

**299. C. Böttinger: Entgegnung auf Ira Remsen's
Bemerkung.**

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im letzten Hefte der vorjährigen und im 6. Hefte der diesjährigen Berichte dieser Gesellschaft befinden sich Mittheilungen über eine Arbeit, welche den Zweck hatte, „den Zusammenhang von Bi- und Tri-Derivaten des Benzols“, kennen zu lernen.

Hr. Ira Remsen beliebte nun im zwölften Hefte dieser Berichte mich auf einen Auszug einer von ihm früher veröffentlichten Arbeit aufmerksam zu machen, mit dem Bedeuten, dass meine Mühe mir durch das Lesen dieses Auszugs hätte erspart werden können.

Letzteres habe ich in der That versäumt und kann zur Entschuldigung nur anführen, dass ich mit ängstlicher Sorgfalt jene Literatur durchsucht habe, in welcher ich etwas auf obige Arbeit Bezügliches zu finden vermuthete.

Aber von Allem abgesehen, gehen aus meiner ersten Mittheilung klar die Motive hervor, warum ich jenen Theil der Untersuchung aufgenommen habe. Hätte ich den Auszug der Remsen'schen Arbeit gelesen, so würde mir höchstens die Mittheilung einiger Worte erspart worden, die Arbeiten selbst jedoch nicht unnöthig gewesen sein.

Was nun die neuesten Bemerkungen Remsen's anlangen, so bestreitet er durch dieselben die Oxydationsfähigkeit der Toluolsulfosäure, resp. stellt den Satz auf, dass diese Säure sehr schwer oxydirt und wenn gebildet, sofort zerstört werde. Es sind dies zwar nicht seine eigenen Worte, aber der Sinn, der darin liegt. Diese Ansicht scheint mir eher geeignet einen Vorgang zu verhüllen, als Klarheit in denselben zu bringen. Doch begegnet man ihr in der chemischen Literatur des öfteren. Was will man eigentlich damit sagen? Ich habe lange über diesen Gegenstand nachgedacht, muss jedoch gestehen, über Folgendes nicht hinausgekommen zu sein.

Es sei der Körper a irgend einer Veränderung, welche ihn in den Körper b überzuführen strebt, unterworfen, dabei jedoch die Bildung der Zerstörung gebildeter Moleküle b gegeben.

Wir haben es sonach mit 2 Wirkungen zu thun, Bildung und Zerstörung, welche nur in aufeinander folgenden Zeiten stattfinden können. Fänden sie nämlich gleichzeitig statt, so könnte b überhaupt nicht gebildet, also auch nicht zerstört werden, sondern der Körper a würde directe Vernichtung erleiden. Ich gehe daher von der Vorstellung aus, dass in der ersten Zeiteinheit nur Bildung von b (ich bezeichne kurz mit dem Buchstaben, statt zu sagen: Moleküle des Körpers) statthabe, die Zerstörung dagegen mit dem Beginne der zweiten Zeiteinheit in Kraft trete.

Es können dann 3 Fälle eintreten:

- 1) die Bildung überwiegt die Zerstörung in der Zeiteinheit;
- 2) die Bildung ist gleich der Zerstörung in der Zeiteinheit;
- 3) die Bildung ist kleiner als die Zerstörung in der Zeiteinheit.

Bei obiger Annahme werden sich im ersten und zweiten Falle bei beliebigem Unterbrechen des Processes Moleküle des Körpers b finden lassen müssen. Die Menge derselben könnte man beliebig steigern, da sie nur von der vermehrten Herstellung des Anfangszustandes abhängig ist.

Auch im dritten Falle müssten sich beim Unterbrechen des Processes mit dem Beginne der zweiten Zeiteinheit Moleküle von b finden und bei ständiger Wiederholung dieses Vorganges vermehren lassen.

Geschieht jedoch hierbei das Unterbrechen nicht beim Beginne der zweiten Zeiteinheit, sondern nach dem Verlaufe einer gewissen Zeit (gemessen nach dem Verhältnisse, in welchem die wirkenden Kräfte zu einander stehen) so würde man zu einer Grenze gelangen, an welcher keine zerstörbaren Moleküle b mehr vorhanden sind. Es wäre dann die Bildung und Zerstörung in derselben Zeiteinheit an den Körper a verlegt, was der Voraussetzung widerspricht.

