

die Bildung der Oxuvitinsäure mit Wahrscheinlichkeit einiges Licht auf eine Verbindung wirft, welche bisher unerklärt geblieben ist. Unter den Substanzen, mit welchen die angeführten Arbeiten von Hrn. Geuther die Chemie bereichert haben, befindet sich eine von ihm genau studirte Säure, die Dehydracetsäure $C_6H_8O_4$. Nachdem die eben beschriebenen Versuche nachgewiesen haben, dass der Natriumacetessigäther leicht in Säuren der aromatischen Reihe übergeht, liegt es nahe, auch die Dehydracetsäure als eine solche aufzufassen. Ihre einbasische Natur lässt dann für sie nur eine der beiden folgenden Formeln annehmbar erscheinen:



Die letztere würde sie mit Orsellinsäure isomer erscheinen lassen, während die erstere sie in nahe Beziehung zum Vanillin¹⁾ setzt. Obgleich wir noch nicht im Stande gewesen sind, die Richtigkeit dieser Anschauung der Prüfung zu unterwerfen, erschien uns dieselbe doch hinreichend wahrscheinlich, um ihre Anführung an dieser Stelle zu rechtfertigen.

270. Julius Thomsen: Die Neutralisationsphänomene und die Basicität der arsenigen Säure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Während die Arsensäure und die Phosphorsäure sich als völlig analoge Körper herausstellen, man mag die thermischen Neutralisationsphänomene oder die Zusammensetzung ihrer Salze betrachten, verhalten sich die phosphorige und die arsenige Säure als ganz verschiedene Verbindungen. Die Zusammensetzung der Salze der phosphorigen Säure lassen den zweibasischen Charakter dieser Säure bestimmt hervortreten, und die von mir vor 4 Jahren publicirten Untersuchungen (Pogg. Ann. 140, S. 107) über die Neutralisationsphänomene dieser Säure zeigen ebenfalls entscheidend den zweibasischen Charakter des Moleküls PO_3H_3 . Dagegen ist die Zusammensetzung der arsenigsauren Salze von derjenigen der phosphorigen Säure ganz verschieden, und meine Untersuchung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure, deren Resultate ich hier mittheilen werde, zeigen ganz bestimmt, dass das Molekül As_2O_3 in wässriger Lösung eine zweibasische Säure bildet, und dass ein der phosphorigen Säure entsprechendes Hydrat AsO_3H_3 , falls ein solches existiren sollte, nur als einbasische Säure zu betrachten sei.

¹⁾ Tiemann und Haarmann, diese Ber. VII, S. 608.

Es wurde eine wässrige Lösung von feingepulverter amorpher arseniger Säure bereitet und erst nach Verlauf einiger Monate benutzt. Die Concentration der Lösung war $\text{As}_2\text{O}_3 + 400\text{H}_2\text{O}$. Es wurde diese Lösung mit einer Natronlösung vermischt und zwar in dem Verhältniss von 1 Mol. As_2O_3 auf 1, 2, 4 und 6 Moleküle NaOH . Die Natronlösung enthielt in den verschiedenen Versuchen 400, 200 und 100 Moleküle Wasser für jedes Molekül Natronhydrat. Die Wärmetönung war in diesen Versuchen folgende

a	($\text{As}_2\text{O}_3\text{ Aq}$, a NaOH Aq)
1	7300 ^c
2	13780
4	15070
6	15580

Aus diesen Zahlen resultirt nun erstens, dass die arsenige Säure eine schwache Säure ist, denn die Neutralisationswärme beträgt nur die Hälfte derjenigen der phosphorigen Säure (28370), der Chlorwasserstoffsäure (27480) und der Mehrzahl der untersuchten Säuren; auch eine wässrige Lösung von Kohlensäure, Borsäure, unterchloriger Säure oder Schwefelwasserstoff besitzen eine grössere Neutralisationswärme als die arsenige Säure.

