

dass man die Angabe dessen unterschlägt, von dessen Leitung oder Nichtleitung man redet. Unzweifelhaft sind die Metalle Nichtleiter für die electriche Kraft, eben dadurch zwingen sie dieselbe unter gewissen Verhältnissen sich nicht zu zerstreuen, sondern zusammenzubleiben, und werden so Leiter des scheinbaren Ursprungs dieser Kräfte, der Electricität, auf welche sich die übliche Terminologie bezieht.

Karlsruhe, März 1889.

IV. *Beiträge zur Electrochemie und Thermochemie einiger organischer Säuren; von Hans Jahn.*

(Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.)

Ameisensaures Natrium.

Eine Lösung von 1 Gewichtstheil des Salzes in 2,5 Gewichtstheilen destillirten Wassers wurde mit Ameisensäure stark angesäuert und bei 0° C. der Electrolyse unterzogen.

Die Zersetzungszelle bestand aus einem Glascylinder, der durch einen vierfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen war. Durch zwei der Bohrungen waren die in Glasröhren luftdicht eingekitteten Zuleitungen zu den cylindrischen Platinelectroden geführt, die dritte Bohrung war für das Gasableitungsrohr bestimmt, während durch die vierte Bohrung ein durch einen Glashahn verschliessbares Glasrohr geführt wurde, um bei den später zu besprechenden analytischen Versuchen die in der Zersetzungszelle enthaltenen Gase durch einen Luftstrom verdrängen zu können. Die beiden concentrischen Electroden waren, um einen directen Contact derselben zu verhindern, durch einen beiderseitig offenen Glascylinder voneinander getrennt. Die gasförmigen Zersetzungsproducte wurden durch einen mit Kalilauge beschickten Geissler'schen Absorptionsapparat geleitet, um die ausnahmslos auftretende Kohlensäure zurückzuhalten, und dann über Quecksilber aufgefangen. Die Analyse der Gase wurde nach den bekannten Bunsen'schen Methoden ausgeführt.

Die Analyse des Gases ergab folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	27,74
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	108,62
Nach der Explosion	67,40
Nach Absorption der Kohlensäure	67,32

Es geht aus dieser Analyse hervor, dass das Gas frei von Kohlenstoff ist. Die Contraction nach der Verpuffung beträgt:

$$41,22,$$

man erhält daher unter der Voraussetzung, dass das Gas reiner Wasserstoff ist, durch Auflösung der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 41,22, \quad x = 27,48,$$

d. h. einen mit dem zur Analyse verwendeten Gasvolumen sehr nahe übereinstimmenden Werth.

Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes beträgt:

$$13,48,$$

während er der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} = 13,87$$

sein sollte, also auch hier ist eine befriedigende Uebereinstimmung zu verzeichnen.

Eine bei einem zweiten Versuch gewonnene Gasprobe führte zu demselben analytischen Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	45,63
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	147,00
Nach der Explosion	78,59
Nach Absorption der Kohlensäure	78,65.

Also auch dieses Gas war frei von kohlenstoffhaltigen Bestandtheilen. Die Auflösung der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 68,41 \quad \text{gibt} \quad x = 45,61.$$

Die verbrauchte Sauerstoffmenge beträgt:

$$22,78,$$

während sie der Theorie nach gleich:

$$22,82$$

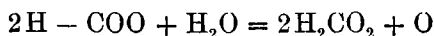
sein sollte. Also auch diese Gasprobe bestand aus reinem Wasserstoff, sodass Kohlensäure und Wasserstoff als die einzigen gasförmigen Zersetzungsproducte der Ameisensäure zu betrachten sind.

Es gibt für diese Zersetzung eine zweifache Deutung: entweder das Salz zerfällt in Natrium, das sich alsbald

unter Entwicklung von Wasserstoff in Natriumhydroxyd verwandelt, und in die Gruppe:



welche zu Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt; oder das zuletzt erwähnte Anion setzt sich mit dem Lösungswasser zu Ameisensäure um:



und der zunächst frei werdende Sauerstoff verbrennt alsbald einen Theil der gleichzeitig entstehenden Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser.

Bunge hat nachgewiesen, dass bei der Electrolyse der Ameisensäure an der Anode kein Wasserstoff auftritt, was bei der ersten Auffassung des Processes zu erwarten wäre. Es handelt sich also um eine einfache Verbrennung der Säure an der Anode.

Um nun zu erfahren, ob die Zersetzung in dem angegebenen Sinne quantitativ verläuft, führte ich einige analytische Versuche aus, bei denen folgender Gang eingehalten wurde.

Der die Salzlösung zersetzende Strom wurde genau eine Stunde geschlossen und seine Intensität in absolutem Maasse durch regelmässige Ablesungen von fünf zu fünf Minuten bestimmt. Das aus der Zersetzungszone entweichende Gas ging zunächst durch einen Trockenapparat und dann einen gewogenen Geissler'schen Kaliapparat. Von hier aus gelangte das Gas in eine mit Kupferoxyd beschickte Röhre, welche in einem Verbrennungssofen zum Glühen erhitzt wurde. Vor dieser Röhre war, ganz wie bei einer organischen Elementaranalyse, ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, sowie ein zweiter Geissler'scher Kaliapparat geschaltet. Nach der Unterbrechung des Stromes wurde durch den Apparat ein langsamer Strom kohlensäurefreier Luft geleitet, bis alles brennbare Gas aus demselben verdrängt war. Als bald wurde der Inhalt der Zersetzungszone in einen Kolben gespült, welcher mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschliessbar war. Die eine Bohrung nahm einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Tropftrichter auf,

die zweite ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Gaszuleitungsrohr, die dritte endlich ein nahe unter dem Stopfen endigendes Ableitungsrohr. Die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in einem Strom kohlensäurefreier Luft ausgekocht, und das entweichende Gas in eine ammoniakalische Lösung von Bariumchlorid geleitet, die vorher erwärmt und filtrirt war. Die Lösung befand sich in einer durch einen sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel luftdicht verschliessbaren Flasche und war während des Auskochens durch ein Kalirohr vor der Einwirkung der Luft geschützt. Nachdem sich das ausgeschiedene Bariumcarbonat in der verschlossenen Flasche abgesetzt hatte, wurde es möglichst schnell filtrirt und gewaschen. Das getrocknete und eingäscherte Filter wurde dann endlich in einem Platintiegel nach dem Anfeuchten mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung schwach geglüht und gewogen.

Es betrage die aus den Einzelbeobachtungen mit Hülfe der Simpson'schen Regel abgeleitete mittlere Stromintensität:

$$J \text{ Amp.};$$

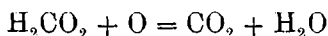
dann muss die in der Zersetzungszone abgeschiedene Wasserstoffmenge gleich:

$$\frac{2}{3} \cdot 0,174 \cdot J \cdot 3600 \text{ ccm} = H$$

sein, da nach den Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch ein Ampère in einer Secunde:

$$0,174 \text{ ccm}$$

Knallgas abscheidet. Da nun nach der Gleichung:



für jedes Volumen Sauerstoff zwei Volumina Kohlensäure bei der Verbrennung der Ameisensäure entstehen, so müssen wir:

$$H \text{ ccm} = H \cdot 0,001965 \text{ g}$$

Kohlensäure erhalten, falls der gesammte bei der Electrolyse entwickelte Sauerstoff zu der Verbrennung der Ameisensäure verbraucht wird.

Die in der nachfolgenden kleinen Tabelle verzeichneten Zahlen beweisen, dass das in der That zutrifft.

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität	Berechnete Wasserstoff- menge	Menge der Kohlensäure		
		gefunden	berechnet	
0,65459 Amp.	273,36 ccm	gasförmig	0,5271 g	0,5372 g
		gelöst	0,0134 "	
			0,5405 g	
0,49817 "	208,04 "	gasförmig	0,3946 g	0,4088 g
		gelöst	0,0165 "	
			0,4111 g	

Es mag noch erwähnt werden, dass der vor das Verbrennungsrohr geschaltete Kaliapparat während der beiden Versuche sein Gewicht nicht geändert hatte, wodurch in Uebereinstimmung mit der Gasanalyse die Abwesenheit von kohlenstoffhaltigen Gasen erwiesen ist.