Es geht daraus hervor, dass man den Körper b in allen drei Fällen in unbeschränkter Masse erhalten kann, wenn man die geeigneten Bedingungen trifft. Eine solche wäre z. B. die Einführung eines Körpers c in den Process, welcher grosse Neigung hat den Körper b den zerstörenden Einflüssen zu entziehen. So z. B. durch successive Bildung unlöslicher Niederschläge (b, c). Die Menge des am Schlusse des Processes erzielten Körpers b wäre dann eine Function der Verwandtschaft [b—c] u. s. w.

Ich glaube hiermit bewiesen zu haben, dass wenn man die Bildung eines Körpers in irgend einem Prozesse zugiebt, es nicht schwer fallen dürfte, ihn bei geeigneter Wahl der Bedingungen festzuhalten.

Nun zur Sache. Was meine Bemerkung betreffs der Oxydation der Toluolsulfosäuren anlangt, so bedaure ich dem Satze: „Die Oxydation der Toluolsulfosäuren gelingt bei einiger Vorsicht“, nicht die Wendung, „scheint bei einiger Vorsicht zu gelingen“, gegeben zu haben. Dies Bedauern fühle ich weniger, weil ich an der Richtigkeit meiner Beobachtung zweifle, als weil es mir nicht vergönnt war, dieselbe seiner Zeit zu Ende zu führen. So viel ich mich erinnere, oxydirte ich das Gemenge der o- und p-toluolsulfosäuren Kalisalze mit reiner Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur und erwärmte beim Nachlassen der heftigen Reaction nur schwach auf dem Wasserbade.

Die organischen Säuren trennte ich in gewöhnlicher Weise von Cr_2O_3 und CrO_3 und verwandelte sie in die sauren Bariumsalze.

Diese zerlegte ich nach ihrer Löslichkeit in zwei Antheile, ein in Wasser schwer (die bedeutend überwiegende Menge) und ein darin leicht lösliches Salz. Letzteres verwandelte ich in das Kalisalz, welches sich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser u. s. w. sehr von dem (mir wohl bekannten) Salze der o-Toluolsulfosäure unterschied. Eine Analyse dieses Salzes war mir wegen Mangel an Zeit nicht mehr möglich auszuführen, daher begnügte ich mich mit den früher erwähnten Schmelzversuchen.

Sollte ich demungeachtet im Unrechte sein, so wird es mich freuen, bald eines Besseren belehrt zu werden, da ich im Augenblicke nicht daran denken kann, mir durch Wiederholung meines Versuchs Gewissheit zu verschaffen, andererseits ohne Nachricht bin, ob man in Bonn meine Arbeit fortgesetzt hat.

Rubrort, 17. Juli 1875.

300. Victor Meyer: Bemerkung über Nitrobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verlaufe der umfassenden Untersuchungen über isomere Benzolderivate, mit welchen Limpricht seit längerer Zeit beschäftigt ist, hat derselbe einige, von meinen früheren Angaben abweichende Beobachtungen über die Einwirkung von Schwefelsäure mit Nitrobenzol mitgetheilt. Weit entfernt, hierüber eine Discussion herbeiführen oder das mir gegenwärtig fernliegende und in Limpricht's Laboratorium so vielseitig bearbeitete Gebiet betreten zu wollen, sehe ich mich zur Klarlegung des Sachverhalts zu einigen erläuternden Bemerkungen veranlasst.

Vor etwa 3 Jahren theilte ich ¹⁾ gelegentlich einer ausführlichen Abhandlung über aromatische Amine beiläufig einige, in theoretischer Beziehung resultatlose und daher nicht zu Ende geführte Versuche über Nitrobenzolsulfosäure mit. Es war mir damals von Interesse, zu prüfen, ob beim Auflösen von Nitrobenzol in Schwefelsäure eine einheitliche oder mehrere isomere Nitrobenzolsulfosäuren entstehen. Bei der mit aller Sorgfalt ausgeführten Untersuchung des Bariumsalzes, das, wie ich mittheilte, aus 50 Gr. reinem Nitrobenzol und 200 Gr. rauchender Schwefelsäure unter genau beschriebenen Bedingungen gewonnen war, constatirte ich die Einheitlichkeit der erhaltenen Säure. Indem ich das so erhaltene Bariumsalz (seine Menge betrug ca. 80 Gr.) durch Extraction mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wasser in viele Fractionen spaltete und die erste und letzte

¹⁾ Liebig's Annalen 165, S. 164.