Ferner zeigen die Zahlen, dass das Molekül As_2O_3 nur 2 Mol. Natronhydrat sättigt; denn die Wärmetönung bei der Neutralisation von As_2O_3 ist

für das 1ste	Mol. NaOH	7300 ^c	} 15580 ^c .
- - 2te	-	6480	
- - 3te u. 4te	-	2. 890	
- - 5te u. 6te	-	2. 250	

Die starke Wärmeentwicklung hört mit dem zweiten Molekül Natronhydrat auf. Ganz anders verhielt sich z. B. die phosphorige Säure; die Neutralisationswärme derselben, wenn man sie zur Vergleichung für 2 Mol. PO_3H_3 oder $\text{P}_2\text{O}_3\text{ Aq}$ berechnet ist

für das 1ste	Mol. NaOH	14860 ^c	} 57880 ^c .
- - 2te	-	14810	
- - 3te u. 4te	-	2. 13536	
- - 5te u. 6te	-	2. 572	

Die Wärmeentwicklung verläuft hier etwa proportional mit der Natronmenge, bis diese 4 Moleküle beträgt, so dass das einfache Molekül PO_3H_3 zweibasisch ist.

Ganz ähnliches Resultat haben mir die Neutralisationsversuche mit Baryt gegeben. Eine wässrige Lösung von arseniger Säure, $\text{As}_2\text{O}_3\text{ Aq}$, giebt

mit einem Mol. $\text{Ba O}^2 \text{H}^2 \text{Aq}$ 14020°
 - zweien - - 15620.

Es zeigt dieses erstens, dass das von mir nachgewiesene Gesetz, dass alle lösliche Basen mit derselben Säure ungefähr dieselbe Neutralisationswärme zeigen, auch auf die arsenige Säure Anwendung findet, denn 2 Mol. Natronhydrat geben 13780°, während ein Mol. Baryhydrat 14020 giebt; ferner, dass die Neutralisation durch 1 Mol. Baryhydrat beendet ist; denn das zweite Molekül Baryhydrat giebt nur eine Wärmemenge von 1600°.

Es resultirt demnach, dass die arsenige Säure, $\text{As}_2 \text{O}_3$, in wässriger Lösung als zweibasische schwache Säure auftritt, und dass ihre Salze mit grösserem Gehalt an Basis als basische Salze zu betrachten sind.

Ich habe auch das Verhalten der arsenigen Säure gegen Chlorwasserstoffsäure untersucht; es zeigt sich, dass diese beiden Säuren in wässriger Lösung nicht auf einander thermisch reagiren, denn die Wärmetönung von $\text{As}_2 \text{O}_3$ auf 4HCl in wässriger Lösung beträgt nur 160°.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

271. W. Weith und B. Schroeder: Ueber diphenylirtes Guanidin.

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich existiren drei Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{N}_3$, welche ihrer Entstehung nach als Diphenylguanidine betrachtet werden können. Sie wurden sämmtlich von Hofmann entdeckt. Vor 26 Jahren¹⁾ erhielt derselbe bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin eine Base, die er als Melanilin, später als β -Diphenylguanidin bezeichnetete; durch Behandeln einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Diphenylsulfoharnstoffs mit Bleioxyd stellte derselbe Forscher das α -Diphenylguanidin dar²⁾. Das dritte Isomere endlich entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf salzsaures Guanidin³⁾. Da es nach Hofmann durchaus keine basischen Eigenschaften besitzt, dürfte es kaum der Reihe der disubstituirten Guanidine zuzuzählen sein⁴⁾.

Gelegentlich der Entdeckung des α -Diphenylguanidins liess es Hofmann unentschieden, ob die neue Verbindung identisch oder isomer

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 143.

²⁾ Derselbe, diese Ber. II, S. 460.

³⁾ Derselbe, diese Ber. I, S. 147.

⁴⁾ Selbst das α -Tetraphenylguanidin ist nach den Versuchen des Einen von uns (diese Ber. VII, S. 13) eine ausgesprochene Base.