Werk

Label: Rezension

Ort: Braunschweig

Jahr: 1891

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0006|LOG_0939

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

von Chlorkupfer 10 Calorien frei machte; und dem entsprechend begann die Wirkung der Salzsäure auf Silber bei 117° und die Wirkung des Wasserstoffs auf Chlorsilber bei 200°, das Temperaturintervall betrug also hier 83°, während bei Kupfer die entsprechenden Reactionen bei 100° bezw. 230° begannen, das Intervall somit 130° betrug. Der grösseren thermochemischen Wirkung beim Kupfer entspricht also ein längeres Temperaturintervall zwischen den beiden entgegengesetzten Reactionen.

Um diesen Schluss weiter zu stützen, wurden folgende Versuche angestellt: Reines trockenes Silber wurde der Wirkung von reiner trockener Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange ausgesetzt. Man fand nun bei Zimmertemperatur auch nach 5 Monaten keine Wirkung; bei 100° wurde gleichfalls keine wahrgenommen. Bei 117° hingegen wurde Zerlegung der Salzsäure constatirt und zwar von 5 Proc. in den ersten 60 Stunden; bei höheren Temperaturen nahm die Zerlegung zu und war bei 150° in 385 Stunden vollständig. Die vollständige Zerlegung der Salzsäure war aber nur zwischen 117° und 200° möglich, da bei letzterer Temperatur die umgekehrte Einwirkung des Wasserstoffes auf das Chlormetall begann. Der Unterschied in der chemischen Wirkung zwischen diesen Temperaturen zeigte sich nun sehr schön an der Zeit, welche die Reaction brauchte, um zu Ende geführt zu werden.

Vergleicht man nun die Wirkung nach 60 Stunden bei verschiedenen Temperaturen, so findet man z. B. bei 117° 5,1 Proc. HCl zersetzt, bei 150° 10,5 Proc., bei 200° 16,6 Proc., bei 265° 23,4 Proc., bei 310° 27,4 Proc. und bei 440° 13,6 Proc. Untersucht man dann die Reactionen nach 180 Stunden, so zeigt sich die Zerlegung der Salzsäure vermehrt bis zur Temperatur 265°, während bei 310° und 440° diese Menge nicht zugenommen, da für 310° das Gleichgewicht zwischen den entgegengesetzten Wirkungen bereits nach 60 Stunden und für 440° nach 30 Stunden eingetreten war. Für die Temperatur 265° war die Menge zersetzter Salzsäure hingegen noch auf 37,5 Proc. gestiegen und blieb hier stationär, während für 200° die Zerlegung der HCl bis auf 99 Proc. stieg.

Die umgekehrte Reaction, die Einwirkung von Wasserstoff auf Chlorsilber hat genau übereinstimmende Resultate ergeben; war sie bei den einzelnen Temperaturen fortgesetzt bei Gleichgewicht eingetreten, so fand man stets complementäre Werthe zu den vorstehenden. So bildete sich bei 200° nur 0,5 Proc. HCl (zersetzt 99°), bei 265° bildeten sich 61,8 Proc. (zersetzt 37,5 Proc.), bei 310° 73 Proc. und bei 440° 87 Proc. Chlorwasserstoffsäure (zersetzt 13,6 Proc.).

O. Döbner: Ueber die Bildung inactiver Weinsäure durch Oxydation des Phenols mit Permanganat. (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1891, Jahrg. XXIV, S. 1753.)

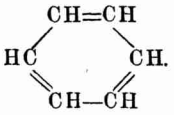
Die vorliegende Arbeit Döbner's bietet einen wichtigen Beitrag zur Lösung der Frage nach der Constitution des Benzols, C_6H_6, einer Frage, welche ja gerade in letzterer Zeit wieder in den Vordergrund der wissenschaftlichen Discussion getreten ist. Von den aufgestellten Benzolformeln ist die älteste und allgemein angenommene das bekannte Sechseckschema Kekulé's, in dem die Kohlenstoffatome in abwechselnd einfacher und doppelter Bindung stehen. Claus und Körner haben eine andere Constitutionsformel mit diagonaler Verkettung der Kohlenstoffatome aufgestellt, während sie Ladenburg in Form eines Prismas angeordnet sein lässt.

