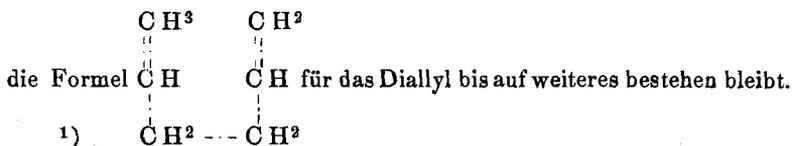


Gegen diese etwas verlockenden Erklärungen spricht jedoch die oben angeführte Thatsache, dass auch mit Silber, wobei solche Abspaltungen von H Br oder H J schwer anzunehmen sind, sich das bei 58—60° siedende Diallyl bildet. Somit möchte es für den Augenblick besser sein, von einer Erklärung der Anomalien abzusehen und ohne weitere Hypothese Bindung des Kohlenstoffs an derselben Stelle anzunehmen, an welcher vorher Br und J befindlich waren, so dass



Göttingen, 26. April 1873.

167. B. Tollens: Notiz zur Auffindung von Schwefelverbindungen mittelst des Löthrohres.

Bekanntlich ist eine der einfachsten Prüfungen zu analysirender Substanzen auf Schwefelverbindungen das Erhitzen derselben auf Kohle mit Soda in der inneren Löthrohrflamme. Merkwürdigerweise wird nirgends darauf aufmerksam gemacht, dass man zu dieser Probe sich der Gasflamme nicht bedienen darf, sondern eine Oel- oder Kerzenflamme anwenden muss, um Irrthümer zu vermeiden. Steinkohlengas enthält nämlich zuweilen so viel Schwefel, dass schon nach nur eine Minute dauerndem Blasen auf reine Soda letztere Silber stark schwärzt, während bei Anwendung einer Kerzenflamme dies nie gelingt.

Obiges war übrigens zu vermuthen, da eine an einem Platindraht geschmolzene Sodaperle als Mittel benutzt wird, den Schwefel des Gases zum Zweck der Nachweisung zu fixiren.

168. C. Hintze: Krystallographische Untersuchungen über Naphthalinderivate.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Laurent beschrieb 1850 in seiner Abhandlung ²⁾ *sur la série naphthalique* eine grosse Reihe Chlorsubstitutions- und Chloradditionsprodukte des Naphtalins, sowohl nach ihrem chemischen Verhalten, als nach ihrer Krystallform. Was nun seine chemischen Angaben betrifft, so wurden dieselben zum Theil berichtigt durch eine Arbeit von

1) Vgl. hierzu die im vorigen Hefte abgedruckte Notiz von B. Tollens (S. 518.)
W.

2) Revue scientifique et industrielle.

Faust und Saame „über Naphtalinderivate“¹⁾). Noch mehr aber bedurften einer Revision seine krystallographischen Angaben, da dieselben, in der Form, wie sie vorliegen, für die Wissenschaft gänzlich unbrauchbar sind.

Da ich nun durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Groth von Hrn. Faust in Göttingen die Krystalle erhielt, die bei der oben erwähnten Arbeit dargestellt worden, war es mir möglich, zu versuchen, Laurent's Messungen zu revidiren, und das als zuverlässig Annehmbare festzustellen. Die speciellen Resultate meiner Untersuchung erscheinen soeben in Poggendorff's Annalen, und es mögen hier nur die dabei gewonnenen theoretischen Schlussfolgerungen, anlangend den Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution, mitgetheilt werden.

Stellen wir zunächst die Axenverhältnisse der vorzugsweise behandelten Chloradditionsprodukte zusammen, so erhalten wir folgende Tabelle:

