

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.

Fraction, jede nur wenige Gramme betragend, gesondert untersuchte, fand ich vollkommene Identität beider und war also wohl berechtigt, zu schliessen, dass in dem von mir untersuchten Material eine isomere Säure nicht in nachweisbarer Menge vorhanden sei. Limpricht¹⁾ hat neuerdings den Versuch der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol ebenfalls ausgeführt. Die Bedingungen, unter denen er arbeitete, waren in so fern andere, als er viel grössere Mengen verwandte. Ueber die Art, wie die Auflösung des Nitrobenzols in der Schwefelsäure geschah, ist nichts Näheres bekannt; da jedoch die Zeitdauer, der Grad der Erhitzung, die Stärke der Nordhäuser Schwefelsäure auf den Verlauf des Versuchs von Einfluss sein können, so ist es wohl möglich, dass er auch sonst unter nicht unwesentlich anderen Bedingungen arbeitete als ich²⁾. Es hatte daher für mich nichts Auffälliges, dass Limpricht bei diesem Versuche ausser der von mir untersuchten α -Nitrobenzolsulfosäure noch zwei andere (β und γ) in allerdings nur äusserst geringer Menge beobachtete. Da erst kürzlich wieder auf's deutlichste erwiesen ist, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure je nach Zeitdauer und Grad der Erhitzung ganz verschiedene Benzoldisulfosäuren entstehen³⁾, und da man das Gleiche schon seit lange für die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Naphtalin entstehenden Monosulfosäuren weiss, so könnte die Verschiedenheit unserer Resultate um so weniger zu einer Erwidrerung meinerseits Veranlassung geben, als procentisch sehr kleine Mengen von isomeren Säuren bei Anwendung von 50 Gr. Nitrobenzol nicht nachweisbar seien, dagegen bei Verarbeitung von Pfunden sehr wohl aufzufinden sein können. Auch Limpricht erklärt die Verschiedenheit unserer Resultate theilweise auf diese Art. Allein er fügt hinzu, dass vielleicht meine Löslichkeitsbestimmungen, durch welche ich u. a. die Identität der verschiedenen Fractionen nachgewiesen, nicht so angestellt seien, dass sie genaue Resultate liefern konnten⁴⁾. Er hat beobachtet, „dass häufig der Gehalt an gelöster Substanz fortwährend abnimmt, wenn man eine Lösung bei geringem Temperaturwechsel wochenlang stehn lässt, und glaubt nicht, dass man bisher bei Löslichkeitsbestimmungen dies hinreichend berücksichtigt hat“⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 431, sowie ausführlicher Liebig's Annalen 177, S. 63.

²⁾ Ich arbeitete mit einer stark rauchenden Säure, welche die angewandten 50 Gr. Nitrobenzol beim Digeriren in warmem (nicht kochenden) Wasser in einigen Stunden vollkommen in Sulfosäure umwandelte, während Limpricht für die Sulfurirung der grossen Mengen Nitrobenzol vielleicht längere Zeit zu erhitzen genöthigt war.

³⁾ V. Meyer und Michler, diese Berichte VIII, S. 672; Barth und Senhofer, ibid. S. 754.

⁴⁾ Liebig's Annalen 177, S. 64.

⁵⁾ Diese Berichte VIII, S. 350.

Gegenüber diesen letzteren Bemerkungen halte ich es für nöthig zu erklären, dass ich meine Löslichkeitsbestimmungen nach der Art, wie sie ausgeführt wurden, für zuverlässig und frei von den von Limpricht gerügten Fehlern halten muss. Ich werde in der folgenden Abhandlung das Verfahren, welches ich zu Löslichkeitsbestimmungen anzuwenden gewohnt bin und welches mir stets in kürzester Frist constante Resultate geliefert hat, beschreiben, und möchte hier nur bemerken, dass ich die von Limpricht publicirten Beobachtungen über die unregelmässige Abscheidung von Salzen aus Lösungen, wenn die Abscheidung durch ruhiges Stehenlassen bewirkt wird, durch ähnliche, von mir (und wohl vielen anderen Chemikern) schon seit lange gemachten Beobachtungen bestätigen kann. Wenn aber Limpricht annimmt (diese Ber. VIII, S. 350), dass auf solche Art (d. h. durch ruhiges Stehenlassen der warm bereiteten Lösung) die Löslichkeit in der Regel bestimmt werde, so erlaube ich mir dem gegenüber zu bemerken, dass ich wenigstens niemals Löslichkeitsbestimmungen auf diese Weise ausgeführt habe.

301. Victor Meyer: Ueber die Bestimmung der Löslichkeit.

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

In seiner interessanten Abhandlung „Ueber Löslichkeitsbestimmungen“ theilt Limpricht¹⁾ mit und belegt es durch viele Versuche, dass warm gesättigte Lösungen oft durch tage- oder wochenlanges Stehen im Kellerraum nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Diese Thatsache ist, wie ich glaube, nicht schwer zu verstehen; das Unbequeme einer solchen Verfahrensart für Löslichkeitsbestimmungen folgt aus den bekannten Lösungserscheinungen der Krystalle, sowie den 1853 von Bischof²⁾ ausgeführten Versuchen und den interessanten, neuerdings von Lecoq de Boisbaudran³⁾ publicirten Arbeiten über die Lösungen. Da nun Limpricht annimmt, dass auf diese Art, welche zudem den Nachtheil grossen Zeitverlustes hat, die Löslichkeit in der Regel bestimmt werde, und aus diesem Grunde die Genauigkeit der von mir publicirten Löslichkeitsbestimmungen anzweifelt⁴⁾, ja selbst nach dieser Methode (die er dahin modificirt, dass er die Lösungen durch Wochen bis zur constanten Zusammensetzung stehen lässt), Bestimmungen ausführt (Ann. 177, 68 ff.), so sehe ich mich veranlasst, das Verfahren, nach welchem ich stets Löslichkeits-

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 350.

²⁾ Bischof, Jahresber. 1853, S. 886.

³⁾ Compt. rend. 80, 1007; Chem. Centralbl. 1875, S. 386.

⁴⁾ Liebig's Annalen 177, S. 64.