Der Befund dieser Versuche liess es als möglich erscheinen, durch calorimetrische Messungen die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu bestimmen.

Für die Wärmemessungen, die alle mit Hülfe des Bunsen'schen Eiscalorimeters ausgeführt wurden, bediente ich mich einer etwas abgeänderten Zersetzungszelle. Das zum Durchleiten der kohlensäurefreien Luft bestimmte Rohr wurde mit einer ziemlich eng gewundenen Glasserpentine verbunden. Letztere wurde mit einer Glasglocke umgeben, die fein zerstoßenes Eis enthielt, sodass die Luft vor dem Eintritt in das Calorimeter die Temperatur des schmelzenden Eises annehmen musste. Eine Anzahl vorläufiger Versuche erwies, dass dieser Zweck vollständig erreicht wurde. Ich bestimmte die von dem Calorimeter während einer halben Stunde eingesaugte Quecksilbermenge, einmal während der Luftstrom circulirte, dann bei unterbrochenem Luftstrom. In keinem Falle konnte ich Differenzen constatiren, die einige Zehntel eines Milligramms überstiegen.

Es wurde, wie ich ein für allemal bemerken will, die Menge der frei entweichenden, sowie der in der Lösung befindlichen Kohlensäure bei jedem Versuch in der oben besprochenen Weise bestimmt.

Ehe ich jedoch die calorimetrischen Messungen mit der Säure in Angriff nehmen konnte, war noch eine Vorfrage zu lösen.

Leitet man durch einen Electrolyten einen Strom von der Intensität J und der Potentialdifferenz Δ während t Sekunden, so wird nach dem Joule'schen Gesetz die Wärmemenge:

$$Q = \alpha J \Delta t$$

entwickelt, wenn α das Wärmeäquivalent der Energieeinheit in absolutem Maasse bezeichnet. Es wird gleichzeitig eine der Stromintensität und der Zeit proportionale Wassermenge zerlegt, welcher Vorgang von der Absorption einer gewissen Wärmemenge W_1 begleitet ist. Schliesslich wird an der Anode die dem entwickelten Sauerstoff entsprechende Menge von Ameisensäure unter Entwicklung der Wärmemenge x verbrannt. Die algebraische Summe dieser Einzelwärmen gibt die von dem Calorimeter angegebene Gesamtwärme, also:

$$W = \alpha J \Delta t - W_1 + x,$$

oder:

$$x = W + W_1 - \alpha J \Delta t.$$

Die Zersetzungswärme des Wassers gehört zu den bestimmten thermochemischen Daten, die wir besitzen. Ich benutzte den von Schuller und Wartha ermittelten Werth:

$$(H_2, O) = 68,252 \text{ Cal.},$$

da sich derselbe auf dieselbe Temperatur bezieht, bei welcher meine Messungen ausgeführt wurden. Stromintensität, Potentialdifferenz und Zeit sind auch mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, nur für das calorische Aequivalent der Energieeinheit schien mir noch einiger Zweifel zu bestehen.

Gelegentlich meiner ersten Untersuchung über die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes für Electrolyte habe ich auch einige Versuche über diese Constante ausgeführt, welche im Mittel zu dem Werthe:

$$\alpha = 0,2396$$

führten. Inzwischen hat Hr. Dieterici eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche ausgeführt, welche zu dem kleineren Werthe:

$$\alpha = 0,2356$$

geführt haben. Wenn es nun auch bei meinen damaligen Versuchen durchaus nicht meine Absicht war, das besagte Wärmeäquivalent mit voller Schärfe zu bestimmen, so glaubte ich doch, bei der Wichtigkeit dieser Constante für die vorliegende Untersuchung einige Versuche zur Revision meiner

früheren Angabe ausführen zu sollen, bei denen ich mich desselben Apparates und derselben Methoden bediente, wie bei meiner ersten Untersuchung. Ich habe drei derartige Bestimmungen ausgeführt, bei denen auf die Messung der electrischen Grössen und die Behandlung des Eiscalorimeters die peinlichste Sorgfalt verwendet wurde.

ϱ , d. h. der Widerstand der Leitung von dem Verzweigungspunkt zum Calorimeter, wurde im Mittel einiger untereinander gut übereinstimmender Messungen zu:

$$0,105 \text{ Ohm}$$

bestimmt.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

t die seit dem Stromschluss verflossene Zeit in Minuten,

J die Stromintensität,

$\Delta - J\varrho$ die Potentialdifferenz,

W_h die während der Versuchsdauer entwickelte Wärmemenge,

W_{sec} die während einer Secunde entwickelte Wärmemenge.

Versuch I. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,88571	2,8561	2,5296
5	0,86523	2,8659	2,4797
10	0,86000	2,8691	2,4674
15	0,85681	2,8715	2,4604
20	0,85575	2,8745	2,4598
25	0,85468	2,8765	2,4585
30	0,85400	2,8823	2,4615

$$W_h = 1049,8 \text{ cal.} \quad W_{\text{sec}} = 0,58324 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 2,4689.$$

$$\alpha = 0,2362.$$

Versuch II. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,50877	1,5787	0,80319
5	0,50467	1,5720	0,79334
10	0,50404	1,5711	0,79190
15	0,50341	1,5702	0,79045
20	0,50310	" "	0,78996
25	" "	" "	" "
30	0,50278	1,5712	0,78996

$$W_h = 336,94 \text{ cal.} \quad W_{\text{sec}} = 0,18719 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 0,79177.$$

$$\alpha = 0,2364.$$

Versuch III. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,48963	1,5441	0,75604
5	0,48679	1,5365	0,74795
10	0,48583	1,5375	0,74696
15	0,48521	1,5396	0,74703
20	0,48427	1,5397	0,74563
25	0,48490	" "	0,74660
30	0,48427	" "	0,74563

$$W_h = 318,26 \text{ cal.} \quad W_{\text{sec}} = 0,17681 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 0,74739.$$

$$\alpha = 0,2365.$$

Das Mittel dieser drei Bestimmungen:

$$\alpha = 0,2364,$$

stimmt mit dem Resultat der Messungen von Dieterici nahezu vollkommen überein. Wir werden daher diesen Mittelwerth bei allen späteren Rechnungen benutzen.

Ich lasse nunmehr die Resultate meiner Versuche über die Verbrennungswärme der Ameisensäure folgen.

I. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,65057	2,8337	1,8435
5	0,62215	2,9623	1,8430
10	0,60184	3,0368	1,8277
15	0,58969	3,0827	1,8178
20	0,57697	3,1341	1,8083
25	0,56542	3,1835	1,8000
30	0,55861	3,2048	1,7902

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,8194, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,59310 \text{ Amp.}$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 800,00 \text{ cal.}$$

$$W = 773,52 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge = 102,92 mg.

Entsprechende Zersetzungswärme = 391,14 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,2245 g

gelöst 0,0295 „

0,2540 g

berechnete Menge 0,2516 „

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

3,95 cal.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

$$773,52 + 391,14 - 800,00 - 3,95 = 360,71 \text{ cal.}$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

$$62,94 \text{ cal.}$$

II. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,63328	2,8564	1,8090
5	0,60270	3,0054	1,8113
10	0,58427	3,0733	1,7956
15	0,56646	3,1446	1,7813
20	0,55338	3,1911	1,7660
25	0,54360	3,2341	1,7580
30	0,53737	3,2615	1,7526

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,7826, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,57205,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 783,82 \text{ cal.}$$

$$W = 758,47 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 99,272 mg.

Dementsprechende Zersetzungswärme 377,26 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,2183 g

gelöst 0,0248 „

0,2431 g

berechnet 0,2427 „

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

3,32 cal.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

758,47 + 377,26 - 783,82 - 3,32 = 348,59 cal.,
 oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:
 63,07 cal.

