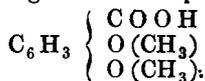


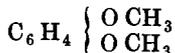
Krystallwasser sind und die charakteristische Eisenreaction der Protocatechusäure nicht mehr zeigen. Sie entsprechen der Formel



Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170—171°.

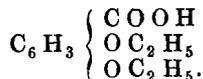
Zur Bestätigung der Formel wurde das Silber-, Baryt- und Natriumsalz untersucht, die sämmtlich krystallisiren.

Durch Destillation mit Kalk erhält man ein Oel von vanilleartigem Geruch zwischen 210—220° siedend, das der Analyse nach die Formel



besitzt. Es giebt eine schön grüne Eisenreaction, reducirt Silberlösung, giebt aber mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung. Mit dem Kreosol und Veratrol ist es demnach nur isomer. Die Ausbeute an diesem Methyläther des Brenzkatechins ist sehr gering.

Diäthylprotocatechusäure, ganz ähnlich wie die vorige dargestellt, bildet ebenfalls weisse glänzende Krystallnadeln, ohne Krystallwasser, die bei 149° schmelzen und gleichfalls keine Reaction mit Eisenchlorid zeigen. Ihre Formel ist



Diese Formel wurde durch das Silber-, Baryt- und Kalisalz controllirt. Auch diese Salze krystallisiren leicht.

Das Product der Destillation mit Kalk ist dem der vorigen Säure sehr ähnlich. Es giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction. Der Geruch ist angenehm aromatisch. Sein Siedepunkt liegt höher als der der Methylverbindung, konnte jedoch nicht genau bestimmt werden. Beim längern Stehen erstarrt das Oel krystallinisch.

Beide Säuren geben endlich krystallinische Bromproducte.

Innsbruck, im Juni 1871.

### 190. A. Horstmann: Zur Theorie der Dissociation.

(Eingegangen am 9. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zwei Wege wurden bisher von mir eingeschlagen, um den Zusammenhang aufzufinden, welcher bei Dissociationserscheinungen zwischen der Temperatur und den andern in Betracht kommenden Grössen (Grad der Zersetzung, Zersetzungstension u. s. w.) stattfinden muss. Der eine beruhte auf einer Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung\*), der andere benutzte direkt die Formeln der mechan. Wärmetheorie.\*\*)

\*) Diese Berichte I. 210.

\*\*) Ann. Ch. Ph. VIII. Suppl. Bd. 112.

Beide führen nicht unmittelbar zum Ziele in einem Fall, über welchen H. St. Claire Deville vor einiger Zeit numerische Beobachtungsdaten veröffentlicht hat, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen\*): der erste nicht, weil bei dem verschiedenen Aggregatzustand der reagirenden Körper nur eine beschränkte Anzahl von Moleculen, welche nach unbekanntem Gesetz mit der Temperatur wechselt, sich an der Reaction betheiligt; der zweite nicht, weil bei der Reaction keine Volumänderung eintritt.\*\*) Ich will zeigen wie man hier zu einem befriedigenden Resultate gelangen kann.

Bezüglich der Art, wie die betreffenden Versuche angestellt sind, verweise ich auf die Abhandlung und bemerke nur, dass sich in einem abgeschlossenen Gefässe über dem Eisen und Eisenoxyd zwischen dem Partialdruck des Wasserdampfs und des Wasserstoffs ein bestimmtes Verhältniss herstellt, welches von der Temperatur abhängig, von der Menge des Eisens und Eisenoxyds und von dem absoluten Druck der Gase aber, soweit die Genauigkeit der Versuche reicht, unabhängig ist. Die folgende Zusammenstellung enthält die Beobachtungsergebnisse, soweit sie hier in Betracht kommen. Es bezeichnet darin  $p_1$  den Partialdruck des Wasserstoffs und  $p_2$  den Partialdruck des Wasserdampfs.

Tabelle I.

Temp.	$p_1$	$p_2$	$p_1 : p_2$	$p_1$	$p_2$	$p_1 : p_2$	$p_1$	$p_2$	$p_1 : p_2$
200°	95,9 <sup>mm</sup>	4,6 <sup>mm</sup>	20,85	—	4,6 <sup>mm</sup>	—	195,3 <sup>mm</sup>	9,7 <sup>mm</sup>	20,13
265	64,2	"	13,96	—	"	—	219,4	15,7	13,97
360	40,4	"	8,78	44,2 <sup>mm</sup>	"	9,61	76,3	9,5	8,03
440	25,8	"	5,61	27,3	"	5,93	57,9	10,1	5,73
860	12,8	"	2,87	13,3	"	2,89	23,9	13,0	1,84
1040	9,2	"	2,00	8,9	"	1,93	19,1	12,7	1,50
1600	5,1	"	1,11	5,1	"	1,11	11,7	16,3	0,72

Tabelle II.

