

153. K. Vierordt: Zur quantitativen Spectralanalyse.

(Eingegangen am 1. Juni.)

In meiner, fast zu kurz gehaltenen, vorläufigen Mittheilung, die ich in dieser Zeitschrift (IV. S. 327) über die Anwendung der Spectralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen gegeben, habe ich auf eine Anzahl mehr oder weniger erheblicher Nebenbedingungen, die bei derartigen Untersuchungen beachtet werden müssen, nicht eingehen können. Um etwaigen Missverständnissen zu begegnen, glaube ich jedoch auf einen Punkt noch aufmerksam machen zu müssen. Das Verhältniss zwischen Concentration (C) der Lösung und deren Lichtextinctionscoefficienten (E) bleibt bloß innerhalb einer gewissen Breite der Concentrationsvariationen constant. Will man bei der quantitativen spectralanalytischen Bestimmung eines Farbstoffes auf die Untersuchung dieses Verhältnisses $\left(\frac{C}{E}\right)$ für etwa 4—6 weit auseinanderliegende Concentrationen nicht eingehen, so kann man sich einfach darauf beschränken, dass man den Werth $\frac{C}{E}$ für eine einzige stark verdünnte Lösung des Farbstoffes („Probeflösung“) bestimmt. Man hat dann jedwede Lösung dieses Farbstoffes von unbekannter Concentration derartig zu verdünnen, dass ihre Lichtabsorption in einem bestimmten Spectralbezirke der Lichtabsorption der Probeflösung mehr oder weniger nahe steht. Nunmehr ist der Absorptionscoefficient (A) der Probeflösung vollkommen gleich dem Absorptionscoefficienten der zu untersuchenden Lösung und die Formel $C = A \cdot E$ gilt zur Berechnung des unbekanntes Werthes C in aller Strenge.

Tübingen, den 25. Mai 1871.

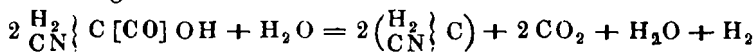
154. G. E. Moore: Vorläufige Mittheilung über die Electrolyse der substituirtten Abkömmlinge der Essigsäure.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Vor beinahe einem Jahre bekam ich von Prof. Kolbe die erste Anregung zum Studium der Erscheinungen, welche bei der Electrolyse der Monocyannessigsäure auftreten. Die Frage, zu deren Lösung die Arbeit unternommen wurde, ist die folgende:

Durch die Electrolyse des essigsauren Kaliums hat Kolbe hekanntlich ein gasförmiges Product erhalten, welches er als identisch mit dem Radical Methyl betrachtete. Nach der allgemeinen Ansicht stehen die durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod u. s. w. auf Essigsäure entstehenden Producte zu der Muttersubstanz in der einfachen Beziehung, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome in der Methyl-

gruppe durch eine entsprechende Anzahl von Chlor-, Brom- resp. Jod-
atomen ersetzt sind. Der Analogie nach sollen also durch die Electro-
lyse dieser Säuren Substanzen erhalten werden, welche solche sub-
stituirte Radicale darstellen. Die Reaction veranschaulichte Prof.
Kolbe folgendermassen:



d. h. aus dieser Reaction könnte man das einwerthige Radical, Cyan-
methyl $\begin{pmatrix} \text{H}_2 \\ \text{CN} \end{pmatrix} \text{C}$, eine Substanz, welche wahrscheinlich entweder
ein Gas oder eine flüchtige Flüssigkeit sein würde, zu erhalten er-
warten.

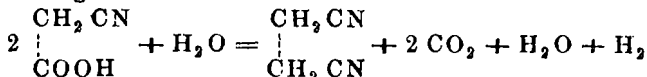
Behufs der Beantwortung dieser Frage wurde etwas mehr als
200 Grm. reine, absolut chlorfreie Cyanessigsäure dargestellt; eine
höchst mühsame Arbeit, welche in fractionirter Krystallisation des
Bleisalzes aus dem zuerst erhaltenen Gemisch von Monochlor- und
Monocyanessigsäure bestand. Mit diesem Präparat wurde im De-
cember des vorigen Jahres die Electrolyse ausgeführt. Das gewonnene
Resultat war entscheidend negativ; die erwartete Substanz konnte
unter den Zersetzungsproducten nicht entdeckt werden, und somit war
die Frage als erledigt zu betrachten.

