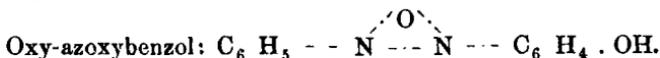


Die Beständigkeit und die Eigenschaften der Verbindung machen es wahrscheinlich, dass sie nicht das dem Diazoamidobenzol analoge Diazoxybenzol, sondern vielmehr das durch schon stattgefundene Umwandlung erzeugte Oxyazobenzol ist.

Bringt man das Oxyazobenzol mit fünffach Chlorphosphor zusammen, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; bei etwa 100° entweicht unter Aufschäumen Salzsäure und es bildet sich ein rothbraunes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Product wurde mit Wasser behandelt und dann aus siedendem Alkohol unkrystallisirt. Man erhielt so lange orangegelbe Nadeln, die sich im Wasser kaum und selbst in siedendem Alkohol wenig lösen.

Die so dargestellte Substanz enthält kein Chlor; die Analyse führt zu der Formel: $C_{12} H_{10} N_2 O_2$. (Gefunden: C = 67,70, H = 4,61, N = 13,63; berechnet C = 67,28, H = 4,67, N = 13,08). Es erscheint auf den ersten Blick schwer, sich von der Constitution und Bildung dieses Körpers Rechenschaft zu geben, wir glauben ihn als Oxyazoxybenzol ansehen zu sollen.



Die Natur des Zwischenproductes, welches die Umwandlung des Oxyazobenzols in Oxy-azoxybenzols vermittelt, haben wir noch nicht festgestellt.

Wir sind mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und wollen nur noch erwähnen, dass wir durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxy-azoxybenzol einer in gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten haben, der aller Wahrscheinlichkeit nach Oxyhydrazobenzol ist.

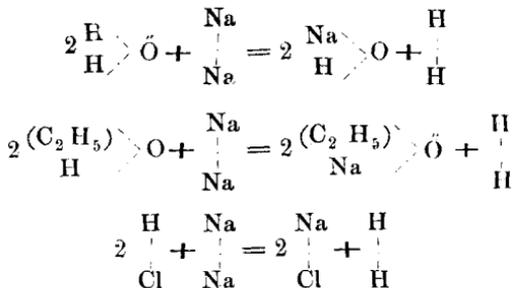
73. O. P. Köhler: Ueber die Werthigkeit des Natriums.

(Eingegangen am 14. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer Correspondenz aus London (Gerstl, diese Ber. III S. 102) wird eine neuere Arbeit Wanklyn's, durch welche er die Dreiwerthigkeit des Natriums nachzuweisen sucht, besprochen.

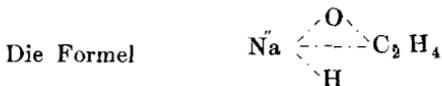
Trotz der Unsicherheit über die Atomicität der Alkalimetalle, welche wegen mangelnder Gasvolumgewichtsbestimmungen noch herrscht, hat man doch diese Metalle ganz allgemein bisher für einwerthig gehalten. In der That geben die auf Grund dieser Annahme aufgestellten Gleichungen in einfachster und elegantester Weise Rechenschaft über die stattfindenden Reactionen. Als Beispiele mögen die bekannten Gleichungen, welche die Zersetzung des Wassers, des Al-

kohols und der Salzsäure durch Natrium darstellen, hier angeführt werden:



Ehe wir diese durch ihre Einfachheit und Klarheit bestechenden Gleichungen gegen complicirtere, weniger übersichtliche vertauschen, ist es wohl am Platz, zu untersuchen, ob die von Hrn. Wanklyn angeführten Thatsachen mit Nothwendigkeit eine Aenderung in der Werthigkeit des Natriums verlangen und ob diese veränderte Werthigkeit mit den übrigen vom Natrium bekannten Thatsachen harmonirt.

Die Verbindung des Natriumäthyls mit Zinkäthyl ist nur im krystallisirten Zustande bekannt und kann also ihre Entstehung eben so gut der Anziehung geschlossener Moleküle verdanken, wie die wasserhaltigen Krystalle und die krystallisirten Verbindungen mancher Salze mit Alkohol. Wenn durch diese Hypothese auch die Erscheinung nicht vollständig erklärt ist, so ist sie doch einem allgemeinen Gesichtspunkte untergeordnet und kann somit nicht mehr als Stütze für eine nur auf das Natrium Bezug habende Ansicht gelten.



für Natriumäthylat (worüber in der Corresp. mehrfach irrthümlich Natriumäthylgebraucht war), verdeckt ganz die Analogie zwischen diesem Körper und dem Natriumhydroxyd, dem Hr. Wanklyn die Formel $\text{Na} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{H} \text{---} \end{array}$ gibt (S. 103). Ebenso wenig ist in der Formel die nahe Beziehung des Natriumäthylats zum Alkohol zu erkennen, da sie an Stelle des Radicals $\text{C}_2 \text{H}_5$ das Radical des Glycols $\text{C}_2 \text{H}_4$ enthält.

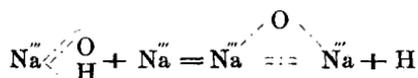
Die Formeln, welche für die unorganischen Verbindungen des Natriums aufgestellt werden, lassen sich nur schwer mit den Eigenschaften dieser Körper in Einklang bringen und sprechen daher eher gegen, als für die Dreiwertigkeit des Natriums.

