

Nach den Gleichungen (6) und (7) ist

$$\frac{\frac{mc_1^2}{2}}{\frac{mc_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2} \quad (8)$$

Beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender, Gase von gleicher Temperatur, z. B. T_2 , bleibt aber diese Temperatur T_2 ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihren Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molekularbewegungen auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein, d. h.

$$\frac{mc_2^2}{2} = \frac{MC_2^2}{2} \quad (9)$$

Nach den Gleichungen (8) und (9) ergibt sich

$$\frac{\frac{mc_1^2}{2}}{\frac{MC_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2} \quad (10)$$

Ersetzt man in Gleichung (5) das Verhältniss der lebendigen Kraft der Moleküle nach Gleichung (10) durch das Verhältniss der absoluten Temperaturen, so ist

$$\frac{p}{P} = \frac{nVT_1}{NvT_2} \quad (11)$$

Setzt man schliesslich in Gleichung (11)

$$p = P, T_1 = T_2, v = V,$$

so ist auch

$$n = N, \quad (12)$$

d. h. bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleiche Zahl von Molekülen.

235. R. Bähr-Predari: Ueber Chlorphenolsulfosäure.

Nachdem durch die schönen Untersuchungen von Kekulé bekannt geworden, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol mehrere isomere Phenolsulfosäuren, mit denen sich namentlich auch Engelhardt, Latschinoff und Solommanoff beschäftigten, erhalten werden, musste die Darstellung von Sulfosäuren substituierter Phenole um so mehr von Interesse erscheinen, als, abgesehen von der Nitrophenolsulfosäure, nur wenig darüber bekannt ist. Ich wählte zu dem Ende das Chlorphenol.

Reine Phenylsäure wurde unter beständiger Kühlung mit Eis und wiederholtem Abrauchenlassen der gebildeten Salzsäure so lange mit trockenem Chlor behandelt, bis eine Gewichtszunahme um beiläufig 1 At. Chlor erfolgt war. Da beim Einleiten von Chlor in wasserfreie Phenylsäure sich bald Krystalle abschieden, so wurde die feste Säure vorher mit wenig Wasser bis zum Zerfliessen vermischt. Auf diese Weise war der Bildung höher gechlorter Phenole möglichst vorgebeugt. Das dunkelrothbraune Rohproduct wurde mit verdünnter Kalilauge gewaschen, längere Zeit über Chlorcalcium stehen gelassen, darauf mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässert, filtrirt und einer oftmals wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil wurde so auf den constanten Siedepunkt von $215-218^{\circ}$ gebracht, darüber ging nur wenig mehr über, und ein kleiner Rest erstarrte schliesslich krystallinisch in der Retorte. Das erhaltene wasserhelle Product von äusserst anhaftendem, unangenehmen Geruch erstarrte erst bei ungefähr 0° , aber vollständig und wiederholt zu schönen langen Nadeln. Schmelzp. $8^{\circ} 5$. Chlorbestimmung 28, $33\frac{0}{8}$ Cl., berechnet 27, $62\frac{3}{8}$. Auch nach nochmaliger Behandlung mit entwässertem Kupfervitriol wurde kein höherer Schmelzpunkt erzielt. Für Dubois's Chlorphenol wird bekanntlich ein Schmelzpunkt von 41° angegeben. Ein anderes Chlorphenol, welches Schmitt und Cook aus dem Platindoppelsalz des zweiten Diazophenols erhielten, wird als ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und $175-180^{\circ}$ Siedepunkt charakterisirt.