	a	b	c	γ	p : p (über a) ²⁾
I. C ₁₀ H ₈ Cl ₄	0.76733	1	0.70035	112° 25'8	109° 20'
II. C ₁₀ H ₇ Cl ₂ Cl ₄	0.79275	1	0.74698	118° 37'0	110° 20'
III. { C ₁₀ H ₆ Cl ₂ Cl ₄	0.75214	1	1.2350	115° 40'9	(110° 44'.3)
				115° 40'9	(110° 44'.3)
C ₁₀ H ₆ Br ₂ Cl ₄	0.75214	1	1.2350	115° 40'9	(110° 44'.3)
				115° 40'9	(110° 44'.3)
C ₁₀ H ₆ Cl ₂ Br ₄	0.79232	1	1.2334	114° 51'.3	(108° 34'.7)
				114° 51'.3	(108° 34'.7)
C ₁₀ H ₆ ClBr ₂ Br ₄	0.80737	1	1.2425	114° 17'.5	(108° 18'.3)
				114° 17'.5	(108° 18'.3)
IV. { C ₁₀ H ₅ Br ₃ Br ₄	0.73801	1	1.0276	108° 24'.9	110°
				108° 24'.9	110°
C ₁₀ H ₅ Br ₂ Cl ₂ Br ₄	0.71654	1	1.0173	106° 25'.8	111°

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass in den Gruppen III und IV je vier, resp. zwei isomorphe Körper enthalten sind, während sich die Körper verschiedener Gruppen theils durch ihr Axenverhältniss, theils durch die Axenschiefe erheblich unterscheiden.

Vergleicht man die Körper der Gruppe III mit einander, so sieht man, dass beliebig viel und beliebig welche (substituirte oder addirte) Chloratome durch Bromatome ersetzt werden, ohne dass die entstehenden Verbindungen aufhören, isomorph zu sein. Es ist aber unbedingt anzunehmen, dass diese Isomorphie nur dann bestehen bleibt, wenn für ein Chloratom ein substituirtes Bromatom an derselben Stelle des Moleküls eintritt. Anderenfalls müsste ein Produkt entstehen, welches einem Isomeren der Chlorverbindung entspricht. Da nun isomere organische Verbindungen bisher niemals isomorph gefunden worden sind, so ist dies noch weniger zu erwarten bei zwei derartig verschiedenen Körpern.

Die Krystallform des Dichlornaphtalintetrachlorides ist nach den Anschauungen, die sich aus dem Studium der Benzolderivate von

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLX, Heft 1.

²⁾ p : p ist der Winkel des primären Prismas ∞P , und eingeklammert, wenn die Flächen desselben nicht beobachtet worden sind.

Groth ergeben haben, das Resultat einer morphotropischen Wirkung auf das Monochlornaphtalintetrachlorid, durch den wasserstoffsubstituierenden Eintritt eines Chloratoms. Eine isomorphe Verbindung entsteht aber, wenn statt dieses Chloratoms ein Bromatom eintritt, d. h. es ist die morphotropische Wirkung des Broms auf jene Verbindung sehr nahe gleich derjenigen des Chlors. Bezeichnen wir also Elemente oder Radicale, welche bei der Substitution an derselben Stelle im Molekül einer bestimmten Verbindung so ähnliche morphotropische Wirkung ausüben, dass dabei isomorphe Körper entstehen, als „isomorphotrop in Bezug auf diese Verbindung,“ so können wir jetzt sagen, Chlor und Brom sind isomorphotrop in Bezug auf Monochlornaphtalintetrachlorid. Sie sind es ferner aber auch in Bezug auf das Monobromnaphtalintetrachlorid, denn wenn von den noch übrigen Wasserstoffatomen eines durch Chlor oder durch Brom vertreten wird, so entstehen wieder zwei isomorphe Körper, wie die obige Tabelle zeigt. Ja, es entstehen sogar isomorphe Körper, wenn die addirten Chloratome durch gleichviel Bromatome ersetzt werden.

Die Gruppe IV zeigt endlich, dass auch Chlor und Brom isomorphotrop sind in Bezug auf Dibromnaphtalintetrabromid.

Daraus ist als höchst wahrscheinlich der Schluss zu ziehen, dass wenn zwei Stoffe, wie Chlor und Brom in Bezug auf eine Verbindung, wie das Naphtalin, isomorphotrop sind, sie es auch in Bezug auf alle weiteren Derivate desselben sind. Der Umstand, dass man bereits eine Anzahl Isomorphien zwischem einem Brom- und dem entsprechenden Chlorsubstitutionsprodukte organischer Verbindungen kennt, deutet darauf hin, dass ein solches Gesetz auch bei anderen Verbindungen, als deren des Naphtalins, gelten dürfte.

