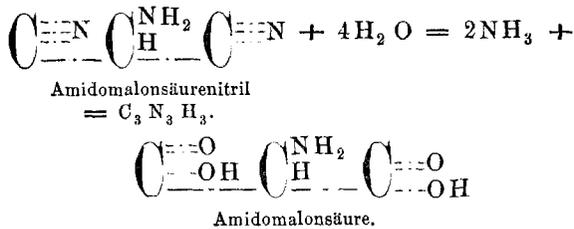


gerade so, wie sich aus Aethylcarbylamin Aethylamin und Ameisensäure bildet. Doch es bewirkt Chlorwasserstoff weder die Bildung von Ameisensäure aus der Verbindung $C_3 N_3 H_3$, noch tritt Kohlenoxydgas auf, welches aus einer Zersetzung entstehender Ameisensäure hervorgehen müsste.

Eine Erklärung kann das Verhalten des Körpers finden durch die im zweiten Schema ausgedrückte Constitution. Er würde damit als das Nitril der Amidomalonsäure bezeichnet sein. Dem Verhalten der Nitrile gemäss sollte eine solche Verbindung durch Chlorwasserstoff oder Bariumhydroxyd in Gegenwart von Wasser unter Ammoniakbildung in Amidomalonsäure übergeführt werden:



Die wässrige Lösung der Amidomalonsäure zerfällt nach Baeyer¹⁾ beim Erwärmen glatt in Kohlensäure und Glycocol. Mit den durch Annahme dieser secundären Reaction geforderten Grössen stimmen die Versuche nahe genug überein.

Obschon kaum ein Zweifel herrschen wird, dass die aus der Blausäure sich bildende polymere Verbindung das Nitril der Amidomalonsäure ist, so möchte doch, um die nahen Beziehungen zum Cyanwasserstoff, welcher durch Erhitzen und durch Einwirkung des Wassers wieder daraus hervorgeht, anzudeuten, die Bezeichnung Tricyanwasserstoff nicht unpassend in Vorschlag gebracht sein.

229. Julius Thomsen: Ueber die Existenz bestimmter Hydrate in den wässrigen Lösungen der Säuren.

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Berthelot schliesst aus seinen thermochemischen Untersuchungen über die Reaction des Wassers auf die Säuren, dass in den wässrigen Lösungen verschiedene Hydrate sich bilden, während ich ebenfalls, mich auf derartige Versuche berufend, die Existenz solcher verschiedenen Hydrate als nicht nachweisbar betrachte. Bezüglich des von Hrn. Berthelot vermutheten Hydrats $HCl + 8H_2O$

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 131, 297.

verweise ich auf meine Kritik über seine fraglichen Untersuchungen (diese Berichte VI, 717); ich glaube dort nachgewiesen zu haben, dass sich eine solche Existenz durchaus nicht aus seinen Versuchen ableiten lässt.

Die Existenz der Hydrate $\text{SO}_4 \text{H}_2 + \text{H}_2 \text{O}$ in wässriger Lösung stützte Hr. Berthelot darauf, dass nach den Versuchen von Favre und Quailard (Cpt. rend. L, 1150) die Wärmetönung beim Mischen von einem Molekül $\text{SO}_4 \text{H}_2$ mit Bruchtheilen eines Moleküls Wassers „à peu de chose près“ proportional mit der Wassermenge sein sollte. Nach den Versuchen von Favre und Quailard l. c. ist aber die Wärmetönung beim Mischen von:

1 Mol. $\text{SO}_4 \text{H}_2$	mit dem ersten $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser	947° = 1.947°
- - - -	zweiten $\frac{1}{3}$ - -	886 = 1.886
- - - -	nächsten $\frac{1}{4}$ - -	1711 = 2.855
- - - -	nächsten $\frac{1}{2}$ - -	2832 = 4.708.

Die von Hrn. Berthelot besprochene Proportionalität existirt demnach durchaus nicht in den Versuchen, auf welche er sich beruft.

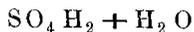
Nach meinen vor 4 Jahren in diesen Berichten III, 496 publicirten Untersuchungen über die Reaction der Schwefelsäure auf's Wasser lässt sich die Wärmetönung beim Mischen von einem Molekül $\text{SO}_4 \text{H}_2$ mit a Molekülen Wasser für alle Werthe von a = 1 bis a = 9, durch die nur zwei Constanten enthaltende Formel:

$$R_a = \frac{a}{a + 1.8615} 17994^c$$

ausdrücken, es ist nämlich:

a	Formel	Versuch	Differenz
1	6288°	6272°	- 16°
2	9320	9364	+ 44
3	11105	11108	+ 4
5	13112	13082	- 30
9	14910	14940	+ 30

und man wird wohl aus diesen Zahlen schwerlich irgend ein Hydrat zwischen $\text{SO}_4 \text{H}_2$ und der Zusammensetzung der resultirenden Flüssigkeit nachweisen können. Die Existenz eines Hydrats



in wässriger Lösung ist demnach von Hrn. Berthelot nicht durch die Erfahrung bestätigt.