Temp.	Mittel.	Rechnung.
	$p_1 : p_2$	$p_1 : p_2$
200°	20,49	23,07
265	13,96	14,01
360	8,62	8,11
440	5,75	5,75
860	2,34	2,08
1040	1,74	1,65
1600	0,92	1,06

\*) Compt. rend.

\*\*) Vgl. a. a. O. S. 131.

Das Zustandekommen eines constanten Verhältnisses zwischen  $H_2$  und  $H_2O$  bei constanter Temperatur erklärt sich, wie bei allen Dissociationserscheinungen, durch die Pfaunder'sche Hypothese, es werden in gleicher Zeit ebensoviele Wassermoleküle zersetzt als gebildet. Es ist nämlich die Zahl der  $H_2$ -Moleküle, welche in der Zeiteinheit auf das Eisenoxyd treffen, nach der dynamischen Gastheorie, proportional mit dem Partialdruck  $p_1$  des Wasserstoffs. Von diesen wird ein von der Temperatur abhängiger Bruchtheil wirklich oxydirt. Die Zahl der entstehenden  $H_2O$ -Moleküle lässt sich daher darstellen durch  $k_1 p_1$ , wenn  $k_1$  eine Function der Temperatur ist. In derselben Weise soll  $p_2$  den Partialdruck des Wasserdampfes und  $k_2 p_2$  die Zahl der  $H_2O$ -Moleküle, welche in der Zeiteinheit reducirt werden, darstellen. War im Anfang eines der beiden Gase im Ueberschuss vorhanden, so vermehrt sich der Partialdruck des andern so lange, bis  $k_1 p_1 = k_2 p_2$ ; oder  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{k_2}{k_1}$  geworden ist.

Man kann sich nun vorstellen, dass im Momente der Umsetzung bei beiden Reactionen eine moleculare Verbindung  $feOH_2$  entsteht, welche aber sofort wieder zerlegt wird und zwar je nach der Temperatur und anderen unbekanntem Umständen, entweder in  $fe$  und  $H_2O$  oder in  $feO + H_2$ . Existirte diese Verbindung wirklich, so müsste sowohl der Druck des Wasserstoffs als der des Wasserdampfes nach demselben Gesetze mit steigender Temperatur zunehmen, wie es für den Druck der Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk von den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie gefordert wird. \*)

Nimmt man nun an, dass jenes Gesetz auch noch in unserm Falle gilt, wo die moleculare Verbindung nur vorübergehend existirt, so kann man angeben, wie sich das Verhältniss  $p_1 : p_2$  mit der Temperatur ändern muss.

Nach Gleichung III. (S. 121) der angeführten Abhandlung nimmt der Druck eines Gases, welches durch die Wärme bei der absoluten Temperatur  $T$  aus einer solchen Verbindung frei gemacht wird, um

$$dp = dT \frac{Q}{AT\delta v}$$

zu, wenn die Temperatur um  $dT$  steigt.  $A$  bedeutet in dieser Gleichung das mechanische Aequivalent der Wärme;  $\delta v$  das Volum des freiwerdenden Gases und  $Q$  die zur Zersetzung verbrauchte Wärmemenge.  $\delta v$  ist gleich gross, ob Wasserstoff oder Wasser frei gemacht wird. Ueber die Grösse von  $Q$  in beiden Fällen giebt uns die Verbrennungswärme Aufschluss. Bei der Verbindung von 16 Gewichtstheilen Sauerstoff mit Eisen werden . . . . . 66100 Cal. entwickelt, mit Wasserstoff zu Wasserdampf dagegen nur 59200 Cal., die Differenz von . . . . . 6900 Cal.

\*) Vgl. a. a. O. S. 181 ff.

wird daher mehr verbraucht, wenn  $H_2O$ , als wenn  $H_2$ , aus der Verbindung  $FeOH_2$  losgerissen wird.  $Q$  und folglich auch  $dp$  ist grösser für den Wasserdampf;  $p_2$  wächst rascher als  $p_1$ . Das Verhältniss  $p_1 : p_2$  muss mit steigender Temperatur abnehmen, wie die Erfahrung bestätigt.

Mit Hilfe von Gleichung IV. (S. 121 der angef. Abh.) lässt sich die Beziehung zwischen Druck und Temperatur genauer verfolgen. Dieselbe lautet:

$$U = A \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) \delta v;$$

worin  $U$  die bei der Zersetzung zu innerer Arbeit verbrauchte Wärmemenge bezeichnet.