Herr Döbner hat nun vor einiger Zeit gefunden, dass ungesättigte fette Säuren der allgemeinen Formel $R{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$, bei Behandlung mit übermangansaurem Kali, eine zwiefache Veränderung erleiden. Einmal wird die Gruppe $R{-}CH{=}$ abgespalten und zum entsprechenden Aldehyd oxydirt; andererseits wird der übrige Theil des Molecüls durch Oxydation der einen an jenen Rest gebunden gewesenen Methingruppe (CH) zu Carboxyl und Anlagerung von zwei Hydroxylen an die noch doppelt unter einander verketteten Kohlenstoffatome in Traubensäure, $C_4H_6O_6$, übergeführt.

Sorbinsäure, welche sich im Saft unreifer Vogelbeeren findet, giebt z. B. auf diesem Wege Acetaldehyd, C_2H_4O, und Traubensäure, $C_4H_6O_6$

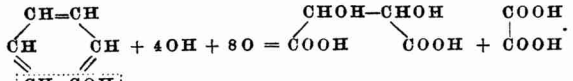
$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH + HOH + 4O = CH_3CHO + COOH{-}CHOH{-}CHOH{-}COOH.$$

Verf. vergleicht die Formel der Sorbinsäure mit Kekulé's Benzolformel



Beide enthalten nicht nur die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen, sondern sogar die gleiche Atomgruppe $=CH{-}CH{=}CH{-}C\equiv$, an die sich in der Sorbinsäure das Äthylidenradical $CH_3{-}CH=$ in offener Kette, im Benzol die Gruppe $=CH{-}CH=$ in ringförmiger Bindung anschliesst.

Ist nun Kekulé's Benzolformel die richtige, so müsste sich die Permanganatreaction, falls sie überhaupt für ungesättigte Verbindungen charakteristisch ist, auch auf aromatische Körper ausdehnen lassen. Da nun das Benzol selbst bekanntermaassen nur durch schärfer wirkende Reagentien angegriffen wird, so ersetzte es Herr Döbner durch seine Hydroxylverbindung, das Phenol oder die Carbolsäure, C_6H_5OH. Als er diese in alkalischer Lösung mit Permanganat bei niedriger Temperatur behandelte, konnte er in der That eine Spaltung derselben im obigen Sinne erwirken und erhielt dabei die der Traubensäure isomere optisch inactive Weinsäure und Oxalsäure gemäss der Formel



Die Reaction verläuft demnach genau wie bei der Sorbinsäure; zwei Kohlenstoffatome werden abgespalten und zu Oxalsäure oxydirt, der Rest hier in Weinsäure übergeführt.

Die Bildung der inactiven Weinsäure beim Phenol und der ihr isomeren Traubensäure bei der Sorbinsäure erklärt Herr Döbner auf Grund stereochemischer Betrachtungen. Bekanntlich existiren zwei Säuren der Formel $C_2H_2(COOH)_2$, die Fumar- und Maleïnsäure, welchen nach ihrem chemischen Verhalten die gleiche Constitutionsformel zugeschrieben werden muss, während sie in ihren sonstigen Eigenschaften grosse Unterschiede zeigen. Man hat zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung bei beiden Säuren eine verschiedene Anordnung der Atome und Atomgruppen im Raume angenommen und auf Grund besonderer Erwägungen der Maleïnsäure die Formel $\begin{matrix} CH{-}COOH \\ \| \\ CH{-}COOH \end{matrix}$, der Fumarsäure die Formel $\begin{matrix} HC{-}COOH \\ \| \\ HOOC{-}CH \end{matrix}$ gegeben. Da nun Maleïnsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali inactive Weinsäure liefert, Fumarsäure dagegen Traubensäure, so stellt sich das Phenol hinsichtlich der geometrischen