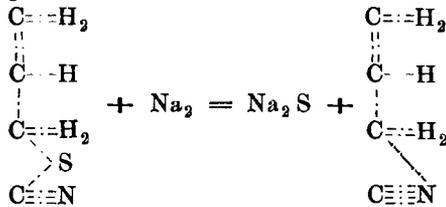


Isocyanallyl, welches sich sofort beim Zusammenbringen des Rhodanürs mit Natriumamalgam unter heftiger Reaction durch seinen betäubenden Geruch zu erkennen giebt. Der Umsetzung entspricht folgende Gleichung.



Auf Senföl wirkt Natriumamalgam, wenigstens unter denselben Bedingungen, nicht ein.

Ein vorläufiger, in der Aethylreihe angestellter Versuch, welcher günstig ausfiel, scheint zu beweisen, dass die Bildung von Rhodanaten durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Bleimercaptide, eine ganz allgemeine ist.

Ein ausführlicherer Bericht wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

Zürich (Universitätslaboratorium), d. 18. März 1875.

130. H. Hübner und H. Wiesinger: Ueber die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure.

(Eingegangen am 9. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage nach dem Zustand mehrerer Verbindungen in einer Lösung ist schon von Bergmann und Berthollet von sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus und seitdem sehr oft erörtert worden.

In der Auffassung dieser Frage stehen sich zwei Ansichten gegenüber, die man in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen kann.

Stillschweigend angenommen, oder doch für die meisten Fälle ausreichend erachtet, wird sehr allgemein die Ansicht, dass sich bei chemischen Hergängen stets die Bestandtheile, welche die stärksten Anziehungen zu einander haben, verbinden. Daher nach dieser Ansicht, eine starke Base und eine starke Säure im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte gemischt, sich vollständig und allein verbinden, mag noch eine schwächere Säure oder schwächere Base anwesend sein oder nicht. Diese Auffassung bedingt somit, dass eine Lösung einer schwachen Säure eine starke Säure, auch nicht zum kleinsten Theil, aus einer Salzlösung verdrängen kann.

Nach der zweiten Ansicht entstehen, wenn im einfachsten Fall drei Bestandtheile (z. B. zwei Säuren und eine Base) als Lösungen

gemischt werden, unter allen Umständen alle denkbaren Verbindungen der Bestandtheile in verschiedenem Verhältniss, wenn sich nicht einer der Bestandtheile als Gas oder feste Verbindung der Einwirkung der anderen Bestandtheile entzieht. Diese Ansicht scheint nur von wenigen Chemikern angenommen zu sein.

Fragt man, welche Entscheidung der Versuch zwischen diesen Ansichten getroffen hat, so kommt man zu dem Schluss, dass die vorliegenden Versuche noch kein endgültiges Urtheil zulassen. Die Untersuchung einer Lösung, ohne die angeführten Ausnahmefälle des fraglichen Gesetzes zu berühren, macht viele Schwierigkeiten.

Sieht man von unsicheren, vieldeutigen, gelegentlichen Beobachtungen und kleinen Versuchen ab, die für die Erörterung der Frage keine Bedeutung haben können und vermeidet man vorläufig auch die Wärmeverhältnisse bei chemischen Umsetzungen zur Entscheidung der Frage anzurufen, da die Wärme so vielseitig in ihren Leistungen ist, dass ihr Antheil an einem Hergang in allen seinen Richtungen sehr schwer festzustellen ist, so müssen, neben einigen beachtenswerthen gleichartigen Versuchen, hauptsächlich vier Versuchsreihen berücksichtigt werden.

Diese vier Versuchsreihen sind schon von A. Bettendorff (Zeitschrift f. Ch. 1866, 641) unserer Ansicht nach zutreffend erörtert worden. Bettendorff zeigt, dass unzweifelhaft die als Beweise für die zweite (Berthollet'sche) Ansicht angeführten Versuche von Graham (Ann. Ch. 121, 24) und die von Gerland (Pogg. Ann. 124, 179), aber auch die Versuche von v. Than (B. d. Akad. z. Wien 1865, 65) weder für die eine noch für die andere Anschauung beweisend sind. Bettendorff giebt dann eine kurze Versuchsreihe über das Verhalten des Lichts gegen gewisse Lösungen, aus welcher er die Gültigkeit der ersten (Bergmann'schen) Ansicht ableitet.