III. Versuchsdauer 30,5 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,67054	2,8539	1,9137
5	0,63339	3,0167	1,9108
10	0,61076	3,1130	1,9013
15	0,59566	3,1850	1,8972
20	0,58456	3,2258	1,8856
25	0,57598	3,2629	1,8793
30	0,57063	3,2887	1,8766

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,8952, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,60289,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 819,88 \text{ cal.}$$

$$W = 791,24 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 102,94 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 391,18 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,2221 g
gelöst	0,0277 „
	0,2498 „
berechnet	0,2516 g

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

$$3,71 \text{ cal.}$$

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

791,24 + 391,18 - 819,88 - 3,71 = 358,83 cal.,
 oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:
 62,61 cal.

Es ergibt sich also für die Verbrennungswärme der gelösten Ameisensäure, oder, was bei der äusserst geringfügigen Lösungswärme derselben auf dasselbe hinausläuft, der flüssigen Ameisensäure zu gasförmiger Kohlensäure und Wasser im Mittel dieser drei Bestimmungen der Werth:

$$62,87 \text{ cal.}$$

woraus sich unter Zugrundelegung der Daten:

$$\left. \begin{array}{l} (C, O_2) = 96,96 \\ (H_2, O) = 68,25 \end{array} \right\} \text{ cal.}$$

die Bildungswärme der flüssigen Säure aus ihren Elementen zu: $(C, H_2, O_2) = 102,34 \text{ cal.}$ berechnet.

Um für die Verbrennungswärme der Säure eine Controlle zu gewinnen, habe ich noch einen Versuch mit einer verdünnten Ameisensäure (1 Theil Säure + 2 Theile Wasser) ausgeführt. Bei der Electrolyse dieser Lösung wird nicht der gesammte Sauerstoff zur Verbrennung der Säure verbraucht, sondern ein gewisser Bruchtheil desselben entweicht.

Das Resultat des calorimetrischen Versuches war folgendes:

Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J_Q$ (Volt)	$J(\Delta - J_Q)$
0	0,28432	4,1884	1,1908
5	0,23525	4,4167	1,0390
10	0,22432	4,4573	0,99985
15	0,21781	4,4888	0,97770
20	0,21278	4,5028	0,95813
25	0,20953	4,5276	0,94867
30	0,20746	4,5369	0,94126

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J_Q) dt = 0,99497, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,22313,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J_Q) dt = 437,50 \text{ cal.}$$

$$W = 386,80 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 38,722 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 147,15 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0449 g

gelöst 0,0207 „

0,0656 g

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure: $386,80 + 147,15 - 437,50 - 2,77 = 93,68 \text{ cal.}$

da die Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

2,77 cal.

beträgt. Es ergibt sich daraus die Verbrennungswärme eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes zu:

62,69 cal.,

also in sehr guter Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen.

Es liegen in der Literatur die widersprechendsten Angaben über die Verbrennungswärme der Ameisensäure vor. Favre und Silbermann fanden bei der directen Verbrennung:

96 cal.

Thomsen erhielt bei der Oxydation der Ameisensäure mittelst Kaliumpermanganat:

60,2 cal.

Berthelot fand bei der Wiederholung der Thomsen'schen Versuche:

69,9 cal.,

und bei der Spaltung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser mittelst concentrirter Schwefelsäure erhielt derselbe Forscher:

1,4 cal.

woraus sich, da:

$$(C, O) = 68 \text{ cal.}$$

ist, die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu:

69,4 cal.

ergibt. Stohmann gibt als Verbrennungswärme der Ameisensäure:

59,02 cal.

an, und Thomsen bestimmte endlich die Verbrennungswärme der dampfförmigen Säure beim Siedepunkte im Mittel von neun vorzüglich untereinander übereinstimmenden Versuchen zu:

70,75 cal.

Setzt man mit Ogier die latente Verdampfungswärme der Ameisensäure gleich:

4,77 cal.

und die specifische Wärme derselben nach Schiff gleich:

0,4856 cal.,

so würde sich die Verbrennungswärme der flüssigen Säure bei 0° C. gleich:

63,75 cal.

ergeben. Dabei ist zu bemerken, dass diese Rechnung, worauf schon Ostwald mit vollem Rechte hingewiesen hat, zu keinem scharfen Resultate führen kann, da sich die specifische Wärme des Säuredampfes mit der Temperatur sehr stark ändert.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand glaube ich meine Zahlen als eine Bestätigung des von Thomsen für die Verbrennungswärme angegebenen Werthes betrachten zu können.

Essigsäures Natrium.

Eine Lösung von einem Gewichtstheil reinen krystallisirten Natriumacetates in 1,25 Gewichtstheilen destillirten Wassers wurde in der oben beschriebenen Zersetzungszelle bei der Temperatur des schmelzenden Eises electrolysirt.

Es entwichen bedeutende Mengen von Kohlensäure, und das von derselben befreite Gas erwies sich bei der eudiometrischen Analyse als ein Gemenge von Aethan und Wasserstoff.

So ergab die Analyse einer Gasprobe folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	31,30
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	232,23
Nach der Explosion	175,08
Nach Absorption der Kohlensäure	154,92

Es beträgt demnach die Contraction:

$$57,15,$$

und die absorbirte Kohlensäuremenge:

$$20,16,$$

man erhält also durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 57,15, \quad 2y = 20,16.$$

Wasserstoff	21,3	=	68,04	Proc.
Aethan	10,08	=	32,20	"
	31,38		100,24.	

Die verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich gemäss den obigen Daten zu: 46,01,

während sie der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} + \frac{7y}{2} = 45,93$$

hätte betragen sollen.

Die Analyse der bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	29,32
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	243,13
Nach der Explosion	188,93
Nach Absorption der Kohlensäure	168,32.

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 54,20, \quad 2y = 20,61$$

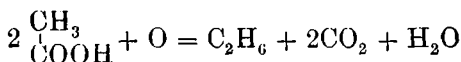
erhält man:

Wasserstoff	18,95 =	64,76	Proc.
Aethan	10,31 =	35,24	„
	29,26	100,00	

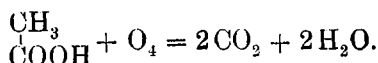
Die verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich aus den obigen Daten zu: 45,49,
während die theoretische Menge:
45,56
beträgt.

Ausser diesen drei gasförmigen Zersetzungsproducten konnte kein weiteres in irgendwie nennenswerthen Mengen nachgewiesen werden. Der von mehreren Versuchen gesammelte Inhalt der Zersetzungszone wurde destillirt und das Destillat der Jodoformreaction unterworfen. Es trat ein deutlicher Geruch nach Jodoform auf, und nach längerem Stehen setzten sich auch einige der für diesen Körper so charakteristischen gelben Kryställchen ab. Die Menge derselben war aber eine so minimale, dass nur Spuren einer Jodoform bildenden Substanz (Aceton?) entstanden sein konnten.

Die Reaction war also im wesentlichen in der bekannten Weise verlaufen, dass die an der Anode zunächst entstehende Essigsäure nach der Gleichung:



durch den gleichzeitig auftretenden Sauerstoff verbrannt war. Wäre diese Reaction allein die an der Anode verlaufende, so hätte das brennbare Gas gleiche Raumtheile Wasserstoff und Aethan enthalten müssen. Der Ueberschuss an Wasserstoff jedoch, den die beiden Analysen ergaben, sowie die Abwesenheit von Sauerstoff in den beiden Gasproben deutete darauf hin, dass ein Theil des an der Anode frei werdenden Sauerstoffs die Essigsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt nach der Gleichung:



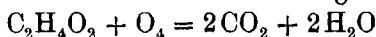
Zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse wurden einige quantitative Versuche in der oben für die Ameisensäure auseinander gesetzten Weise ausgeführt.