200 Gr. Chlorphenol wurden mit etwas mehr wie der äquivalenten Menge mässig rauchender Schwefelsäure (150 Gr.) vermischt, wobei eine Temperaturerhöhung bis 75° eintrat. Nach häufigem Schütteln wurde die dick und bräunlich gewordene Masse im wohlverschlossenen Gefäss mehrere Tage, ohne zu erwärmen, stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich grosse, halbkugelförmige Krystalldrüsen gebildet, am zweiten Tage war Alles zu einer beinahe weissen strahlig krystallinischen Masse vereinigt, die an der Luft rasch Wasser anzog und knetbar ward. Es wurde nun in Wasser gelöst, mit einer hinreichenden Menge kohlensaurem Baryt die freie Schwefelsäure entfernt, mit kohlensaurem Kali bis zur Neutralisation versetzt, der gefällte kohlensaure Baryt entfernt und zur Krystallisation verdampft.

Die erste Salzausscheidung war nicht bedeutend, einige blättrige Krystalle, dann sternförmig gruppirte kleine, kurze flache Säulchen. Sie verloren nach kurzem Stehen über Schwefelsäure kein Wasser in der Wärme, und entsprachen der Formel $C^6H^4ClKSO^4$. Dieses Kaliumsalz backte bei 248° etwas zusammen und färbte sich schwach gelblich, doch fand erst über 310° allmähliche Zersetzung ohne Aufblähen statt.

Die nächsten, gewöhnlich gruppenförmigen Krystallisationen waren reichlich und schön. Sie bestanden aus platten, nicht selten kreuzförmig verwachsenen, oftmals spiessigen, farblosen, glänzenden Krystallen des monoklinen Systems. Aus der von Herrn Friedrich Hesseberg vorgenommenen Messung ergab sich nämlich ein schiefer Axenwinkel von $84^{\circ} 14' 32''$. Die Formen \pm und $-P$, ∞P und $\infty P \infty$ sind sehr deutlich, die Hemipyramide $-P$ in der Regel stark entwickelt, wodurch die Krystalle einseitig zugespitzt erscheinen. Beim Liegen an der Luft verlieren sie bald an Durchsichtigkeit. Aus mehreren Analysen ergibt sich die Zusammensetzung $C^6 H^4 Cl K S O_4 + 2 H^2 O$. Das Krystallwasser entweicht schon bis 110° . Bei 245° schmilzt das Salz unter starkem Aufblähen und zersetzt sich über 300° .

Nach Abscheidung des zweiten Kalisalzes blieben nur sehr leicht lösliche Salze, aber von erheblicher Menge in Auflösung. Beim Verdampfen zum Syrup traten wohl Ausscheidungen ein, aber die weichen warzenförmigen Aggregate erschienen zur Analyse nicht geeignet. Uebrigens färbten sie sich bei 150° gelb, bei 230° braun, schmolzen nicht, schwärzten sich jedoch über 300° und blähten sich bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung stark auf.

Bei Verarbeitung der Sulfosäuren auf Baryumsalze wurden blättrige Krystallisationen und gleichzeitig meist bräunlich gefärbte harte Krystalldrusen beobachtet. Das dem ersten Kaliumsalz entsprechende Baryumsalz wurde noch nicht isolirt. Später schieden sich zu Würzchen vereinigte, leicht lösliche Blättchen, endlich aus dem gestandenen Syrup nette, seidenglänzende Federn aus. Ich unterlasse es jedoch, an diesem Orte in weiteres Detail hierüber einzugehen.

Durch Körner's Versuche ist bekannt geworden, dass in den 3 isomeren Jodphenolen beim Schmelzen mit Kalihydrat leicht Jod gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Ich trug in mit wenig Wasser versetztes Aetzkali, so dass dasselbe zwischen $150 - 160^{\circ}$ vollkommen flüssig war, Chlorphenol in kleinen Portionen ein und erhitzte eine Zeit lang auf $180 - 190^{\circ}$. Die Masse schäumte auf und bräunte sich, der Geruch des Chlorphenols verschwand rasch. Nach Behandlung mit Salzsäure wurde ein ätherischer Auszug bereitet und durch Verdunsten des Aethers ein bräunlicher, nach Phenylsäure riechender Syrup erhalten, welcher beim Erhitzen ein reichliches und bald krystallinisch erstarrendes, süß schmeckendes Sublimat lieferte. Durch die charakteristischen Reactionen wurde ein Chinonkörper, wahrscheinlich Hydrochinon constatirt, jedoch noch nicht rein isolirt. Dergestalt darf das angewandte Chlorphenol als Orthochlorphenol bezeichnet werden.

