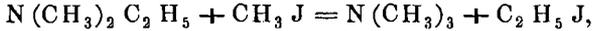


wiesen. Denn die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass die eine dieser Verbindungen nicht direct durch Vereinigung der angewandten Nitrilbase und des angewandten Jodürs entsteht, dass vielmehr eine doppelte Umsetzung vorausgeht. Dimethyläthylamin könnte sich z. B. mit Jodmethyl zunächst umsetzen in Trimethylamin und Jodäthyl:



so dass die nachfolgende Bildung des Ammoniumjodürs aus den nämlichen Körpern wie bei ursprünglicher Anwendung von Trimethylamin und Jodäthyl folgte. Bei Sulfinverbindungen sind analoge Umsetzungen mehrfach beobachtet; Benzylsulfid verbindet sich nicht direct mit Jodmethyl zu Dibenzylmethylsulfinjodid, sondern zuerst erfolgt Umsetzung in Benzyljodid und Methylsulfid, dann erst Sulfinbildung¹⁾; Aethylamylsulfid setzt sich mit Jodmethyl zu Methylsulfid, Jodäthyl und Jodamyl um²⁾; Aethylenbromid und Aethylsulfid geben Aethylensulfid und Aethylbromid³⁾. A. W. Hofmann's Beobachtungen an Stickstoffbasen enthalten manches, was dafür spricht, dass bei diesen ein ähnlicher Austausch der Alkoholradicale stattfinden kann.

Die Isomeriefrage entscheidet demnach nicht alles; sollte man aber auch auf Grund von Versuchen, welche neben dieser Frage das Gesamtverhalten des Ammoniums und ähnlicher Verbindungen berücksichtigen, diese Verbindungen als atomistische betrachten, so ist die Frage nach der Werthigkeit des Stickstoffs nur so weit gefördert, dass man ihn als mindestens fünfwerthig bezeichnen kann. Aber die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs reicht nicht aus zur Erklärung der bekannten Superjodide der Ammoniumbasen, des zweidrittel-salzsäuren Hydroxylamins, $3\text{NH}_3 \text{O}$, 2HCl , und der dem letzteren analogen Verbindung 3NH_3 , 2AgCl . Es hiesse auf halbem Wege stehen bleiben, wollte man nicht auch solche Körper in den Kreis theoretischer Betrachtung und experimenteller Untersuchung ziehen.

Heidelberg, 10. Januar 1875.

13. Karl Lieber: Ueber Sodafabrikation.

(Eingegangen am 13. Januar 1875.)

In diesen Berichten VII, No. 19 werden unter dem Titel „Zum Kapitel Sodafabrikation“ Vorschläge gemacht zur Sodabereitung unter gleichzeitiger Gewinnung von Salpetersäure durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem und salpetersaurem Natron. Ganz abgesehen aber von der mit Recht erwähnten Schwierigkeit der leichten Zer-

¹⁾ Cäsar Schölller, diese Berichte VII, 1274.

²⁾ A. Saytzeff, Ann. Chem. Pharm. CXXXXIV, 145.

³⁾ F. Dehn, Ann. Chem. Pharm. IV. Suppl. 83.

störbarkeit der Gefässe, in denen die Schmelzung vorgenommen wird, dürfte dies Verfahren für die Praxis durchaus keinen Werth haben, weil einmal eine Menge von Operationen erforderlich sind, und zweitens die Scheidung des phosphorsauren Natrons vom kohlen-sauren Natron entweder nicht vollständig, oder doch nur auf so kostspielige Weise im Grossen geschehen kann, dass sowohl Salpetersäure, als Soda bei weitem theurer zu stehen kommen würden, als sie auf andere Weise herzustellen sind. Die angeführte Mittheilung veranlasst mich indess, mein Verfahren, aus dem Chilisalpeter (salpetersaurem Natron) in einer Operation einerseits Salpetersäure, andererseits Aetznatron oder kohlen-saures Natron zu gewinnen, welches mir für Preussen im Jahre 1867 patentirt wurde, an dieser Stelle zu veröffentlichen, vielleicht, dass durch weitere Versuche oder durch Anwendung geeigneter Gefässe dies mein Verfahren, aus billigem Chilisalpeter werthvolle Salpetersäure und zugleich Aetznatron (caustische Soda) zu erhalten, für die chemische Industrie gewinnbringend gemacht würde.