Die mit Hülfe der Simpson'schen Regel aus den Ein-

zelbestimmungen abgeleitete mittlere Stromintensität erlaubt, auf Grund der oben angegebenen Daten die während der Versuchsdauer entwickelte Wasserstoffmenge zu berechnen. Dieselbe möge wieder mit H bezeichnet werden. Die durch die Elementaranalyse erhaltene Kohlensäure ergibt ferner die Menge des Aethans; dieselbe sei gleich A . Da gemäss der obigen Reaktionsgleichung für die Abscheidung jedes Volumen Aethan ein halbes Volumen Sauerstoff verbraucht wird, so bleiben also:

$$\frac{H - A}{2}$$

Volumina Sauerstoff für die vollständige Verbrennung der Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser disponibel. Nun liefert aber gemäss der zweiten Reaktionsgleichung:



bei dieser Verbrennung jedes Volumen Sauerstoff ein gleiches Volumen Kohlensäure, es muss also die Gesamtmenge der Kohlensäure — die Richtigkeit der obigen Voraussetzung angenommen —:

$$\left(2A + \frac{H - A}{2}\right) 0,001\,965\text{ g}$$

betragen, da für jedes Volumen Aethan sein doppeltes Volumen Kohlensäure entwickelt wird.

Die Ergebnisse zweier quantitativer Veruche waren folgende:

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität	Berechnete Wasser- stoffmenge	Elementaranalyse		Kohlensäuremenge	
		Kohlen- säure	dem entspr. Aethan	gefunden	berechn.
0,5323 Amp.	222,23 ccm	0,6239 g	158,76 ccm	gasförmig	0,5785
				gelöst	0,1115
					0,6900
					0,6863 g
0,28202 „	117,77 „	0,3220 „	81,94 „	gasförmig	0,2831
				gelöst	0,0797
					0,3628
					0,3572 „

Die procentische Zusammensetzung des brennbaren Gases betrug demgemäss bei dem ersten Versuch:

$$\begin{array}{rcl} \text{Wasserstoff} & = & 58,34 \text{ Proc.} \\ \text{Aethan} & = & 41,66 \text{ „} \\ \hline & & 100,00 \text{ Proc.} \end{array}$$

bei dem zweiten:

$$\begin{array}{rcl} \text{Wasserstoff} & = & 58,97 \text{ Proc.} \\ \text{Aethan} & = & 41,03 \text{ „} \\ \hline & & 100,00 \text{ Proc.} \end{array}$$

Dieselbe ist also von der Stromintensität nahezu unabhängig.

Ferner beweist die befriedigende Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Kohlensäuremengen, dass die Zersetzung der Essigsäure in der vorausgesetzten Weise verläuft.

Die Menge des abgeschiedenen Aethans hängt sowohl von der Stromdichte als von der Concentration der electrolysirten Lösung ab.

Bei den beiden oben besprochenen Versuchen hatte die grössere der cylindrischen Platinelectroden als Anode gedient. Es war zu erwarten, dass bei umgekehrter Stromrichtung, wobei die kleinere Platte als Anode dienen würde, infolge der grösseren Stromdichtigkeit mehr Essigsäure vollständig verbrennen, die Menge des Aethans also kleiner werden würde.

Zwei quantitative Versuche haben diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität	Berechnete Wasser- stoffmenge	Elementaranalyse		Kohlensäuremenge		
		Kohlen- säure	dem entspr. Aethan	gefunden	berechn.	
0,51378 Amp.	214,56 ccm	0,4331 g	115,29 ccm	gasförmig	0,4366	0,5506
				gelöst	0,1152	
					0,5518	
0,28185 "	117,70 "	0,2777 "	70,66 "	gasförmig	0,2517	0,3239
				gelöst	0,0734	
					0,3251	

Die procentische Zusammensetzung des Gases betrug demgemäss bei dem ersten Versuche:

Wasserstoff	= 65,05 Proc.
Aethan	= 34,95 "
	100,00 Proc.

bei dem zweiten:

Wasserstoff	= 52,49 Proc.
Aethan	= 37,51 "
	100,00 Proc.

Der verschiedene Verlauf der Reaction accentuirt sich also bei stärkeren Strömen schärfer, als bei schwächeren; in beiden Fällen ist jedoch das Wesen der Reaction dasselbe

wie bei den früheren Versuchen, nur wird eine grössere Menge Essigsäure vollständig verbrannt.

Aus einer verdünnten Lösung von Natriumacetat entwickeln sich gleichfalls geringere Mengen von Aethan.

So ergab die eudiometrische Analyse eines Gases, welches bei der Electrolyse einer Lösung erhalten wurde, die auf ein Gewichtstheil des Salzes drei Gewichtstheile Wasser enthielt, folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	30,57
Nach Zusatz von Sauerstoff	261,68
Nach der Explosion	211,38
Nach Absorption der Kohlensäure	202,07.

Die Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 50,30, \quad 2y = 9,31$$

ergibt:

Wasserstoff	= 25,77 = 84,31 Proc.
Aethan	= 4,66 = 15,25 „
	<hr/> 30,43 99,56 Proc.

Das Gas enthielt daher weniger als die Hälfte der Aethanmenge, welche bei der Electrolyse der concentrirteren Lösung erhalten worden war.

Fassen wir die Resultate dieser Versuche zusammen, so ergibt sich, dass bei der Electrolyse einer concentrirten Auflösung von Natriumacetat an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird, während die an der Anode zunächst abgeschiedene Essigsäure einestheils zu Aethan, Kohlensäure und Wasser, andererseits vollständig zu Kohlensäure und Wasser durch den nascirenden Sauerstoff verbrannt wird, und zwar erstreckt sich die vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser auf eine um so grössere Menge der Essigsäure, je grösser die Dichtigkeit des Stromes oder die Verdünnung der Lösung ist.

Für die calorimetrischen Messungen benutzte ich nur die concentrirtere Auflösung, da mir im Verlaufe der Untersuchung Zweifel aufgestiegen waren, ob innerhalb der verdünnteren Auflösung der Process noch so glatt verläuft, wie bei der concentrirteren. Die Resultate der Wärmemessungen waren folgende:

I. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,17865	5,1151	0,91380
5	0,18250	5,0955	0,92991
10	0,18277	5,1001	0,93215
15	0,17865	5,1151	0,91380
20	0,17644	5,1154	0,90258
25	0,17865	5,1151	0,91380
30	0,18002	5,1202	0,92173

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 0,91850, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,17979,$$

$$a \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 390,84 \text{ cal.},$$

$$W = 351,77 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 30,19 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 114,73 cal.

Entwickelte Wasserstoffmenge = 37,54 ccm.

Gefundene Kohlensäuremenge:

$$\begin{array}{r} \text{gasförmige} \quad 0,0724 \text{ g} \\ \text{gelöste} \quad \quad 0,0589 \text{ „} \\ \hline 0,1313 \text{ g} \end{array}$$

Ich lasse, um mich bei den übrigen Versuchen kurz fassen zu können, die Berechnung eines Versuches hier folgen.

Die Gesamtmenge der gefundenen Kohlensäure entspricht: 66,82 ccm,

es sind mithin gemäss der oben erörterten Reaktionsgleichung:

$$2x + \frac{H-x}{2} = 66,82 \quad \text{oder} \quad x = 32,03 \text{ ccm} \\ 42,94 \text{ mg}$$

Aethan entwickelt worden. Dieser Menge des Aethans entsprechen: 171,70 mg

zersetztter Essigsäure. Da ferner:

$$66,82 - 2x = 2,76 \text{ ccm}$$

oder: 5,42 mg

Kohlensäure durch vollständige Verbrennung der Essigsäure entstanden sein müssen, so beträgt die durch diesen Process zerstörte Essigsäuremenge:

$$3,70 \text{ mg.}$$

Es sind also im ganzen: 175,40 mg

Essigsäure zersetzt worden. Die durch die chemische Reaction an der Anode entwickelte Wärmemenge beträgt:

$$351,77 + 114,73 - 390,84 = 75,66 \text{ cal.}$$

Um nun aus dieser Zahl die Spaltungswärme der Essigsäure in Aethan und gelöste Kohlensäure, sowie die Verbrennungswärme derselben zu Wasser und gelöster Kohlensäure zu berechnen, müssen wir:

- a) addiren die Neutralisationswärme der zersetzten Essigsäure,
- b) addiren die Lösungswärme der im gasförmigen Zustande entwichenen Kohlensäure,
- c) subtrahiren die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure.