Wenn die Energie, welche das Aetznatron in allen Reactionen zeigt, auf der Anwesenheit von Natriumwasserstoff beruhte, so wäre zu erwarten, dass es sich als eines der kräftigsten Reductionsmittel erwiese, während es in Wirklichkeit doch nur sehr stark basische

Eigenschaften zeigt. Dass übrigens auch Verbindungen vom Typus $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ recht kräftige Basen sein können und nicht eben, wie der Alkohol „ziemlich indifferent“ zu sein brauchen, beweisen die organischen Ammonium- und Phosphoniumbasen zur Genüge.

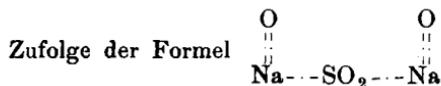
Die grosse Wärmemenge, welche bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium frei wird, kann ebenfalls nicht zur Unterstützung der Formel $\text{Na} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ geltend gemacht werden. Erst nach theoretischer Berechnung des Wärmeeffectes mit Zugrundelegung der einen oder der anderen Anschauung über die Zersetzung des Wassers durch Natrium und nach Vergleichung der berechneten Zahlenwerthe mit dem wirklich beobachteten kann von letzterem ein Aufschluss über die Constitution des Aetznatron erwartet werden.

Eine andere Schwierigkeit bietet die Formel $\text{Na} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ bei der Bildung von Natriumoxyd (über welches unten noch weiter gesprochen werden wird) durch Einwirkung von Natrium auf Natriumhydroxyd. Nach Wanklyn's Formeln würde dieser Vorgang durch die Gleichung:



auszudrücken sein. Nun ist nicht einzusehen, weshalb der Sauerstoff, der schon im Natriumhydroxyd mit seinen beiden Anziehungseinheiten an Natrium gebunden ist, dieses zum Theil verlassen soll, um sich mit einem andern Atom desselben Elementes zu verbinden. Zur Erklärung dieses Umstandes müsste man die immerhin etwas gewagte Hypothese aufstellen, dass die drei Anziehungseinheiten des Natriums verschiedene Stellen in der chemischen Spannungsreihe einnehmen.

Auf eben so grosse Schwierigkeiten, wie beim Natriumhydroxyd, stossen wir, wenn wir die der Dreiwerthigkeitstheorie entsprechenden Formeln der Natronsalze mit den Formeln anderer Salze vergleichen.



für schwefelsaures Natron ist es hier das dreiwerthige Natrium, welches den Sauerstoff an das Radical SO_2 fesselt, während man umgekehrt bei allen übrigen Oxysalzen annimmt, dass der Sauerstoff gewissermassen als Brücke dient zwischen Metall und Säureradical. Bei einer Wechselersetzung zwischen einem Natriumsalz und dem Salz irgend eines anderen Metalles müsste sich demnach die Structur des Salz-moleküls ganz wesentlich ändern.

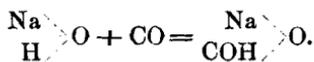
Da die Aenderung in der Werthigkeit keinen Einfluss auf die Grösse des Atomgewichtes hat, so musste Hr. Wanklyn in Ver-

bindungen, wie Chlornatrium, Natriumoxyd etc. condensirtes Natrium, d. h. Natrium mit wechselseitig gebundenen Affinitätseinheiten annehmen und demgemäss diesen Körpern eine den Subchloriden und Suboxyden anderer Metalle entsprechende Constitution zuschreiben. Die Subchloride und Suboxyde zeichnen sich aber im Allgemeinen durch die Leichtigkeit aus, mit der sie eine grössere Menge Chlor, resp. Sauerstoff aufnehmen, während das Chlornatrium unter keinen Umständen sich mit mehr Chlor verbindet. Das Natriumoxyd, welches sich noch mit Sauerstoff vereinigen kann, gibt mit demselben eine so unbeständige Verbindung, dass man sie nicht als normales Oxyd betrachten kann.

In der That bildet ja der Wasserstoff selbst, dessen Werthigkeit als Masseinheit für die der anderen Elemente dient, ein dem Natrium-superoxyd $\text{Na}_2 \text{O}_2$ vollständig entsprechendes Wasserstoffsuperoxyd $\text{H}_2 \text{O}_2$.

Die am Schluss der Correspondenz angeführte Synthese des ameisensauren Natrons (Berthelot) beweist endlich auch nichts für die neue Dreiwerthigkeitstheorie, da sie bei der Auffassung des Aetznatrons als

natrons als $\begin{array}{c} \text{Na} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{O}$ ebenso gut stattfinden kann:



Der Vorgang ist sogar bei beiden Auffassungen derselbe, indem der Wasserstoff des Natriumhydroxydes sich mit dem Kohlenoxyd zu Formyl vereinigt, welches dann in Verbindung mit dem vom Aetznatron übrig bleibenden (Na O) tritt.

Schönberg, 11. März.

74. Friedrich Rochleder: Ueber einige Bestandtheile der Früchte von *Cerasus acida* Borckh.

(Eingegangen am 17. März.)

Die in den folgenden Zeilen mitgetheilten Erfahrungen schliessen sich an jene an, welche sich in den Sitzungsberichten der k. Akademie zu Wien, Bd. LIX. II. Abth. April-Heft. Jahrg. 1869 unter dem Titel: Ueber einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* abgedruckt finden.

Der frisch gepresste Saft von Weichseln wurde mit dem andert-halbfachen Volum von Weingeist (90 Pct. Alkoholgehalt) vermischt, filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung versetzt. Die käsigen Flocken, welche sich ausscheiden, vermindern mit Wasser zusammengebracht, ihr Volum bedeutend und verwandeln sich in ein Haufwerk