Wegen der Isomorphotropie des Chlors und Broms in Bezug auf die Naphtalinverbindungen muss das Trichlornaphtalintetrachlorid, über dessen Krystallform keine Angaben vorliegen, isomorph sein mit dem Tribromnaphtalintetrabromid und dem Monochlordibromnaphtalintetrachlorid. Wir können also, wenn wir die morphotropische Aenderung des Chlors oder Broms in Bezug auf das Naphtalintetrachlorid, die ja nahe gleich ist, erforschen wollen, die Krystallform dieser letztern beiden, als nahe gleich für jenen Körper substituieren. Dann besitzen wir eine vollständige Substitutionsreihe von vier Gliedern, nämlich Naphtalintetrachlorid selbst, und dasselbe mit ein, zwei und drei wasserstoffsubstituierenden Chloratomen. Wenn wir für die Krystallform des letztern Körpers das Mittel aus derjenigen seiner beiden Isomorphen einsetzen, so sind die Axenverhältnisse aller vier Körper folgende:

	a	:	b	:	c	γ	p:p (über a)
I. $C_{10}H_8Cl_4$	= 0.76733	:	1	:	0.70035	112° 25' 8"	109° 20'
II. $C_{10}H_7Cl_3$	= 0.79275	:	1	:	0.74698	119° 37'	110° 20'
III. $C_{10}H_6Cl_2$	= 0.75214	:	1	:	1.2350	115° 40' 9"	(110° 44' 3")
IV. $C_{10}H_5Cl$	= 0.72728	:	1	:	1.0225	107° 25' 9"	110° 30'.

Diese Uebersicht zeigt, dass bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff im Naphtalintetrachlorid die Winkel einer Krystallzone ($p:p$) ganz nahe gleich bleiben, gerade wie es bei den Benzolderivaten von Groth nachgewiesen ist, dass also auch hier die morphotrophische Einwirkung sich nur auf gewisse krystallographische Richtungen erstreckt, nur mit dem Unterschiede, dass diese Einwirkung bei den Benzolderivaten eine stärkere ist, als bei den Naphtalinderivaten. Diese Thatsache steht in vollem Einklang mit der bereits von Groth ausgesprochenen Ansicht, dass die morphotropische Wirkung eines Stoffes nicht nur von seiner chemischen Natur, sondern auch von der Beschaffenheit derjenigen Verbindung abhängt, in welche er substituierend eintritt. Es ist *a priori* aus mechanischen Gründen plausibler, anzunehmen, dass ein substituierendes Element oder Radical in den Eigenschaften eines complicirter zusammengesetzten Moleküls nur eine geringere Aenderung hervorzubringen vermag, als in denen eines aus weniger Atomen bestehenden Moleküls, wie es hier in der That stattfindet. Auf diese Annahme weisen auch manche Erscheinungen bei unorganischen Verbindungen hin, wo Elemente sich in complicirteren Verbindungen isomorph vertreten, die es in einfacheren nicht mehr thun.

Mineral. Labor. d. Univ. Strassburg, April 1873.

169. Harry Grimshaw und Carl Schorlemmer; Ueber die Oenanthylsäure und den normalen Heptylalkohol.

(Eingegangen am 6. Mai.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Weitere vergleichende Untersuchungen über die aus Oenanthol und die aus normalem Heptan erhaltene Oenanthylsäure haben Folgendes ergeben.

Der Aethyläther der Säure aus Oenanthol ist eine angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei $186-188^{\circ}$ siedet, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf ist.

Die Bariumsalze der zwei Säuren haben nicht nur dieselbe Krystallform, sondern auch genau dieselbe Löslichkeit in Wasser. Die Calciumsalze enthalten, wie die Calciumsalze der anderen normalen Säuren¹⁾, ein Molekül Krystallwasser und besitzen ebenfalls gleiche Löslichkeit; beide krystallisiren in sehr dünnen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Kupfersalze werden als halbweiche Niederschläge erhalten, welche beim Stehen körnig werden; sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in absolutem Alkohol. Beim Ver-

¹⁾ Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. 165, 119.