

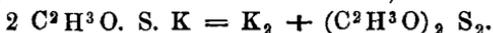
wirkung von Chlor auf Alkohol stattzufinden scheint. Die Menge des erhaltenen Chloräthyls sammt seinen Substitutionsproducten war in meinen Versuchen stets geringer, als man sie erwarten darf. Ich glaube, dass ein erheblicher Theil des im Laufe der Reaction entstehenden Chloräthyls sich mit Alkohol zu Aether umsetzt und dass dieser durch das einströmende Chlor in Dichloräther verwandelt wird. Auf die Gegenwart dieses Körpers weisen die Eigenschaften des unfertigen Productes, sowie auch der in den vorgelegten Ballons condensirten, zum grössten Theil aus Substitutionsproducten des Chloräthyls bestehenden Flüssigkeit mit grosser Wahrscheinlichkeit hin. Der Dichloräther dürfte dann auf den Alkohol reagieren und Aethoxylchloräther bilden, der mit Monochloracetat gleich zusammengesetzt und, soweit ich aus meinen Untersuchungen über die Eigenschaften beider Körper schliessen kann, wahrscheinlich identisch ist. Die eben entwickelte Reihe von Reactionen liefert eine Ergänzung zu meiner Theorie über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol und scheint mir manches bisher Unverständliche in dieser complicirten Reaction aufzuklären.

Turin, den 17. November 1870.

257. N. Bunge: Ueber die Electrolyse einiger chemischen Verbindungen.

(Zweite kurze Notiz; eingegangen am 22. Novbr.)

Electrolyse der Mercaptane. In meiner ersten Notiz (Berichte, III, 295) habe ich gezeigt, dass die Salze der Thiosäuren bei der Electrolyse in Metall und Bisulfürezerfallen,

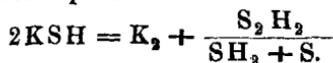


Thioessigsäure.

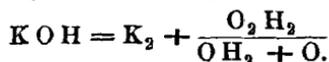
Jetzt kann ich mittheilen, dass die metallischen Derivate der Mercaptane ganz analog durch den galvanischen Strom zersetzt werden. Eine alkoholische Lösung von Natrium-Phenylmercaptan (Wasser zersetzt die Verbindung) gab mir bei der Electrolyse am — Pol Wasserstoff und Aetznatron (welches während des Versuchs mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde) und am + Pol einen krystallinischen Körper, welcher sich nach der Analyse und Schmelzpunkt als Bisulfür des Phenyls erwies. Die wässrigen Lösungen von Natrium-amyl- und -aethylmercaptan verhalten sich zum galvanischen Strome auf ähnliche Weise, wie ich es aus vorläufigen Versuchen schliessen darf.

Schwefelwasserstoff — Schwefelkalium (KHS) scheidet bei der Electrolyse seiner wässrigen Lösungen am — Pol Wasserstoff, am + Pol Schwefelwasserstoff und Schwefel aus. Es ist klar, dass das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium sich anfangs, analog den

Mercaptanen, in Kalium und Bisulfür des Wasserstoffs zersetzt, dass sich aber das letztere in Gegenwart von Schwefelalkalien in Schwefel und Schwefelwasserstoff spaltet.



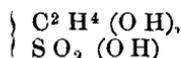
Diese Reaction macht es wahrscheinlich, dass auch das Aetznatron oder Aetzkali nach folgender Gleichung electrolysirt wird:



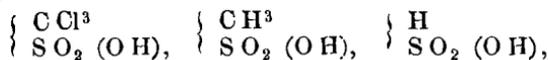
Die eben angeführten Thatsachen sind weitere Beweise für die Richtigkeit der von mir ausgesprochenen Ansicht, dass die bei der Electrolyse sich am + Pol ausscheidende zusammengesetzte Gruppe anfangs als ein zusammenhängendes Ganzes erscheint, und dass die Alkohole analog den Säuren durch den galvanischen Strom zersetzt werden.

Electrolyse der Sulfoverbindungen. — Was diese Verbindungen anbetrifft, so haben sie wenig interessante Resultate geliefert, da sie sich sehr beständig gegen den galvanischen Strom erwiesen haben. Die wässrigen Lösungen des sulfobenzoesauren und isäthionsauren Kali's gaben bei der Electrolyse am + Pol Wasserstoff, am — Pol hauptsächlich Sauerstoff und die freie Säure.

