr und mehr, so daß die ursprünglichen Oxydationsstufen zu rasch durchlaufen werden, als daß man sie in namhaften Mengen isolieren könnte. Bei 120—130° dagegen ist binnen 20 Stunden die Bildung von Oxalat und rotbraunen Oxyden schon recht erheblich, während die Carbonatbildung noch langsam erfolgt. Neben dem Oxalat findet sich in den bei 120—150° dargestellten Schmelzen stets ein wenig Formiat und bei Luftabschluß in einer Stickstoff-Atmosphäre ist dieses neben kleinen Mengen Carbonat das einzige Reaktionsprodukt.

Z. B. 2.5 g Kohle mit 10 g reinstem Ätznatron und 25 ccm Wasser im Silberrohr in Stickstoff-Atmosphäre während 24 Stunden auf 180° erhitzt, ließen die Bildung von 0.12 g Carbonat erkennen und lieferten soviel Ameisensäure, daß 0.0545 g Kalomel aus Sublimat ausgefällt wurden. Da im Rohr kein Druck auftrat und die Ausbeute an Formiat bei längerem Erhitzen abnahm: bei 48 Stunden nur 0.0213 g Kalomel, so ist die bei Luftabschluß beobachtete Formiatbildung durch den adsorbierten Sauerstoffgehalt der Kohle verursacht und man muß annehmen, daß ohne die Gegenwart von Sauerstoff, Ätznatron und Kohle bei 180° nicht bemerkenswert aufeinander wirken.

Ganz ähnlich wie die aus Rohrzucker bei heller Glut bereitete Kohle verhält sich Lampenruß, auch wenn er im Chlorstrom und dann im Wasserstoffstrom ausgeglüht wurde. Wir erhielten aus 8 g Lampenruß, 20 g reinstes Ätznatron und 40 ccm Wasser bei 160° neben dem rotbraunen Kolloid, die 1.7 g Calciumoxalat entsprechende Menge Oxalsäure im Maximum und 0.15 g Kalomel aus der nebenher entstandenen Ameisensäure.

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß die nicht aus Metall bereiteten Handelsorten von Ätzkalken meist etwas Vanadin enthalten. So erklärt sich der Umstand, daß Millon und Berthelot bei ihren Versuchen kein Oxalat fanden.

Acetylenruß wird unter den gleichen Bedingungen allerdings etwas langsamer oxydiert, lieferte aber doch 1.1 g Calciumoxalat; dabei traten die gefärbten Kolloide zurück im Vergleich mit den vorausbehandelten Kohlensorten. Als wesentliches Ergebnis dieser beschriebenen Versuche ist der Nachweis zu betrachten, daß amorphe Kohle durch den Luftsauerstoff in Gegenwart von Alkali schon bei 120–130° oxydiert wird und daß dabei neben den dunkelbraun bis rotgefärbten Kolloiden auch Formiat und relativ viel Oxalat als Vorstufen der Carbonatbildung auftreten. Die verschiedenen Sorten amorpher Kohle verhalten sich hierbei sehr ähnlich.

375. Walter Schoeller, Walter Schrauth und Walter Essers: Komplexe Quecksilber-Verbindungen aus Äthylen und Kohlenoxyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 5. August 1913; vorgetr. in d. Sitzung vom 23. Juni 1913 von Hrn. Schoeller.)

Die Anlagerung des Quecksilbers an die doppelte Bindung ungesättigter Verbindungen ist am eingehendsten von K. A. Hofmann und Sand¹⁾ am Beispiel des Äthylens studiert worden. Sie konnten zeigen, daß sich intermediär Additionsprodukte bilden, welche dann einerseits durch Hydrolyse Äthanolsalze, andererseits durch weitere Reaktion mit diesen doppelt endständig mercurierte Äthersalze liefern, wenn man Quecksilbersalze in wäßriger Lösung mit Olefinen in Reaktion bringt.

In unsern früheren Mitteilungen²⁾ haben wir wiederholt gezeigt, welche guten Dienste bei der Einführung des Quecksilbers in organische Reste die alkoholischen Lösungen seiner Salze, speziell des Quecksilberacetates, leisten, und wir konnten am Beispiel des Zimtsäureesters³⁾ zeigen, daß an dieser Reaktion das Lösungsmittel teilnimmt, so daß je nach der Wahl des Alkohols Ätherverbindungen eines α -mercurierten β -Phenyl-hydracrylsäureesters resultieren. Auch K. A. Hofmann und E. Seiler haben eine ähnliche Beobachtung bei der Mercurierung des Dicyclopentadiens⁴⁾ gemacht.

Es lag nun der Gedanke nahe, Olefine, speziell das Äthylen, der Einwirkung alkoholisch gelöster Quecksilbersalze zu unterwerfen, wobei endständig einfach mercurierte Äther zu erwarten waren, und in

¹⁾ B. 33, 1340 und 2692 [1900]. ²⁾ B. 44, 1300 [1911].

³⁾ B. 43, 695 [1910]; 44, 1048 [1911]. ⁴⁾ B. 39, 3187 [1906].