Diese, von Bettendorff ausgeführten Versuche schienen so überzeugend zu sein, dass man sich entschliessen musste, die erste Ansicht als die richtige oder doch wahrscheinlichste anzuerkennen.

Da nun diese wichtigen Versuche von Bettendorff nicht zahlreich und umfassend sind, so versuchten wir auf einem ganz anderen Weg eine Bestätigung zu geben. Wir benutzten dazu ein Verfahren, welches, wie wir später bemerkten, sehr ähnlich dem von Berthelot und Jungfleisch [Compt. rend. 69, 338 (1869)] angewandten ist, welches diese Forscher nicht zum gleichen Zweck, sondern zur Untersuchung der Theilung der Stoffe zwischen zwei Lösungsmitteln gebrauchten. Einige auf unsere Frage hinzielende Versuche von Berthelot und L. de Saint Martin [Compt. rend. 69, 464 (1869)], die sich an die erstgenannten Versuche anschliessen, sind nur angedeutet und nicht zweckmässig geleitet, konnten daher keine Entscheidung geben. Alle frühere Versuchen haben feste Ausscheidungen nicht sicher genug ver-

mieden und geben daher keine zuverlässige Auskunft in Bezug auf die angeregte Frage.

Wir haben das Verfahren so eingerichtet, dass es zu genauen, quantitativen Bestimmungen benutzt werden kann.

Wir stellten uns zunächst die Frage, kann eine gelöste Säure eine stärkere aus einer Salzlösung austreiben, ohne dass sich aus der Lösung ein Bestandtheil ausscheidet? Die Versuche zur Beantwortung dieser Frage wurden in folgender Art angestellt.

Man wählte die Benzoëssäure und die stärkere Nitrobenzoëssäure, da sich diese Säuren, soweit als möglich, nur durch den Grad der Neigung, Metall gegen Wasserstoff einzutauschen, unterscheiden; dieselben sind beide einbasisch und sehr gleichartig gebaut und leicht scharf von einander und von ihren Salzen zu trennen und sicher zu unterscheiden. Ferner sind beide Säuren genügend leicht in verschiedenen Lösungsmitteln löslich.

Die stärkere Säure, die Nitrobenzoëssäure, wurde in ein sehr beständiges Salz übergeführt und jede Abscheidung irgend eines Bestandtheils der Lösung in festem Zustand während des Versuchs sehr sorgfältig vermieden.

Bringt man nitrobenzoësaures Barium und freie Benzoëssäure mit sehr viel mehr Wasser, als zur Lösung nöthig ist, zusammen, erhitzt das Gemisch bis zur völligen Lösung des Salzes und der Säure auf etwa 80° C. und lässt dann erkalten bis auf 14—17°, so enthält die Lösung nicht mehr nitrobenzoësaures Barium und freie Benzoëssäure allein, sondern es ist eine Umsetzung vor sich gegangen, daher man nun ein Gemisch von nitrobenzoësaurem Barium, freier Nitrobenzoëssäure, Benzoëssäure und höchst wahrscheinlich benzoësaurem Barium erhält. Wir haben auf folgende Art zunächst die frei gewordene Nitrobenzoëssäure nachgewiesen. Mit Chloroform oder Benzol, welche beide freie Nitrobenzoëssäure und Benzoëssäure leicht lösen, wurde die Lösung und zwar nach einander mit vier reinen Mengen Chloroform oder Benzol gut in der Kälte durchgeschüttelt, die nicht wässrige Schicht jedesmal mit dem Heber, ohne von der wässrigen Salzlösung mit zu reissen, abgezogen, diese Lösung abdestillirt und die so erhaltene freie Säure einer näheren Prüfung unterzogen.

Bei dem ersten qualitativen Versuch, welcher angestellt wurde, erhielten wir auf die beschriebene Weise ein Säuregemisch vom Schmelzpunkt 125—131°. Die auf die gewöhnliche Art durch Glühen mit Natrium angestellte Prüfung auf Stickstoff in diesem Gemisch ergab einen reichlichen Niederschlag von Berliner Blau. Die Abscheidung von Nitrobenzoëssäure war also nachgewiesen. Der Versuch wurde nun sorgfältiger wiederholt.

I. Das zu diesem Zweck verwendete nitrobenzoësaure Barium

wurde aus reiner Metanitrobenzoesäure (mit rauchender Salpetersäure und Benzoesäure bereitet) vom Schmelzpunkt 141° mit Barythydrat in wässriger Lösung dargestellt. Das erhaltene Salz wurde mehrmals umkrystallisirt, und zur Prüfung seiner Reinheit eine gewogene Menge desselben bei $180-200^{\circ}$ entwässert und analysirt.

