

408. Ira Remsen: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezüglich der Entgegnung des Hrn. Bötttinger im 14. Hefte der Berichte, welches mir heute zugekommen ist, brauche ich nur zu sagen, dass ich niemals die Ansicht gehabt habe, dass durch die Oxydation der Toluolsulfosäure eine andere Säure entstehe, welche zu gleicher Zeit zerstört werde. Eine solche Ansicht halte ich, ebenso wie Herr Bötttinger, für Unsinn. Wie er dies aus meinen Worten hat herauslesen können, ist mir unbegreiflich. In meiner ersten Notiz¹⁾ heisst es wörtlich: „Damals zog ich den Schluss, dass die Orthotoluolsulfosäure sehr schwer von dem Oxydationsgemisch angegriffen, und wenn die Oxydation erreicht, die Säure vollständig verbrannt wird.“ Was ich damit sagen wollte, scheint mir immer noch klar zu sein. Ich wollte natürlich sagen, dass die Orthotoluolsulfosäure selbst verbrannt wird, wenn überhaupt irgend eine Oxydation derselben erreicht wird.

Aus seinen Discussionen glaube ich, dass Hr. Bötttinger meine Worte anders verstanden hat, obwohl er sich in der Einleitung zu der Discussion nicht sehr klar ausdrückt. Er sagt: „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.“ Dies sind allerdings nicht meine eigenen Worte. Was wird gebildet und was zerstört?

Das Uebrige der Entgegnung des Hrn. Bötttinger liefert den Beweis, dass meine erste „Bemerkung“ vollständig gerechtfertigt war. Hiermit aber bin ich mit dieser kleinen Streitigkeit fertig, denn ich glaube nicht, dass es von Nutzen sein könne, sie in die Länge zu ziehen.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

409. Ira Remsen und M. S. Southworth: Ueber die Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter den sogenannten ungesättigten Verbindungen ist das Kohlenoxyd eins der merkwürdigsten Beispiele. Wenn wir die Hypothese der constanten Valenz annehmen, so muss die Verbindung CO freie Affinitäten besitzen, oder, wie einige Chemiker glauben, müssen die

¹⁾ Diese Berichte VIII, 878.

zwei Affinitäten des Kohlenstoffatoms, welche durch das Sauerstoffatom nicht gesättigt sind, eine Wirkung auf einander ausüben. Von doppelter Bindung kann hier keine Rede sein, denn, wenn wir überhaupt etwas von chemischen Formeln wissen, wissen wir, dass die Formel des Kohlenoxyds CO ist, und nicht etwa C^2O^2 oder ein mehrfaches derselben.

Nehmen wir auf der anderen Seite die Hypothese der wechselnden Valenz an, indem wir glauben, dass die Valenz von Umständen abhängt, so suchen wir umsonst nach Umständen, die in dem einen Fall bedingen, dass der Kohlenstoff zweiwerthig sein sollte, in dem anderen vierwerthig. Ein Unterschied in der Temperatur bedingt den Unterschied in der Valenz gewiss nicht. Das Kohlenstoffatom ist sicher vierwerthig gegen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und unter anderen gewöhnlichen Umständen. Wie sollen wir sonst die Bildung der Kohlensäure bei der Fäulniss, der Gährung u. s. w. erklären? Bei hoher Temperatur ist aber das Kohlenstoffatom ebenso sicher vierwerthig.

Dass Kohlenoxyd freie Affinitäten besitzt, scheint die verhältnissmässig leichte Aufnahme von Chlor durch dasselbe zu zeigen. Aber wenn wir die Existenz dieser freien Affinitäten in Kohlenoxyd aus diesem Versuch ableiten, so haben wir mehr Grund freie Affinitäten in Aethylen anzunehmen, denn dieses Gas verbindet sich viel leichter mit Chlor als Kohlenoxyd es thut.

Diese Betrachtungen zeigen, wie wir glauben, dass die Natur des Kohlenoxyds bis jetzt so ziemlich im Dunkel gehüllt ist. Vor Allem stellt sich die Frage: In wie fern sind wir berechtigt das Kohlenoxyd als einen mit freien Affinitäten begabten Körper anzusehen?

Wenn wir ganz ohne Vorurtheile diese Frage zu beantworten suchen, so sehen wir, dass der Hauptversuch, der die Existenz der freien Affinitäten in Kohlenoxyd beweisen soll, der oben erwähnte Versuch mit Chlor ist. Der Sauerstoff verbindet sich nicht mit Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Dies ist leicht zu verstehen, denn um die Bindung von CO und O zu bewirken, muss das Sauerstoffmolekül in Atome zerlegt werden. Ein interessanter Versuch in diesem Zusammenhange ist von E. Ludwig¹⁾ ausgeführt worden, der gezeigt hat, dass Kohlenoxyd durch Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird. In diesem Falle ist das Kohlenoxyd activ genug, um das eine Sauerstoffatom der Chromsäure abzuspalten und zu binden.

