

von keiner Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung die Rede sein kann. Hr. Hermann ist deshalb genöthigt, der Theorie mehrere Correctionen einzuverleiben, aber hier befindet er sich ganz auf dem Gebiete der Willkür.“

Das, was Hr. Thomsen für die Hermann'sche Theorie hält, ist nichts weiter als eine erste Annäherung. Hr. Hermann zeigt grade an der getadelten Zusammenstellung, dass die Annahme von der Constanz der Festigkeit in der Bindung eines Valenzenpaares nicht genügt, und zieht daraus den Schluss, dass man die Einwirkung der andern Atome auf ein bestimmtes Valenzenpaar mit berücksichtigen muss. Und diese Berücksichtigung findet ihren Ausdruck in den Correctionen, die streng genommen für eine jede Verbindung anders ausfallen müssen und sich daher nicht anders als annähernd berechnen lassen können.

Mir scheint dies Verfahren durchaus sachgemäss, ob es aber an der Zeit ist, diese Störungsrechnungen wirklich auszuführen, ist eine ganz andere Frage, und da muss ich bei der geringen Anzahl von beobachteten Verbrennungswärmen bekennen, dass ich dies Unternehmen für verfrüht halte. Es bleibt jedenfalls Hrn. Hermann das Verdienst, das Problem der Berechnung der Verbrennungswärme in einer Weise dargestellt zu haben, welche allen Fortschritten der chemischen Theorien über Lagerung und Anziehung der Atome Rechnung trägt. Keiner seiner Vorgänger hat dies geleistet, und wenn Hr. Hermann zu keinen besseren Resultaten gelangen konnte, so ist das nicht seine Schuld, sondern die der physikalischen Chemiker, welche dies Capitel ihrer Wissenschaft zu sehr vernachlässigt haben.

#### 194. Erwin v. Sommaruga: Ueber die Kresylpurpursäure.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

Die Versuche, nitrierte Verbindungen durch Cyankalium zu reduciren, die zuerst Hlasiwetz und fast gleichzeitig Baeyer mit der Pikrinsäure ausgeführt haben, wobei die isopurpursäuren oder pikrocyaninsäuren Salze erhalten wurden, sind noch nicht sehr verallgemeinert worden. Man kennt aus spätern Arbeiten nur noch die Umwandlung der Chrysaminsäure zu Chrysocyaninsäure durch Finkh (Ann. CXXXIV. 229) und die der Dinitrophenylsäure zu Metapurpursäure durch Pfaundler und Oppenheim (Bull. soc. chim. IV. 99). Die Formeln, die von Hlasiwetz und Baeyer für die nicht isolirbare Isopurpursäure aufgestellt sind, sind zudem nicht ganz dieselben. Hlasiwetz fand  $C_8H_5N_5O_6$ , Baeyer dagegen  $C_8H_3N_5O_5$ ; sie differiren also um den Betrag von  $H_2O$ . Diese Differenz ist insofern

beachtenswerth, als Baeyer, auf die wasserärmere Formel sich stützend, der in den Salzen anzunehmenden Säure die durch die nä-

here Formel  $C^6 \left\{ \begin{array}{c} NCy_2 \\ (NO_2)_2 \\ H \end{array} \right\} O$  ausgedrückte Constitution vindicirt, das

ist die einer Pikrinsäure, in der die Gruppe  $NO_2$  einmal durch die Gruppe  $NCy_2$  (Cyamin) ersetzt ist.

Ich habe zunächst, um die Reihe dieser eigenthümlichen Verbindungen zu vervollständigen, die den Isopurpursäure, oder wie man sie nennen könnte, phenylpurpursäuren Salzen homologen Salze der Kresylpurpursäure dargestellt, und suchte bei dieser Gelenenheit auch über die erwähnte Differenz der Formeln näheres zu ermitteln. Als Material zu meiner Untersuchung benützte ich das im Handel ziemlich rein vorkommende trinitrokresylsaure Ammoniak\*), reinigte es durch Umkrystallisiren und überzeugte mich durch die Analyse von der Zuverlässigkeit seiner Zusammensetzung. Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser fällt sofort auf Salzsäure-Zusatz die freie Säure in lichtgelben, feinen Krystallnadeln heraus, die nach dem Umkrystallisiren glänzende Schüppchen bilden.