I. 0.756 Gr. wasserfreies Salz gaben mit Schwefelsäure abgedampft 0.373 Gr. $\text{Ba SO}_4 = 0.2197$ Gr. Ba.

II. 0.9167 Gr. lufttrocknes Salz gaben bei 180° : 0.1218 Gr. H_2O ab.

III. 0.6928 - - - - 180° : 0.0919 Gr. H_2O ab.

	Berechnet.	Gefunden.
$(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COO})_2$	= 332 — 70.79 pCt.	
Ba	= 137 — 29.21 -	29.06 pCt.
	469 — 100.0	
$(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Ba}$	= 469 — 86.7 -	I. II.
$4 \text{H}_2\text{O}$	= 72 — 13.3 -	13,29 — 13.27 pCt.
	541 — 100.0.	

Ferner stellte man das sehr grosse, derbe, gelbe Tafeln bildende nitrobenzoesäure Natrium dar, das wiederholt umkrystallisirt, fast farblos wurde.

I) 1.1244 Gr. des lufttrocknen Natriumsalzes gaben bei 130° :

0.2498 Gr. H_2O .

II) 0.1982 Gr. des lufttrocknen Natriumsalzes gaben:

0.0580 Gr. $\text{SO}_4 \text{Na}_2 = 0,0188$ Gr. Na.

	Berechnet.	Gefunden.
III) $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	= 220 — 90.54	
Na	= 23 — 9.46	9.48
	243 — 100.0.	
$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{Na}$	= 189 — 77.78	
$3 \text{H}_2\text{O}$	= 54 — 22.22	22.216
	243 — 100.0.	

Die aus diesen Salzen abgeschiedene Säure schmolz unmittelbar und nachdem sie 7mal aus Wasser umkrystallisirt worden war, immer genau bei $141-142^{\circ}$.

Zu den folgenden Versuchen wurde das entwässerte Bariumsalz angewendet; die Benzoesäure umkrystallisirt, bis sie genau bei 121° schmolz; das Chloroform durch Schütteln mit Wasser vom Alkohol befreit und dann, um ihm etwa beigemischte Salzsäure zu nehmen, mit Kali geschüttelt und getrocknet. Das benutzte Benzol siedete bei $182-184^{\circ}$.

Die Nitrobenzoesäure und die Benzoesäure sind, wie gesagt, in Benzol und Chloroform leicht löslich, vollständig unlöslich dagegen erwies sich das nitrobenzoesäure Barium in Benzol (und Chloroform). Um dies festzustellen, wurde eine kleine Menge des

Salzes mit Benzol gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und das erhaltene Filtrat mit Wasser ausgeschüttelt. Dasselbe zeigte auf Zusatz von Schwefelsäure keine Spur von Trübung durch schwefelsaures Barium.

1. Versuch. 1.6592 Gr. wasserfreies nitrobenzoësaures Barium wurden mit 1.1815 Gr. Benzoësäure, also mit der Menge, die nöthig gewesen wäre, um das benzoësaure Bariumsalz mit dem Barium des angewendeten nitrobenzoësauren Bariums zu bilden, zusammen gebracht und in sehr viel heissem Wasser gelöst, und die Lösung bis auf $14 - 17^{\circ}$ erkalten gelassen. Dann wurde die freie Säure, wie oben beschrieben ist, wiederholt mittelst Chloroform ausgezogen, letzteres abdestillirt und aus dem Säuregemisch etwa 20 Stunden lang die Benzoësäure durch Wasserdampf von der Nitrobenzoësäure abgetrieben. Der in einer Platinschale nach dem Abdampfen des Wassers bleibende, unflüchtige Säurerückstand betrug 0.2341 Gr. fast reiner Nitrobenzoësäure gleich 19.81 pCt. der im Bariumsalz enthaltenen Säure. Nitrobenzoësaures Barium oder benzoësaures Barium war in dem Rückstande nicht enthalten, da die Lösung desselben auf Zusatz von Schwefelsäure vollständig klar blieb.

Zur schärferen Erkennung der erhaltenen Nitrobenzoësäure wurde durch Kochen mit kohlen-saurem Barium das Bariumsalz derselben gebildet. Die Säure aus dem Salz schmolz bei 141° .