Ebenso verhält es sich mit dem Hydrate $\text{NO}_3 \text{H} + 2 \text{H}_2 \text{O}$, welches Hr. Berthelot ebenfalls als in wässriger Lösung existirend betrachtete. (Cpt. rend. 78, 769.) Durch graphische Darstellung sei-

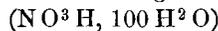
ner Resultate bezüglich der Wärmetönung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser erhält Hr. Berthelot eine Curve mit Sprüngen, welche verschiedene Hydrate anzeigen sollten. Erstens ist aber zu bemerken, dass seine genannten Versuche durchaus nicht in der Art angestellt sind, dass sie sich ohne Willkür in graphischer Art darstellen lassen, denn die sich bildenden Flüssigkeiten haben nicht dieselbe Zusammensetzung und auch sind die verschiedenen Flüssigkeiten nicht derartig, dass sie eine continuirliche Reihe von Verdünnungen bilden. Zweitens habe ich schon vor einem Jahre in diesen Berichten VI, 697 durch eine planmässige Untersuchung über die Wärmetönungen bei der Reaction von Salpetersäure auf Wasser unzweideutig dargelegt, dass die Curve zwischen Null und 5 Molekülen Wasser völlig continuirlich und regelrecht ist. Ich habe gezeigt, dass die Wärmeentwicklung beim Mischen von 1 Mol. $\text{NO}_3 \text{H}$ mit a Molekülen $\text{H}_2 \text{O}$ völlig genau durch folgende Formel:

$$R_a = \frac{a}{a + 1.745} \cdot 9070^\circ = (\text{NO}^3 \text{H}, a \text{H}_2 \text{O})$$

ausgedrückt wird, wenn a zwischen den Grenzen 0 und 5 liegt. In der ersten von mir l. c. mitgetheilten Versuchsreihe wurde Salpetersäure, welche von 0.175 bis 5 Moleküle Wasser mehr als das Hydrat enthielt, mit einer solchen Wassermenge gemischt, dass die Flüssigkeiten in allen Versuchen die Zusammensetzung $\text{NO}^3 \text{H} + 100 \text{H}_2 \text{O}$ enthielten. Auf diese Weise werden die Resultate direct vergleichbar ohne willkürliche Interpolation. Da nun $(\text{NO}^3 \text{H}, a \text{H}_2 \text{O}) + (\text{NO}^3 \text{H}, a \text{H}_2 \text{O}, (100-a) \text{H}_2 \text{O}) = (\text{NO}^3 \text{H}, 100 \text{H}_2 \text{O})$ muss demnach, wenn, für dieselben Werthe von a , das Resultat nach der Formel zum Resultat des entsprechenden Versuches addirt wird, dieselbe Summe herauskommen. Dieses ist in der That der Fall, denn es ist:

a	R _a	Versuch	Summe
0.175	826°	6650°	7476°
0.5	2020	5458	7478
1.0	3304	4174	7478
1.5	4193	3292	7485
2.5	5341	2146	7487
3.0	5735	1720	7455
5.0	6723	758	7481

und die constante Grösse der Summe oder der aus jeder einzelnen Beobachtung berechneten Wärmetönung für die Reaction



zeigt, dass zwischen $a = 0$ und $a = 5$ die Wärmetönung beim Mischen

der Salpetersäure mit Wasser eine völlig continuirliche, der obigen Formel entsprechende Funktion ist, und dass demnach durchaus keine Andeutung eines Hydrats von der Zusammensetzung $\text{NO}^3\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$ aus der Wärmetönung abzuleiten ist.

Wenn Hr. Berthelot dennoch eine Curve mit Sprüngen erhält, ist die Ursache entweder in einer weniger genauen Untersuchung oder in der willkürlichen Interpolation zu suchen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

230. M. Nencki: Ueber das Guanamin.

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von nicht geringerem Interesse als die Reynoldsche Entdeckung, dass das trockene Rhodanammonium auf 170°C . erhitzt, in den isomeren Sulfoharnstoff übergeht, ist die Beobachtung von Volhard und Delitsch, dass es nur längeren Erhitzens oder etwas höherer Temperatur bedarf, um aus dem Sulfoharnstoff das Guanidin zu gewinnen. Ohne Zweifel wird durch diese Untersuchungen die Bildungsweise der zuerst von Liebig aus dem Rhodanammonium gewonnenen Condensationsproducte des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff aufgeklärt; wenn auch zwischen dem Sulfoharnstoff und dem letzten Condensationsproducte — dem Melam — ausser dem Guanidin noch eine Reihe intermediärer Substanzen gebildet werden, wie sie zum Theil vor Kurzem Claus¹⁾ beschrieben hat. Es scheint, als ob die nächste Umwandlung, die das rhodanwasserstoffsäure Guanidin erleidet, zur Bildung des Melamin's führe. Wenigstens habe ich beobachtet, dass beim Durchleiten trockenen Chlorgases, während kurzer Zeit, durch das auf $200\text{--}210^{\circ}\text{C}$. erhitzte Rhodanammonium neben Salmiak reichlich salzsaures Melamin gebildet wird. Auch lässt sich aus den Claus'schen Substanzen leicht das Melamin abspalten. Da nun sowohl Volhard als auch andere Forscher eingehendere Mittheilungen über die hierbei noch offenen Fragen in Aussicht stellten, so habe ich meine schon früher nach dieser Richtung hin angestellten Versuche aufgegeben und suchte hauptsächlich durch die Beziehungen des Guanidins zu den thierischen Stoffwechselproducten angeregt, von dem Ersteren ausgehend, auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, die namentlich dem Guanin oder der Harnsäuregruppe näher stehen könnten. — Gern hätte ich die Veröffentlichung der in obigem Sinne angedeuteten Versuche bis zu ihrer Vollendung verschoben, allein da die hierbei entstehenden Substanzen sehr zahlreich und verschiedenartig sind und deren Bearbeitung einen längeren Zeitraum erfordert, so will

¹⁾ Ad. Claus, d. B. VII. Jahrg., No. 4., S. 233.