Setzen wir nun mit Thomsen:

$$(\text{CO}_2, \text{aq.}) = 5,882 \text{ cal.}$$

$$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \text{ aq., NaHO aq.}) = 13,395 \text{ cal.}$$

$$(\text{CO}_2 \text{ aq., 2NaHO aq.}) = 20,184 \text{ cal.,}$$

so erhalten wir:

$$a = 39,25 \text{ cal.; } b = 9,70 \text{ cal.; } c = 27,08 \text{ cal.}$$

Für die Kohlensäure kann nur die Neutralisationswärme zu neutralem Carbonat in Betracht kommen, da die electrolysirte Lösung Alkali im Ueberschuss enthielt, wodurch die Gegenwart von Bicarbonat ausgeschlossen ist.

Die gesammte Correctur beträgt also:

$$\Sigma = + 21,87 \text{ cal.,}$$

sodass sich die corrigirte Reactionswärme zu:

$$97,53 \text{ cal.}$$

ergibt. Bezeichnen wir nun die Spaltungswärme eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes Essigsäure in Aethan, Wasser und gelöste Kohlensäure mit „*x*“, die Verbrennungswärme derselben Menge Essigsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser mit „*y*“, so erhalten wir die Gleichung:

$$171,70 \frac{x}{59,86} + 3,7 \frac{y}{59,86} = 97,53.$$

Eine zweite Gleichung zur Berechnung dieser beiden Unbekannten erhalten wir durch die aus dem zweiten Hauptprincip der Thermochemie gefolgerte Beziehung, dass die Differenz der gesuchten Wärmetönungen gleich der Verbrennungswärme

eines halben Moleculargewichtes Aethan zu Wasser und gelöster Kohlensäure sein muss. Thomsen erhielt im Mittel seiner sämtlichen Versuche für die Verbrennungswärme des Aethans:

$$370,44 \text{ cal.}$$

Demnach muss:

$$-x + y = 185,22 + 5,88 = 191,10 \text{ cal.}$$

sein. Lösen wir nun diese beiden Gleichungen in Bezug auf x und y auf, so erhalten wir:

$$x = 29,25 \text{ cal. und } y = 220,35 \text{ cal.}$$

II. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,34123	6,0770	2,0736
5	0,34948	6,0076	2,0995
10	0,35774	5,9899	2,1429
15	0,36187	5,9760	2,1625
20	0,35912	5,9729	2,1450
25	0,35636	5,9867	2,1334
30	0,35774	6,0148	2,1517

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 2,1324, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,35575,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 907,38 \text{ cal.}$$

$$W = 833,16 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 59,744 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 227,04 cal.

Entwickelte Wasserstoffmenge 74,28 ccm.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmige 0,1394 g

gelöste 0,1198 „

$$0,2592 \text{ g} = 131,91 \text{ ccm.}$$

Dem entsprechen:

$$63,18 \text{ ccm} = 84,693 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_6,$$

entwickelt durch Spaltung von:

$$338,66 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Es bleiben mithin als durch Verbrennung von Essigsäure entstanden:

$$5,55 \text{ ccm} = 10,906 \text{ mg } \text{CO}_2,$$

entsprechend:

$$7,44 \text{ mg verbrannter } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Es sind mithin im ganzen:

$$346,10 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$

zerstört worden.

Es beträgt die

a) Neutralisationswärme der zerstörten Essigsäure 77,45 cal.

b) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure 18,68 cal.

c) die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure 55,10 cal.

Die anzubringende Correction bestimmt sich also zu:

$$+ 41,03 \text{ cal.}$$

Wir erhalten demgemäss die beiden Gleichungen:

$$338,66 \frac{x}{59,86} + 7,44 \frac{y}{59,86} = 193,85 \text{ cal.}$$

$$-x + y = 191,1$$

$$\text{und endlich: } \left. \begin{array}{l} x = 29,42 \\ y = 220,52 \end{array} \right\} \text{ cal.}$$

III. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,25273	6,4131	1,6208
5	0,26568	6,3442	1,6855
10	0,27338	6,3087	1,7247
15	0,27642	6,2851	1,7373
20	0,27560	6,2918	1,7340
25	" "	6,3084	1,7386
30	0,27146	6,3171	1,7148

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,7166, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,27183,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 730,45 \text{ cal.}$$

$$W = 674,37 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 45,65 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 173,48 cal.

Entwickelte Wasserstoffmenge 56,758 ccm.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,1072 g

gelöst 0,0887 "

$$\overline{0,1959 \text{ g}} = 99,695 \text{ ccm.}$$

Dem entsprechen:

$$47,544 \text{ ccm} = 63,733 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_6$$

entwickelt durch Spaltung von:

$$254,85 \text{ mg } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Es bleiben mithin als durch Verbrennung von Essigsäure entstanden:

$$4,607 \text{ ccm} = 9,053 \text{ mg } \text{CO}_2,$$

entsprechend:

$$6,172 \text{ mg verbrannter } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Die Gesamtmenge der zerstörten Essigsäure beträgt mithin:

$$261,02 \text{ mg.}$$

Es ergibt sich:

- a) die Neutralisationswärme der zerstörten Essigsäure 58,41 cal.
- b) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure 14,36 cal.
- c) die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure 40,78 cal.

Die anzubringende Correctur beträgt also:

$$+ 31,99 \text{ cal.}$$

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} 254,85 \frac{x}{59,86} + 6,172 \frac{y}{59,86} &= 149,39 \\ -x + y &= 191,1 \end{aligned}$$

erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} x &= 29,74 \\ y &= 220,84 \end{aligned} \right\} \text{ cal.}$$

Im Mittel dieser drei Versuche, die absichtlich mit verschiedenen Stromintensitäten ausgeführt wurden, um jede zufällige Uebereinstimmung auszuschliessen, ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} x &= 29,47 \\ y &= 220,57 \end{aligned} \right\} \text{ cal.,}$$

d. h. bei der Spaltung eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes gelöster oder, wie wir angesichts der minimalen Lösungswärme gleichfalls sagen können, flüssiger Essigsäure in Aethan, Wasser und gelöste Kohlensäure werden:

$$29,47 \text{ cal.}$$

entwickelt. Die Verbrennungswärme derselben Menge Essigsäure zu Wasser und gelöster Kohlensäure beträgt:

$$220,57 \text{ cal.}$$

Entweicht die Kohlensäure im gasförmigen Zustande, so beträgt die Spaltungswärme:

23,59 cal.

und die Verbrennungswärme:

208,81 cal.

Dieser Werth befindet sich in sehr guter Uebereinstimmung mit den beiden bisher für die flüssige Säure erhaltenen:

210,3 cal. nach Favre und Silbermann,

210,79 „ nach Stohmann.

Die von Thomsen für die dampfförmige Säure gefundene Verbrennungswärme: 225,4 cal.

ist mit den obigen Zahlen nicht vergleichbar, da Berthelot und Ogier nachgewiesen haben, dass sich die Molecularwärme des Essigsäuredampfes besonders stark mit der Temperatur ändert.

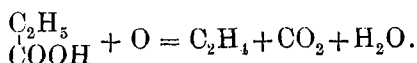
Die Uebereinstimmung der von mir gefundenen Verbrennungswärme mit den Angaben von Favre und Silbermann, sowie von Stohmann involvirt gleichzeitig eine Bestätigung des Thomsen'schen Werthes für die Verbrennungswärme des Aethans gegenüber den sehr stark abweichenden Angaben von Berthelot.

Aus der von mir gefundenen Verbrennungswärme berechnet sich die Bildungswärme der flüssigen Essigsäure aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff zu:

$$(C_2, H_4, O_2) = 121,61 \text{ cal.}$$

Propionsaures Natrium.