Aus Chilisalpeter Salpetersäure und Aetznatron oder kohlen-saures Natron zugleich darzustellen, lässt sich nach den vielfachen Versuchen, die ich in den Jahren 1865 und 1866 in meiner Fabrik anstellte, durch Glühen desselben mit verschiedenen Substanzen, wie z. B. mit Kieselsäure, Thonerde, Zinkoxyd und kohlen-saurer Magnesia erreichen; alle diese erfordern aber zur Zersetzung des salpetersauren Natrons eine so hohe Temperatur, dass der grösste Theil der frei werdenden Salpetersäure vollkommen zersetzt und nur ein geringer Theil derselben gewonnen wird. Am wenigsten hoch ist die Temperatur bei Anwendung von kohlen-saurem Kalk. Ich mischte denselben in Form von Schlemmkreide mit Chilisalpeter im Verhältniss der Aequivalente von kohlen-saurem Kalk und salpetersaurem Natron mit einem geringen Ueberschuss des ersteren, erhitzte das Gemisch anfänglich in eisernen Retorten, (später nahm ich grosse, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll starke, eiserne Schaaln, die ich mit einem Gewölbe von Chamottsteinen versah) und zwar so lange, bis sich keine Gase mehr entwickelten und die Masse breiig und dickflüssig wurde; die Gase leitete ich durch ein System von Steinballons, in denen Wasser vorgeschlagen war, und erhielt so anfänglich bis $\frac{3}{4}$, später aber bis $\frac{11}{12}$ und darüber von der im Chilisalpeter enthaltenen Salpetersäure, die, da das im Chilisalpeter enthaltene Kochsalz nicht durch kohlen-sauren Kalk zersetzt wird, wenigstens nicht bei der angewandten Temperatur, ganz frei von Chlor gewonnen wurde. Die dickflüssige Masse, aus Aetzkalk und kohlen-saurem Natron bestehend, wurde noch heiss aus der Schaafe gezogen, diese dann von Neuem beschickt, und die erkaltete Masse durch Auskochen mit Wasser auf caustische Soda verarbeitet, wobei kohlen-saurer Kalk als Abfall gewonnen wird.

Da das im salpetersauren Natron des Chilisalpeters enthaltene Natron ganz als Aetznatron gewonnen wird und dies in der Regel die Kosten des angewandten Chilisalpeters sammt der Schlemmkreide deckt, so liegt bei der gleichzeitigen Gewinnung der Salpetersäure der Vortheil dieser Methode auf der Hand, wenn derselbe nicht durch die schnelle Abnutzung kostspieliger Gefässe wieder aufgehoben würde, wie mir eine achtmonatliche, fortgesetzte Arbeit, die freilich durch das Erneuern der Schaafe öfters unterbrochen wurde, gezeigt hat. Leider hin ich später, da meine Thätigkeit anderweitig in Anspruch genommen wurde, verhindert gewesen, mit anderen, vielleicht besser geeigneten Gefässen zu operiren.

Charlottenburg, den 12. Januar 1875.

14. C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Constitution der Diazverbindungen.

(Eingegangen am 11. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte VII, 1110) hat Erlenmeyer seine Ansichten über die genannten Verbindungen dargelegt. Am Ende des Aufsatzes wird bemerkt, dass er, später durch Fittig darauf aufmerksam gemacht, hauptsächlich dieselbe Auffassung schon früher von Strecker (diese Ber. IV, 786) ausgesprochen gefunden hat, und dass also die Priorität ohne Frage diesem gehöre. Er findet aber darin nur um so mehr Ursache, seine Betrachtungsweise einer eingehenden Prüfung zu empfehlen.

Es ist dies die äussere Veranlassung, dass ich auch meinestheils über denselben Gegenstand einige Bemerkungen beifüge.

Es handelt sich eigentlich um die Begründung der Ansicht, dass in den Diazokörpern das eine Stickstoffatom fünfwerthig wirkt.

Als mir die gesammte Abhandlung von Strecker zuerst zur Kenntniss kam, freute es mich sehr, von diesem hervorragenden Chemiker dieselbe Ansicht vertreten zu finden, die ich lange vorher gehegt und drei Jahre früher, obgleich allerdings nicht in einem leicht zugänglichen Journal ausgesprochen hatte. Als ich nämlich in meiner „Chemie der Jetztzeit“ über die verschiedenen Wirkungsarten des in so vielerlei Hinsicht merkwürdigen Stickstoffs zu sprechen hatte, führte ich unter anderen Beweisen der damals viel mehr als jetzt widerprochenen Fünfwerthigkeit desselben auch die Zusammensetzung der organischen Diazokörper an, weil mir bei Annahme des ausschliesslich dreiwertigen Elementes keine genügende Erklärung dieser interessanten Körper möglich erschien.

Ich erlaube mir aus der besagten Arbeit einige kurze Auszüge zu machen.