Nimmt man an, dass sich diese nicht mit der Temperatur ändert, und setzt man

$$\delta v = s_0 \frac{760}{273} \cdot \frac{T}{p} = R \frac{T}{p};$$

worin  $s_0$  das Volum eines Moleculargewichtes  $H_2$  oder  $H_2O$  bedeutet, so folgt aus jener Gleichung durch Integration

$$\lg \frac{p}{T} = C - \frac{U}{AR} \cdot \frac{1}{T};$$

worin  $C$  eine unbekannte Constante ist.

Diese Beziehung gilt nach der Voraussetzung für beide Gase. Unterscheidet man die auf Wasserstoff und Wasserdampf bezüglichen Grössen, wie oben durch die Indices 1 und 2, setzt dieselben ein und zieht die entstehenden Gleichungen von einander ab, so ergibt sich, da  $R_1 = R_2$  ist,

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = C - \frac{U}{AR} \cdot \frac{1}{T};$$

wenn  $C_1 - C_2 = C$  und  $U_1 - U_2 = U$  gesetzt wird. Aus zwei Beobachtungen lassen sich die beiden unbekanntenen Constanten  $U$  und  $C$  bestimmen. Dann giebt jene Gleichung für jede Temperatur die Werthe von  $\frac{p_1}{p_2}$ . Die Tabelle vergleicht das Resultat einer solchen Rechnung mit dem Mittel aus den beobachteten Werthen und zeigt, wie man sieht, eine sehr gute Uebereinstimmung.

$U$  ergibt sich gleich  $-3900$  cal.; es stellt die Wärmemenge dar, welche mehr verbraucht wird, wenn  $H_2$ , als wenn  $H_2O$  frei gemacht wird, und müsste nach den Angaben über die Verbrennungswärmen gleich  $-6900$  cal. sein.

Der Unterschied übersteigt nicht die Fehlergrenzen, welche durch die Unsicherheit in den Bestimmungen der Verbrennungswärmen einerseits und des Verhältnisses  $\frac{p_1}{p_2}$  andererseits bedingt sind. Man muss

sich damit begnügen, dass beide Grössen dasselbe Vorzeichen haben und von derselben Ordnung sind.

Heidelberg, Juli 1871.

**191. C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Verbindungswerthe der Grundstoffe.**

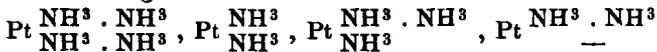
(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher (diese Ber. IV. Seite 40) meine Ansichten über die allgemeinen Verbindungsgesetze der Elemente, und zwar mit besonderem Hinblick auf die Ammoniakverbindungen der Metalle kurz mitgetheilt. Die interessanten Ergebnisse von Cleve's fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen, worüber ich in nachfolgender Correspondenz Bericht erstatte, geben mir einen besonderen Anlass auf diese allgemeinen Fragen noch einmal zurückzukommen.

Eine theoretische Frage, worüber die Chemiker noch jetzt am schwierigsten sich verständigen zu können scheinen, ist die so oft besprochene: sind die Verbindungswerthe der Grundstoffe konstant und unveränderlich, wobei denn bisweilen einige mehr oder minder zufälliger Weise zum Theil unthätig, oder sind sie nach bestimmten Gesetzen wechselnd und veränderlich?

Um die letztere Ansicht, die mir als natürliche Folge aus der älteren chemischen Auffassung hervorzugehen schien, durch Gründe verschiedener Art zu bestätigen, wurde ich zuerst veranlasst, über die Constitution der Metall-Ammoniak- und ähnlicher Stickstoffverbindungen Betrachtungen anzustellen. Es schien mir von Anfang an als unabweisbare Thatsache, es gebe keine Möglichkeit, über diese Körper in's Reine zu kommen ohne Annahme eines besonderen 5 atomigen neben dem von Niemandem bezweifelten 3 atomigen Stickstoff.

Die von mir gegebenen Formeln für die seit lange bekannten Reiset'schen Basen haben sich allerdings durch diejenigen Basen, deren volle Erkennung wir erst Cleve's Untersuchungen verdanken, nur weiter bestätigt. Die vier Metall-Ammoniakradicale:



ergänzen sich, so zu sagen, gegenseitig. Sind jene gegeben, ist auch die Möglichkeit der letzteren zu erwarten. Mit Zugrundelegung des Diammins als Grenzscheide fehlt nur noch das Semiammin,  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}^3 \\ \text{—} \end{array}$ , um die im Voraus denkbaren Fälle der einfachen Platinbasen zu erschöpfen. Die Berechtigung der Annahme eines 5 atomigen Stickstoffs hat sich hier wie in so manchen anderen Fällen vollständig bewährt.