Nach Analogie der bei der Electrolyse des Natriumacetats beobachteten Zersetzungsproducte hätte man erwarten sollen, dass die Propionsäure in normales Butan und Kohlensäure zerfällt. Diese Reaction tritt auch in der That ein, daneben aber, und zwar in überwiegendem Maasse, ein Zerfall der Säure in Aethylen und Kohlensäure, offenbar nach der Gleichung:



Es wurde zunächst eine mit Propionsäure angesäuerte Lösung von einem Theil Natriumpropionat in zwei Theilen

Wasser bei 0° C, mittelst vier Bunsen'scher Elemente electrolysirt. Die Analyse des von der reichlich auftretenden Kohlensäure befreiten Gases ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	37,75
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	256,48
Nach der Explosion	190,20
Nach Absorption der Kohlensäure	158,42

Die Contraction nach der Verbrennung beträgt demnach:
66,28,

und das Volumen der entstandenen Kohlensäure:
31,78.

Bezeichnet man das Volumen des in dem Gasgemenge vorhandenen Wasserstoffes mit x , das des Butans mit y , das des Aethylens endlich mit z , so erhält man durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z &= 37,75 \\ \frac{3x}{2} + \frac{7y}{2} + 2z &= 66,28 \\ 4y + 2z &= 31,78 \end{aligned}$$

Wasserstoff	23,57 = 62,43 Proc.
Butan	1,71 = 4,53 "
Aethylen	12,47 = 33,03 "
	<hr/> 37,75 99,99 Proc. <hr/>

Um das Resultat dieser Analyse einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde bei einem zweiten Versuche das aus der Zersetzungszone entweichende und von Kohlensäure befreite Gas durch einen mit Brom beschickten Absorptionsapparat geleitet, um dann, nach dem Hindurchgehen durch eine mit Alkali gefüllte Waschflasche über Quecksilber aufgefangen zu werden. Das so behandelte Gas ergab bei der eudiometrischen Analyse folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	94,25
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	154,72
Nach der Explosion	99,36
Nach Absorption der Kohlensäure	91,90

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{7y}{2} = 55,36, \quad 4y = 7,46,$$

erhält man:

Wasserstoff	32,54 = 94,57 Proc.
Butan	1,87 = 5,44 "
	<hr/> 34,41 100,01 Proc. <hr/>

Das von dem Brom nicht aufgenommene Gas ist also ein Gemenge von Wasserstoff und Butan. Der Inhalt des Absorptionsapparates gab nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Alkali ein farblos durchsichtiges, in Wasser untersinkendes Oel, welches nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium bei 128—129° siedete, also unzweifelhaft Aethylenbromid war.

Verdünnt man die Lösung des Propionats, so nimmt die Menge des Butans ab. So erhielt ich bei der Electrolyse einer Lösung, die auf einen Gewichtstheil eines Salzes 2,5 Gewichtstheile Wasser enthielt, ein Gas, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	37,77
Nach Zusatz von Sauerstoff	203,27
Nach der Explosion	137,96
Nach Absorption der Kohlensäure	107,86

Es beträgt demnach die Contraction:

65,31,

und die Menge der Kohlensäure:

30,60.

Setzt man diese Grössen in die oben aufgestellten Gleichungen ein, so erhält man:

Wasserstoff = 23,48 =	62,17 Proc.
Butan = 1,01 =	2,67 „
Aethylen = 13,28 =	35,16 „
37,77	100,00 Proc.

Während also der Gehalt des Gases an Wasserstoff sich nicht beträchtlich geändert hatte, war der Procentsatz an Butan wesentlich gesunken, und der an Aethylen entsprechend gestiegen.

Es wurde nun schliesslich eine Lösung electrolysirt, welche auf einen Theil des Salzes 3,5 Gewichtstheile Wasser enthielt. Das dabei entweichende Gas erwies sich als ein Gemenge von Wasserstoff und Aethylen. So erhielt ich bei einem Versuch eine Gasprobe, deren Analyse Folgendes ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	36,30
Nach Zusatz von Sauerstoff	202,10
Nach der Explosion	141,78
Nach Absorption der Kohlensäure	116,33.

Man erhält demnach durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 60,32, \quad 2y = 25,45.$$

Wasserstoff	= 23,28	= 64,14 Proc.
Aethylen	= 12,73	= 35,07 "
	<u>36,01</u>	<u>99,21 Proc.</u>

Die Analyse des bei einem zweiten Versuche aufgesammelten Gases ergab folgende Resultate:

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck	
Ursprüngliches Volumen	42,03
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	206,52
Nach der Explosion	136,57
Nach Absorption der Kohlensäure	106,95.

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 69,95, \quad 2y = 29,62$$

auf, so erhält man:

Wasserstoff	= 26,89	= 63,97 Proc.
Aethylen	= 14,81	= 35,23 "
	<u>41,70</u>	<u>99,20 Proc.</u>

Zum Ueberfluss wurde noch ein Versuch angestellt, bei dem das aus der Zersetzungszone entweichende Gas zunächst durch Brom geleitet wurde. Man erhielt auf diese Weise wieder ein Oel, das durch seinen Siedepunkt (126—128° C.) unzweifelhaft als Aethylenbromid identificirt wurde, und ein Gas, das sich als reiner Wasserstoff erwies.

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck	
Ursprüngliches Volumen	44,04
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	135,63
Nach der Explosion	70,16
Nach Absorption der Kohlensäure	69,38

Die minimale Quantität Kohlensäure dürfte wohl einer Spur von Aethylen zuzuschreiben sein, welche der Absorption durch das Brom entgangen war. — Die Contraction beträgt:

$$65,47,$$

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 65,47,$$

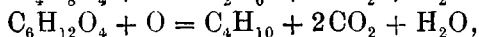
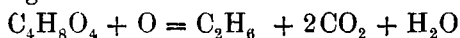
die Menge des Wasserstoffs zu:

$$43,65,$$

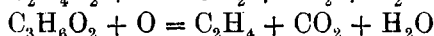
also in sehr naher Uebereinstimmung mit dem zur Analyse verwendeten Gasvolumen berechnet.

Das Ergebniss dieser Untersuchung zusammengehalten mit den Beobachtungen bei der Electrolyse verschieden concentrirter Lösungen von Natriumacetat legt den Gedanken nahe, dass die bei der Electrolyse auftretenden Grenzkohlenwasserstoffe — Aethan bez. Butan — die Zersetzungsproducte von Doppelmoleculen sind, die sich in den concentrirten Lösungen befinden, und bei progressiver Verdünnung der Lösungen in die normalen Moleculé gespalten werden. Die Existenz solcher Doppelmoleculé in dem Dampf der Säuren bei Temperaturen, die ihrem Siedepunkte nahe liegen, haben Horstmann und Ramsay im hohen Grade wahrscheinlich gemacht.

Es wäre demnach das Aethan, bez. das Butan, nach der Gleichung entstanden:



während die normalen Moleculé nach den Gleichungen:

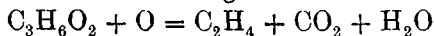


zerfallen. Da nun das Methylen, wie die Beobachtungen von H. v. Miller sowie von Bourgoin über die Electrolyse der Malonsäure beweisen, nicht existenzfähig ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen, so würde das normale Essigsäuremolecul vollständig verbrannt werden, während das entsprechende Zersetzungsproduct des normalen Propionsäuremoleculs wegen seiner grösseren Beständigkeit nachgewiesen werden kann.

Anderweitige Zersetzungsproducte als die oben erörterten gasförmigen konnten bei der Electrolyse der Propionsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

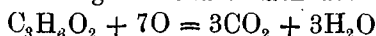
Es wurden schliesslich noch einige quantitative Versuche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

Dieselben führten jedoch nicht zu dem erwarteten Resultat. Schon die Zusammensetzung des Gases liess darauf schliessen, dass zum mindesten zwei Processe nebeneinander verlaufen. Laut der Gleichung:



muss für jedes Volumen an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs ein Volumen Aethylen frei werden.