2. Versuch. Derselbe lieferte für den ersten völlige Bestätigung seiner Richtigkeit. Derselbe verlief ganz in der oben erwähnten Weise, nur wurde diesmal anstatt des Chloroforms Benzol zum Ausschütteln angewendet.

2.2272 Gr. wasserfreies Salz wurden mit 1.1386 Gr. Benzoësäure behandelt. Man erhielt nach dem Ausschütteln der Säuren, Abdampfen des Benzols und der Vertreibung der Benzoësäure 0.261 Gr. Nitrobenzoësäure, die sich ebenfalls frei von nitrobenzoësaurem Barium erwies. Die 0.261 Gr. Nitrobenzoësäure entsprechen 16.456 pCt. der im Bariumsalz vorhandenen. Die abgeschiedene Nitrobenzoësäure wurde wieder in das Bariumsalz übergeführt und dies analysirt.

0.1493 Gr. nitrobenzoësaures Barium gaben 0.0640 Gr. Ba SO_4
 $\qquad\qquad\qquad = 0.0377$ Gr. Ba.

	Berechnet.	Gefunden.
$(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	= 404 — 74.68	
+ Ba	= 137 — 25.32	25.25
	541 — 100.0.	

Wir haben bisher die Nitrobenzoësäure und Benzoësäure nicht ganz vollständig aus der wässrigen Lösung ausgeschüttelt, da man zur Entfernung der letzten Spuren von Säure sehr häufig mit Benzol ausschütteln muss. Chloroform scheint schneller zum Ziel zu führen.

3. Versuch. 1.8733 Gr. nitrobenzoësaures Barium und 6 Mol.

Benzoësäure (2.53466 Gr.) gaben, genau wie im 2. Versuch behandelt, sogar 0.4379 Gr. oder 37.86 pCt. der in dem Salz vorhandenen Nitrobenzoësäure.

4. Versuch. 1.7860 Gr. nitrobenzoësaures Barium und 0.8055 Gr. Benzoësäure in viel Wasser gelöst und bei etwa 14° gemischt und dann sogleich 10 mal mit Benzol ausgeschüttelt gaben 0.2288 Gr. Nitrobenzoësäure oder 20.75 pCt. der im Salz enthaltenen Nitrobenzoësäure.

Durch das häufige Ausziehen mit Benzol ist hier mehr Nitrobenzoësäure (20.75 pCt.) als im gleichartigen Versuch 2 (16.45 pCt.) gefunden worden, aber fast genau so viel war im Versuch 1 (19.81 pCt.), der mit Chloroform ausgeführt wurde, welches die Säuren leichter löst, gefunden worden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst mit Sicherheit die nach dem Angeführten überraschende Thatsache, dass eine schwache Säure eine stärkere in Lösungen zu einem Theil aus einem Salz austreiben kann, ein Ergebniss, das nach den Versuchen von Bettendorff nicht zu erwarten war. Zweitens erscheint es nach dem 3. Versuch sehr wahrscheinlich, dass die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der vorhandenen schwächeren Säure abhängig ist.

Neue Versuche, die auch den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigen, müssen nun die vielen Fragen, die sich an diese Beobachtungen anknüpfen, beantworten. Mit der Ausführung derartiger Versuche sind wir bereits beschäftigt.

131. H. Hübner und C. Rudolph: Ueber Nitranilide und deren Verhalten gegen Wasserstoff.

(Eingegangen am 9. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist bisher nicht gelungen, die Base C_6H_4 $\begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ N \end{matrix}$ C_2H_3 An-

hydroacetdiamidobenzol oder Aethenylphenylendiamin darzustellen. Hofmann und Hobrecker, die sich zuerst mit dieser Gattung von Verbindungen beschäftigten, konnten eine derartige Base vom Toluidin ableiten, nicht aber die oben angeführte Verbindung vom Anilin.

Der eine von uns hat gezeigt, dass diese Basen nur aus einer bestimmten Art von Diamidoverbindungen entstehen können.

Diese Verbindungen bilden sich nicht aus den gesäuerten, sogenannten Paradiamidoverbindungen (Paranitracetamid, Paranitrobenzamid und Wasserstoff), auch nicht aus den entsprechenden sogenannten Metadiamidoverbindungen (Metanitrobenzamid) wie dies Ch. A. Bell (d. Berichte VII, 497) nachgewiesen hat. Diese Verbindungen entstehen aber sogleich aus den gesäuerten, sogenannten Orthodiamido-