Man kann sich indess zur Darstellung der kresylpurpursäuren Verbindungen ebenso gut des Ammoniaksalzes wie der freien Säure bedienen. Die Darstellung selbst geschah ganz nach den Angaben und Mengenverhältnissen, wie sie Hlasiwetz für das isopurpursäure Kali angegeben hat. Beim Zusammenbringen der heissen Lösungen von trinitrokresylsaurem Ammoniak und Cyankalium erhält man sofort eine tiefpurpurbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Auskühlen krümlige Krystallgruppen krustenartig ansetzen.

Die Mutterlaugen liefern beim Eindampfen eine weitere Quantität. Das rohe Kalisalz wurde zuerst durch Pressen und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das neue Salz gleicht im Aeussern dem der Phenylpurpursäure und gibt, wie dieses, eine fast rein purpurroth gefärbte Lösung. Im trockenen Zustande rasch erhitzt, verpufft es. Die Analysen wurden mit bei  $100^0$  C. getrockneter Substanz ausgeführt. Sie ergaben die Formel  $C_9H_6N_5KO_6$ .

Ammoniaksalz. Ein Gemisch concentrirter Lösungen von Kalisalz und Salmiak, setzt sofort beim Stehen eine undeutliche, dunkelbraune Krystallisation dieses Salzes ab, welche wiederholt umkrystallisirt wurde.

An äusserer Schönheit steht es dem phenylpurpursäuren Salze nach. Es zersetzt sich in höherer Temperatur leichter als dieses.

Die Analysen führten zur Formel  $C_9H_6N_5(NH_4)O_6$ .

Kalksalz. Aus dem Kalisalz mittelst Chlorcalcium dargestellt.

\*) Anilingelb, Jaune anglais, auch Jaune Victoria genannt. Dieselben Namen werden auch für das Martiusgelb gebraucht.

Kleine, dunkle, matte Kryställchen, die beim Drucke grünen Metallglanz annehmen. Gefundene Formel:  $C_9H_6N_5caO_6$  \*).

Barytsalz. Es fällt aus den Lösungen des Kalisalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als dichter, licht rothbrauner Niederschlag heraus, der sich auf einem Filter mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Es verpufft mit grünem Lichte. Gefundene Formel:  $C_9H_6N_5baO_6$  \*\*)

Die Salze des Silbers und Bleies sind dunkelbraune Niederschläge, die quantitativ nicht untersucht wurden. Die freie Kresylpurpursäure lässt sich aus diesen Salzen eben so wenig isoliren, wie die Phenylpurpursäure. Es verhalten sich ihre Salze auch in allen übrigen Stücken fast genau so, wie die der letzteren. Aus den Analysen der bei  $100^\circ C.$  getrockneten Verbindungen ergibt sich ferner die Formel  $C_9H_7N_5O_6$ , homolog mit  $C_8H_5N_5O_6$ .

Nimmt man mit Baeyer an, es sei die Formel der Phenylpurpursäure  $C_8H_3N_5O_5$ , so müsste das phenylpurpursäure Kali z. B. durch Trocknen über  $100^\circ C.$  noch 5.90 Pct. verlieren. Mit diesem Salz hat Prof. Barth eine Reihe von Trockenversuchen ausgeführt, und, nach seiner freundlichen Mittheilung, fand er, dass, erhöht man die Temperatur beim Trocknen allmählig, man allerdings eine stetige Gewichtsabnahme bemerkt; allein dieser Gewichtsverlust erreicht schliesslich 7—8 pCt., und kann wahrscheinlich noch höher steigen. Das Salz hat sich dabei offenbar zersetzt, es erhält eine dunkle Missfarbe und seine Lösung ist nicht mehr roth, sondern braun. Prof. Barth glaubt, dass diese Zersetzung schon bei  $150^\circ C.$  beginnt, einer Temperatur, bei der das Salz jedoch 1—2 pCt. verliert. Beim phenylpurpursäuren Kalk fand er selbst bei  $130-140^\circ C.$  keinen nennenswerthen Wasserverlust, und die Analysen des so hoch getrockneten Salzes stimmten noch mit der Formel überein.