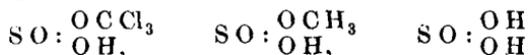
Das trichlormethylschwefelsaure Kali ($\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OK}$) in wässriger Lösung gab mir bei der Electrolyse (die Zelle, welche den — Pol enthielt, war mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali gefüllt) dieselben Produkte, welche schon früher Kolbe erhalten hat, nämlich am + Pol — O, CO_2 , Cl, SH_2O_4 und ClKO_4 . Dieses Verhalten der Trichlormethylschwefelsäure im Vergleich der Beständigkeit der Isäthionsäure



und der leichten Zersetzbarkeit der Schwefelweinsäure (Guthrie, Ann. chem. Chem. 99, 64; 1856) macht es wahrscheinlich, dass die Trichlormethylschwefelsäure, so wie auch die Methylschwefelsäure nicht die Struktur



sondern vielmehr die Struktur



haben, und das um so mehr, das wir bis jetzt keine thatsächlichen Beweise haben, dass die beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure wirklich einen verschiedenen chemischen Charakter besitzen, wie es z. B. für die phosphorige Säure bewiesen ist.

Die oben besprochenen Versuche, mit deren Fortsetzung ich mich

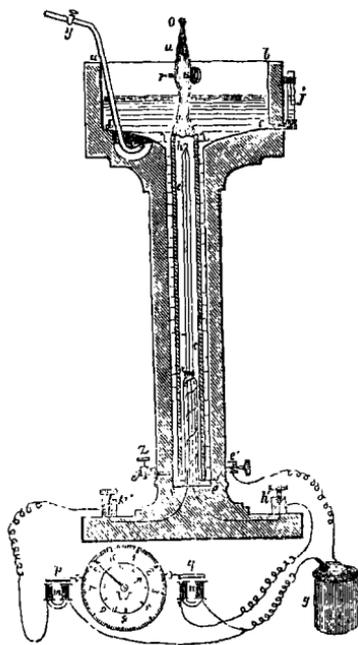
zu beschäftigen beabsichtige waren im vorigen Sommersemester im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe in Leipzig ausgeführt.

Odessa, November 1870.

Correspondenzen.

258. Ad. Lieben, aus Turin am 10. November.

Hr. A. De-Negri (Genua) hat an dem bekannten Bunsen'schen Apparat zur Messung der Dichte von Gasen durch Bestimmung ihrer Ausflussgeschwindigkeit aus engen Oeffnungen eine Modification angebracht, welche hauptsächlich den Zweck haben soll, die Zeit des Ausflusses genauer zu bestimmen und zugleich den Grad der Genauigkeit von der Geschicklichkeit des Experimentators ganz unabhängig zu machen. Die beistehende Zeichnung giebt Ihnen von dem „Pneumodensimetro automatico“, wie der Verfasser seinen Apparat nennt, eine deutliche Vorstellung.



Der Fuss der cylindrischen hölzernen Quecksilberwanne wird von drei Kupferdrähten durchsetzt, die mit Platinenden versehen sind. Der eine von ihnen e' setzt das Quecksilber mit der schwachen Säule g in Verbindung. In der Mitte der Wanne erhebt sich vertical eine Glasröhre, die den zweiten Draht $h'h'$ einschliesst, so dass er nur an seiner herausragenden Spitze h mit dem Quecksilber in Berührung kommen kann. Das untere Drittheil dieser Röhre ist von einem concentrischen Glasrohr umschlossen und in dem ringförmigen Raume zwischen beiden läuft der dritte Draht kk' , der auch

nur mit seinem Ende k herausragt. Die beiden Drähte führen anderseits zu den kleinen Elektromagneten m und n , die mit der Säule g verbunden sind. Geht der Strom durch m , so wird dadurch der Anker p angezogen und eine Uhr, die Secunden und Zehntelsecunden anzeigt, in Bewegung gesetzt; kommt hingegen n zur Wirksamkeit, so wird der Gang der Uhr unterbrochen. Man sieht nun leicht ein.