Da nun das Gas bedeutend weniger Aethylen enthielt, als nach dieser Reaktionsgleichung zu erwarten war, so musste bei der nahezu vollständigen Abwesenheit von Sauerstoff eine Verbrennung der Säure nach der Gleichung:



stattfinden, wonach für jedes Volumen disponiblen Sauerstoffs $\frac{6}{7}$ Volumina Kohlensäure entstehen müssten. Sämmtliche Versuche ergaben aber einen Ueberschuss von Kohlensäure, wie aus der nachstehenden kleinen Tabelle ersichtlich ist.

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom- intensität Ampères	Berechnete Wasserstoff- menge	Elementaranalyse		Kohlensäuremenge	
		Kohlen- säure	dem entspr. Aethylen	gefunden	berechn.
0,40857	170,62 ccm	0,2702 g	68,76 ccm	gasförm. 0,2256 gelöst 0,0211	0,2209
				0,2467	
0,74710	311,98 "	0,5514 "	140,31 "	gasförm. 0,4243 gelöst 0,0533	0,4208
				0,4776	
0,81187	339,04 "	0,6204 "	157,87 "	gasförm. 0,4545 gelöst 0,0670	0,4628
				0,5215	
0,36373	151,90 "	0,2046 "	52,06 "	gasförm. 0,1725 gelöst 0,0344	0,1864
				0,2069	

Bei der grossen Sorgfalt, die auf diese Versuche verwendet wurde, halte ich grobe analytische Fehler für ausgeschlossen. Ich schreibe diese Abweichung einer kleinen Menge von Polyäthylenen zu, die in der Flüssigkeit verblieben, deren Menge jedoch zu gering war, um sicher nachgewiesen werden zu können. Bei der bekannten grossen Neigung der Olefine, sich zu polymerisiren, hätte diese Erscheinung nichts Ueberraschendes. Jedenfalls ist aber die Reaction nicht glatt genug, um für thermochemische Versuche benutzt werden zu können.

Oxalsaures Kalium.

Bei der Electrolyse einer auf 0° C. abgekühlten Lösung von einem Gewichtstheil dieses Salzes in vier Gewichtstheilen Wasser entweicht neben reichlichen Mengen von Kohlensäure

nur Wasserstoff. Es ergab z. B. die Analyse einer Gasprobe, welche eine Stunde nach Schliessung des Stromes aufgesammelt wurde:

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck	
Ursprüngliches Volumen	44,58
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	134,43
Nach der Explosion	67,76
Nach Absorption der Kohlensäure	67,68.

Das Gas war also frei von Kohlenstoff. Die Contraction nach der Verpuffung betrug:

$$66,67,$$

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 66,67, \quad x = 44,45$$

ergibt. Das Gas war also reiner Wasserstoff.

Um mich zu vergewissern, dass die Reaction in allen Stadien der Electrolyse gleich verläuft, wurde bei einem zweiten Versuche die für die Analyse bestimmte Gasprobe schon eine halbe Stunde nach erfolgtem Stromschluss aufgesammelt. Bei der Analyse dieses Gases ergab sich Folgendes:

Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck	
Ursprüngliches Volumen	42,17
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	135,72
Nach der Explosion	73,19
Nach Zusatz von Wasserstoff . .	295,60
Nach der Explosion	77,61.

Gemäss der nach der letzten Verpuffung eingetretenen Contraction enthält das nach der ersten Verbrennung zurückgebliebene Gas:

72,66 Vol. Sauerstoff,

es waren ihm mithin:

0,53 Vol. Stickstoff

beigemengt, woraus sich der Luftgehalt der ursprünglichen Gasprobe zu:

0,67 Vol.

und das Volumen des brennbaren Gases zu:

41,50 Vol.

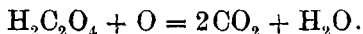
ergibt. Die nach der ersten Explosion beobachtete Contraction beträgt:

62,53,

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 62,53, \quad x = 41,69$$

ergibt. Also auch dieses Gas war reiner Wasserstoff, sodass die Oxalsäure ohne Zweifel an der Anode vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, nach der Gleichung:



Die bei den alsbald zu besprechenden calorimetrischen Versuchen aufgeführten Kohlensäurebestimmungen haben diese Annahme vollständig bestätigt.

Bezüglich der an die unmittelbaren Ergebnisse der Wärmemessungen anzubringenden Correctur, um aus denselben die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu Wasser und gelöster Kohlensäure abzuleiten, ist Folgendes zu bemerken.

Bei vollständiger Verbrennung der an der Anode zunächst abgeschiedenen Oxalsäure müsste gemäss der oben aufgestellten Reaktionsgleichung für jedes Volumen an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs das doppelte Volumen Kohlensäure entstehen. Die berechnete Kohlensäuremenge in Grammen betrüge also:

$$2\text{H} \cdot 0,001\,965,$$

wenn H wieder die aus der Stromintensität berechnete Wasserstoffmenge in Cubikcentimetern ausgedrückt bezeichnet. Verbliebe nun die gesammte Kohlensäure in der Lösung, so würde das an der Kathode abgeschiedene Kaliumhydroxyd gerade hinreichen, um die gebildete Kohlensäure im Verein mit dem Lösungswasser in Kaliumbicarbonat überzuführen. Da aber ein Theil der Kohlensäure immer im gasförmigen Zustande entweicht, so muss ein Ueberschuss von Alkali vorhanden sein, es muss mithin ein Theil der Kohlensäure als Kaliumbicarbonat (KHCO_3), ein anderer Theil als neutrales Carbonat (K_2CO_3) gelöst sein. Bezeichnen wir den ersten Antheil, in Milligrammen ausgedrückt, mit „x“, den zweiten mit „y“, die gesammte in der Lösung vorhandene Kohlensäure mit „C“, so ist:

$$x + y = C.$$

Es brauchen nun aber die x Milligramme Kohlensäure zu ihrer Ueberführung in Kaliumbicarbonat:

$$x \frac{39,04}{43,9} \text{ mg Kalium},$$

und die y Milligramme Kohlensäure, die sich als neutrales Carbonat in der Lösung befinden:

$$y \frac{78,06}{43,9} \text{ mg Kalium.}$$

Bezeichnen wir daher die mit Hülfe des Faraday'schen Gesetzes aus der Stromintensität berechnete Menge des an der Kathode abgeschiedenen Kaliums mit K , so muss:

$$x + 2y = K \frac{43,9}{39,03}$$

sein. Durch Auflösung dieser beiden Gleichungen erhält man dann x und y .

Beträgt nun die direct gemessene Wärmemenge vermehrt um die Zersetzungswärme des Wassers und vermindert um die Joule'sche Wärme Q , so erhalten wir die gesuchte Verbrennungswärme der Oxalsäure, indem wir von Q die Neutralisationswärme der x Milligramme Kohlensäure zu Kaliumbicarbonat und der y Milligramme Kohlensäure zu neutralem Carbonat abziehen, die Neutralisationswärme der verbrannten Oxalsäuremenge, sowie die Lösungswärme der im Gaszustande entwichenen Kohlensäure dagegen addiren. Bei der Berechnung dieser Correctur benutzen wir wieder die Thomsen'schen Daten:

$$(\text{CO}_2, \text{aq.}) = 5,88 \text{ cal.}$$

$$(2\text{NaHO aq., CO}_2 \text{ aq.}) = 20,184 \text{ cal.}$$

$$(\text{NaHO aq., CO}_2 \text{ aq.}) = 11,016 \text{ cal.}$$

$$(2 \text{ NaHO aq., H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ aq.}) = 28,28 \text{ cal.}$$

Es mag noch erwähnt werden, dass für die gesammte in der Lösung befindliche Kohlensäuremenge die Differenz der berechneten Gesammtmenge weniger der gefundenen freien Kohlensäuremenge eingesetzt wurde, da mir die letztere Zahl mit geringeren Versuchsfehlern behaftet erscheint, als die in der Lösung gefundene Kohlensäuremenge.