Ich meines Theils kann diese Versuche von Barth nur bestätigen. Phenylpurpursäures Kali, welches Prof. Hlasiwetz 1859 dargestellt, verlor, nachdem es bei  $100^\circ C.$  vorgetrocknet war, bei bis  $150^\circ C.$  steigender Temperatur nur 1.24 pCt., von 150 bis  $180^\circ C.$  bis zu 8.88 pCt.; bei  $200^\circ C.$  betrug der Gesamtverlust 21.85 pCt.

Das zuvor bei  $100^\circ C.$  getrocknete Ammonsalz hatte bei  $155^\circ C.$  noch gar keinen Gewichtsverlust erlitten; weiterhin ergaben sich allmähliche Gewichtsabnahmen bis 3.75 pCt. (bei  $160^\circ C.$ ). Darüber hinaus ( $170^\circ C.$ ) erhitzt, verpuffte die Substanz. Durch einen zweiten ebenso verlaufenden Versuch ging die kleine, gerade zur Verfügung stehende Menge der Substanz verloren. Baeyer's Formel für das Ammonsalz verlangt 6.34 pCt.  $H_2O$ .

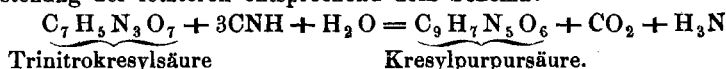
Was nun die kresylpurpursäuren Salze angeht, so fand ich für

\*)  $Ca = 2ca$ ;  $ca = 20$ .

\*\*\*)  $Ba = 2ba$ ;  $ba = 68.5$ .

das Kalisalz, bei 100° C. vorgetrocknet, und dann weiter nur bis 130° C. erhitzt, schon einen Verlust von 8.01 pCt., während die Rechnung für Baeyer's Formel 5.64 pCt. verlangt.

Schon der Augenschein lehrte, daß die Substanz nach diesem Trocknen größtentheils zersetzt war, sie hatte ein fast schwarzes, russiges Aeussere, löste sich unvollkommen und mit schmutzig brauner Farbe in Wasser. Es erscheint mir daher gewiss, dass die Formeln  $C_8H_5N_5O_6$  und  $C_9H_7N_5O_6$  die empirische Zusammensetzung der Phenyl- und Kresylpurpursäure ausdrücken, und demnach ist die Entstehung der letzteren entsprechend dem Schema:



Die Kresylpurpursäure ist nicht das einzige Umsetzungsproduct, welches aus der Reaction zwischen Trinitrokresylsäure aus Cyanmetallen hervorgeht. Bei dem rohen Kalisalze, welches man zunächst erhält, befindet sich noch eine zweite Verbindung, in Wasser viel schwerer löslich, wie diese, und darum durch Auskochen des rohen Salzes davon abtrennbar.

Man erhält hierbei stets einen mehr oder minder beträchtlichen amorphen dunkelvioletten bis schwarzblauen Rückstand, der das Kalisalz einer neuen, ganz eigenthümlichen Verbindung zu sein scheint. Mich auf eine vorläufige Anzeige von Hlasiwetz beziehend, der eine ganz ähnliche Substanz auch aus der Einwirkung des Cyankaliums auf Bintronaphtol hervorgehen sah, beschränke ich mich für heute auf die Mittheilung, dass dieser blauen oder violetten Kaliverbindung ein ebenso gefärbter reiner Farbstoff entspricht, der daraus durch Behandeln mit Säuren sich abscheidet, und in dessen Verhalten Einiges an den Indigo erinnert. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass aus reiner Pikrinsäure der Körper nicht entsteht, und es kann sein, dass die Bildung solcher Producte, ähnlich der der Anilinfarben, erst bei den Derivaten der Phenylverbindungen ihren Anfang nimmt. Ich bin im Begriffe, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, und behalte mir weitere Mittheilungen vor.

### 195. H. Weidel: Untersuchung des Sandelholzes.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

Ueber die färbenden Bestandtheile des rothen Sandelholzes liegen eine Anzahl älterer Untersuchungen vor\*), die einer Revision um so

\*) Ein übersichtliches Referat über dieselben enthält das Handwörterbuch der Chemie Bd. VII, pag 228.