Es schien mir aber doch wünschenswerth, die bei der Zersetzung
auftretenden Producte einem eingehenderen Studium zu unterwerfen;
ich beschloss daher, die Arbeit in der angedeuteten Richtung fortzu-
setzen. Die erhaltenen Zersetzungsproducte sind sehr verschieden-
artiger Natur, und bis jetzt ist deren Studium noch nicht vollständig
zum Abschluss gediehen; da ich aber in diesem Augenblick an der
Fortsetzung der Arbeit verhindert bin, erlaube ich mir hier Einiges
über das Hauptergebniss derselben mitzutheilen; alle analytischen
Einzelheiten und Beweismittel sollen erst in einer später erscheinenden
ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden.

Wird reines chlorfreies cyanessigsäures Kalium in concentrirter
neutraler Lösung der Einwirkung eines Stroms von 6 Bunsen'schen
Elementen unterworfen, so entwickeln sich am positiven Pol Ströme
von Gasen, welche bis auf einen ganz kleinen Rest von Kalilösung
absorbirt werden. Was übrig bleibt, scheint ein ganz indifferentes
Gas zu sein, wahrscheinlich Stickstoff. Die stark saure Flüssigkeit
in der positiven Zelle wurde, nach beendigter Reaction, mit viel Aether
geschüttelt und letzterer im Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb
ein fester, sauer reagirender, zerfliesslicher Rückstand, welcher in viel
Aether gelöst wurde. Die Lösung, nachdem sie mit wässriger Kali-
lösung entsäuert und filtrirt worden, hinterliess bei der Destillation
aus dem Wasserbade einen bräunlichen, bei gewöhnlicher Temperatur
festen Rückstand, welcher, sowohl in seiner äusserlichen Beschaffen-

heit und krystallinischen Textur wie in seinem Schmelzpunkte (37,8° C.) mit dem Aethylencyanür $C_2H_4(CN)_2$ übereinstimmte. Mit Kalilauge gekocht, entwickelte er Ammoniak und hinterliess einen Rückstand, worin sich durch den stechenden Geruch ihres Dampfes und durch die Reaction mit Eisenchloridlösung Aethylenbernsteinsäure nachweisen liess.

Der Vorgang während dieser Phase der Zersetzung entspricht demnach folgender Formel:



demjenigen genau analog, wodurch bei der Electrolyse des essigsauren

Kaliums Dimethyl, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ erhalten wird.

Mit der Untersuchung der dabei auftretenden Zersetzungsproducte bin ich noch beschäftigt und enthalte mich daher einer weiteren Entwicklung der theoretischen Bedeutung dieser Thatsachen, bis die noch fehlenden Daten ergänzt werden können.

Ich bemerke schliesslich, dass ich diese Untersuchung zunächst auf die zwei- und dreifach substituirtten Essigsäuren auszudehnen beabsichtige; da die höheren Cyanderivate dieser Reihe uns noch unbekannt sind, werde ich versuchen, ob nicht eine ähnliche Reihe von Erscheinungen unter den entsprechenden chlorhaltigen Abkömmlingen sich hervorbringen lässt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, den 20. April 1871.

155. Peter Griess: Notiz über die isomeren Jodbenzoesäuren.

(Eingegangen am 7. Juni.)

In dem mir vor einigen Tagen zugegangenen Hefte No. 8 d. Ber. findet sich eine interessante Abhandlung von V. v. Richter „über die Constitution der Benzolderivate“, in welcher derselbe erwähnt, dass er beabsichtige, auch die bis jetzt noch nicht beschriebene Jodsalylsäure darzustellen. Vielleicht kann ich Hrn. v. Richter eines Versuchs überheben, wenn ich anführe, dass ich diese Säure schon vor ungefähr 5 Jahren, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelsaure Diazosalylsäure (aus Anthranilsäure), erhalten habe. Sie krystallisirt in langen, weissen, leicht sublimirbaren Nadeln, welche ziemlich schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether aber schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 152°. Was den Schmelzpunkt der früher von mir beschriebenen, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazobenzoe-Amidobenzoesäure erhaltenen