Die Resultate der drei calorimetrischen Versuche waren folgende:

I. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,35327	3,8205	1,3497
5	0,33650	3,8960	1,3110
10	0,33711	3,8888	1,3110
15	0,33871	3,8796	1,3141
20	0,34091	3,8704	1,3195
25	0,34135	3,8685	1,3205
30	0,34268	3,8594	1,3225

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,3175, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,33881,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 579,31 \text{ cal.}$$

$$W = 571,80 \text{ ,,}$$

Zersetzte Wassermenge 58,80 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 223,45 cal.

Menge der verbrannten Oxalsäure 293,92 mg.

Menge des abgeschiedenen Kaliums 255,55 mg.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0463 g

gelöst 0,2402 „

0,2865 g

berechnet 0,2874 g

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$x + y = 241,1, \quad x + 2y = 255,55 \frac{43,9}{39,03}$$

erhält man: $x = 194,76; \quad y = 46,34.$

Es beträgt:

a) die Neutralisationswärme der x Milligramme CO_2 zu KHCO_3 48,87 cal.

b) die Neutralisationswärme der y Milligramme CO_2 zu K_2CO_3 21,31 „

c) die Neutralisationswärme der verbrannten $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 92,58 „

d) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen CO_2 6,20 „

Die gesammte Correctur beträgt also:

$$28,60 \text{ cal.,}$$

woraus sich die Verbrennungswärme der Oxalsäure zu:

571,80 + 223,45 - 579,31 + 28,60 = 244,54 cal.,
 oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht
 zu: 74,70 cal. ergibt.

II. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - Jq$ (Volt)	$J(\Delta - Jq)$
0	0,34820	3,7966	1,3220
5	0,33575	3,8359	1,2879
10	0,33813	3,8217	1,2922
15	0,33864	3,8163	1,2924
20	0,34078	3,8040	1,2963
25	0,33972	3,7988	1,2905
30	" "	3,7953	1,2893

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - Jq) dt = 1,2929, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,33901,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - Jq) dt = 568,50 \text{ cal.}$$

$$W = 559,16 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,83 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 223,56 cal.

Menge der verbrannten Oxalsäure 294,09 mg.

Menge des abgeschiedenen Kaliums 255,70 mg.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0506 g

gelöst 0,2341 „

0,2847 g

berechnet 0,2876 „

Durch Auflösen beider Gleichungen:

$$x + y = 237,00, \quad x + 2y = 255,70 \frac{43,9}{39,03}$$

erhält man: $x = 186,4; \quad y = 50,6.$

Es beträgt die Neutralisationswärme:

a) der x Milligramme CO_2 zu KHCO_3 46,67 cal.

b) der y Milligramme CO_2 zu K_2CO_3 23,27 „

c) der verbrannten $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 92,58 „

d) die Lösungswärme der im Gaszustande ent-
 wichenen CO_2 6,78 „

Die gesammte Correctur berechnet sich demnach zu:

29,42 cal.

Es beträgt daher die Verbrennungswärme der Oxalsäure:

$$559,16 + 223,56 - 568,50 + 29,42 = 243,64 \text{ cal.},$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

$$74,46 \text{ cal.}$$

III. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,36515	3,5993	1,3143
5	0,34968	3,7058	1,2958
10	0,34680	3,7114	1,2871
15	0,34432	3,7114	1,2780
20	0,34617	3,6874	1,2764
25	0,34060	3,6982	1,2596
29	0,34187	3,6808	1,2554

$$\frac{1}{t} \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 1,2778, \quad \frac{1}{t} \int_0^t J dt = 0,34674,$$

$$\alpha \int_0^t J(\Delta - J\varrho) dt = 543,73 \text{ cal.}$$

$$W = 535,01 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,23 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 221,28 cal.

Menge der verbrannten Oxalsäure 291,10 mg.

Menge des abgeschiedenen Kaliums 253,10 „

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig 0,0495 g

gelöst 0,2319 „

0,2814 g

berechnet 0,2847 g

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$x + y = 235,2, \quad x + 2y = 253,10 \frac{43,9}{39,03}$$

erhält man: $x = 185,73$; $y = 49,47$.

Es beträgt:

a) die Neutralisationswärme der x Milligramme

CO_2 zu KHCO_3 46,61 cal.

b) die Neutralisationswärme der y Milligramme

CO_2 zu K_2CO_3 22,75 „

c) die Neutralisationswärme der verbrannten

Oxalsäure 91,69 „

d) die Lösungswärme der gasförmig entwiche-

nen CO_2 6,63 „

Die gesammte Correctur berechnet sich demnach zu:
 28,96 cal.,
 sodass die Verbrennungswärme der Oxalsäure:
 $535,01 + 221,28 - 543,73 + 28,96 = 241,52 \text{ Cal.}$
 oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:
 74,49 cal.
 beträgt.

Es ergibt sich also im Mittel dieser drei Bestimmungen die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser gleich:
 74,55 cal.

Berthelot erhielt bei der Oxydation der Oxalsäure mittelst Kaliumpermanganat:

71,1 cal.,
 also eine beiläufig um 5 Proc. zu niedere Zahl. Thomsen bestimmte die Oxydationswärme mittelst unterchloriger Säure zu:
 71,4 cal.,
 woraus sich für die Verbrennungswärme der gelösten Säure zu Wasser und gasförmiger Kohlensäure:
 62 cal.

ergeben, während dieselbe nach meinen Versuchen:
 62,79 cal.

beträgt. Die Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen ist als eine befriedigende zu bezeichnen.

Setzen wir mit Thomsen die Lösungswärme der wasserfreien Oxalsäure gleich:

- 2,26 cal.,
 so ergibt sich aus meinen Versuchen die Verbrennungswärme der festen Oxalsäure zu:

60,53 cal.,
 also die Bildungswärme aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff zu:

202,12 cal.
 Aus der von Thomsen gefundenen Verbrennungswärme berechnet sich für die Bildungswärme der festen Säure der Werth:
 202,43 cal.,

also in sehr guter Uebereinstimmung mit der von mir gefundenen Bildungswärme.

Angesichts dieser Uebereinstimmung zweier nach ganz

verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe muss die von Stohmann gefundene Verbrennungswärme:

51,39 cal. sein,

woraus sich die Bildungswärme zu:

210,78 cal.

berechnet, als fehlerhaft bezeichnet werden.

Ich betrachte es als ein Hauptresultat dieser stellenweise recht mühsamen Experimentaluntersuchung, dass sich durchweg, soweit eine directe Vergleichung möglich war, eine Bestätigung der Thomsen'schen Versuchsdaten ergeben hat. Ich gestehe, dass ich dieses Resultat bei der vollendeten experimentellen Sicherheit und Umsicht des verdienstvollen dänischen Forschers vorhergesehen habe, und ich wäre erfreut, wenn diese bescheidene Untersuchung dazu beitrüge, die heftige Polemik, die man gegen seine Resultate beliebte, auf ihr richtiges Maass zurückzuführen, soweit sie sich auf die directen Versuchsergebnisse bezog.

Graz, im März 1889.

V. Zerstöuben der Körper durch das ultraviolette Licht; von Philipp Lenard und Max Wolf.

(Hierzu Taf. V Fig. 3.)

1. Hertz' Entdeckung einer Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Schlagweite electrischer Funken¹⁾ folgte eine Reihe von Untersuchungen, in denen diese Wirkung näher studirt wurde. Es fand sich, dass das Licht nicht auf das Gas zwischen den Electroden und nicht auf die Anode, sondern blos auf die Kathode wirkt (E. Wiedemann und Ebert)²⁾, dass es also den Uebergang von negativer Electricität in die Luft veranlasst, wo er sonst nicht stattgefunden hätte. Man fand, dass auch negative Electricität von geringer Spannung durch ultraviolette Bestrahlung in die Luft entladen wird

1) Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 983. 1887.

2) Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 241. 1888.