Der Theorie nach muss das Orthochlorphenol 4 Monosulfosäuren geben, in denen die Gruppe $H S O^3$ nämlich an Stelle 3, 4, 5 und 6 des Benzolwasserstoffs placirt ist; die Stellen 3 und 5 sind hier eben nicht gleich wie bei den Phenolsulfosäuren. Die Kaliumsalze zeigen gewisse

Aehnlichkeit mit denjenigen der Para-, Meta- und Orthophenolsulfosäure, die Baryumsalze lassen sogar auf die 4 Sulfosäuren des Orthochlorphenols schliessen. Unter den Producten der Kalischmelze des zweiten und dritten Kaliumsalzes wurde ferner Pyrogallussäure sehr deutlich beobachtet, wie es der Fall sein musste, wenn Cl und HSO^3 zur einen oder zu beiden Seiten von HO ebenfalls zu HO wurden. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthochlorphenol in der Kälte sind dann aber vorwiegend Orthochlorphenolmetasulfosäure (1, 2, 3) und Orthochlorphenolorthosulfosäure (1, 2, 6 oder 6, 1, 2) gebildet worden. Ob durch Erwärmen des Gemisches die Menge der ersten Sulfosäure (Parasäure) vermehrt werden kann, sollen weitere Versuche zeigen.

In Anbetracht der grossen Neigung des Phenols zur Bildung von Nitrokörpern wurde nicht versäumt, das Verhalten der Sulfosäuren des Chlorphenols zu Salpetersäure in Angriff zu nehmen. Es wurde Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. gewählt, und das feste Sulfosäurengemenge in kleinen Portionen in die Salpetersäure unter Abkühlung eingetragen. Bei sofortiger Lösung trat bald Ausscheidung von Nitrokörpern ein, dagegen fast keine Untersalpetersäureentwicklung. Nachdem beträchtliches Material angesammelt, wurde mit Wasser gefällt und zur Untersuchung des festen Rohproductes geschritten. Es zeigte sich, dass die Schwefelsäurereste ausgetreten und offenbar durch NO^2 ausgetauscht waren, ausserdem hatte sich auch theilweise ein zweites NO^2 für H eingebürgert. Mit einem Wort, bei Behandlung des Sulfosäurengemenges mit Salpetersäure entstehen mehrere Mono- und Dinitrochlorphenole oder Verwandte, die zu den einzelnen Sulfosäuren in augenscheinlicher Beziehung stehen. Sie sind mehr oder weniger flüchtig mit Wasserdämpfen, und werden gegenwärtig durch fractionirte Krystallisation der sehr verschieden löslichen Kalisalze geschieden. Es sei für jetzt nur noch bemerkt, dass ein Dinitrochlorphenol in beträchtlicher Menge dabei auftritt, welches in seinen Eigenschaften mit demjenigen übereinstimmt, welches Dubois aus Chlorphenol und Salpetersäure, Faust und Saame aus dem flüchtigen Nitrophenol durch Chloriren und Nitriren gewannen. Schmelzpunkt $80^{\circ}.5$, Erstarrungspunkt $68^{\circ}.5$.

Da der Schwefelsäurerest in den Phenolen leicht an verschiedene Orte eingeführt werden kann, so wird man nach dem erwähnten Prinzip zahlreiche Nitrokörper zu gewinnen im Stande sein. Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt, sowie auch solche angestellt werden, um nitrierte Chlorphenolsulfosäuren zu erhalten.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Dr. Petersen unternommen.

Petersen's Privatlaboratorium in Frankfurt a. M.