Wir haben nun einen ähnlichen Versuch ausgeführt und haben dabei ein anderes und unerwartetes Resultat erhalten. Es schien uns von Interesse zu sein, zu wissen, ob bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 47.

das Kohlenoxyd durch Ozon in Kohlensäure verwandelt werde. Nach den Vorstellungen, die wir uns über die Natur des Kohlenoxyds und des Ozons machen, war diese Verwandlung mit ziemlicher Sicherheit vorauszusagen. Besonders war dies der Fall, wenn wir den Versuch von Ludwig in Betracht ziehen, denn gewöhnlich giebt das Ozon sein Atom Sauerstoff mit grösserer Leichtigkeit ab als die Chromsäure. Allein der Versuch hat das unerwartete Resultat gegeben, dass Ozon das Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt.

Zwei sehr sorgfältige Versuche wurden ausgeführt. Reines Kohlenoxyd, vollkommen frei von Kohlensäure wurde zuerst in einem Gasometer aufgefangen und von der einen Seite durch Kalilauge und durch zwei Kalkwasser enthaltende Cylinder in einen Kolben geführt. Von der anderen Seite wurde dann ein Strom von Sauerstoff durch Kalihydrat und Kalkwasser und dann durch eine Röhre¹⁾, die zur Ozonbildung diente, auch in denselben Kolben geführt. Dieser Kolben war mit einem dreimal durchbohrten Kork versehen. In der dritten Oeffnung war eine Glasröhre, aus welcher das Gasgemisch und etwa gebildete Kohlensäure entweichen musste. Das entweichende Gas wurde in einen Cylinder mit wenig Kalkwasser geleitet, welches vor der Einwirkung der Luft geschützt war. Wenn dann der Apparat in Gang gesetzt wurde, musste sich das Kalkwasser in dem Cylinder trüben, wenn CO^2 gebildet wäre. Dies geschah aber nicht, obwohl wir das Durchleiten der Gase einige Stunden fortsetzten.

In dem zweiten Versuch wurden die Bedingungen etwas abgeändert. Der Kolben, in dem die zwei Gase in dem ersten Versuch zusammentrafen, wurde durch zwei grosse Ballons ersetzt und diese wurden der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt. Langsame Ströme der zwei Gase wurden nun wieder durch den Apparat geleitet, allein das Resultat war dasselbe. Keine Spur von Kohlensäure wurde gebildet, obwohl wir auch in diesem Fall das Durchleiten stundenlang fortsetzten. Wir sind also durch diese Versuche in den Stand gesetzt mit Sicherheit zu behaupten, das Kohlenoxyd durch Ozon nicht oxydirt wird.

Wenn wir uns nun erinnern, dass Ozon auf sehr viele gesättigte Verbindungen zerstörend wirkt, dass das eine Atom des Ozonmoleküls eine sehr grosse Neigung hat sich mit anderen Körpern zu verbinden, so bleibt das Resultat der oben beschriebenen Versuche unerklärlich. Jedenfalls zeigt es, dass das Kohlenoxyd selbst bei gewöhnlicher Temperatur keine sehr grosse Neigung hat sich mit Sauerstoff zu verbinden, selbst wenn die Bedingungen, wie es scheint, sehr

¹⁾ Diese Röhre war mit einer Holtz'schen Elektrysmaschine in Verbindung, und der Sauerstoff wurde mittelst der stillen Entladung in Ozon verwandelt.

günstig sind. Wir hoffen, allmählig andere Versuche über diesen Punkt ausführen zu können. Namentlich wollen wir Wasserstoffsuperoxyd. und Kohlenoxyd zusammenbringen, um das Verhalten des Kohlenoxyds noch weiter zu prüfen.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

410. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber *m*-Chlornitrobenzol.
(Eingegangen am 3. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Laubenheimer¹⁾ hat die interessante Entdeckung gemacht, dass sich beim Chloriren des Nitrobenzols *m*-Chlornitrobenzol bildet. Da wir zu unseren Versuchen einer grösseren Menge *m*-Chloranilins bedurften, so wiederholten wir Laubenheimer's Versuche und fanden dieselben vollkommen bestätigt. Nun wirkt das Chlor, bei Gegenwart von Jod, langsam ein und man erhält eine wenig befriedigende Ausbeute. Indem wir Antimonchlorür statt Jod anwandten, ist es uns gelungen, das Verfahren erheblich zu vervollkommen. Das Chlor wirkt nun so lebhaft ein, dass wir nebenbei die Bildung von $C_6H_2Cl_4$ und besonders C_6Cl_6 constatiren konnten.

Man versetzt 200 Grm. $C_6H_5NO_2$ mit 20 Grm. $SbCl_3$, erwärmt das Gemisch und leitet einen kräftigen Chlorstrom hindurch. Sobald der Kolben um 62 Grm. an Gewicht zugenommen hat, wäscht man den Kolbeninhalt mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser. Dann wird zweimal destillirt und jedesmal das bei 230—245° Uebergehende besonders aufgefangen. Das unter 230° Siedende wird abermals chlorirt, das höher Siedende scheidet bald Krystalle von C_6Cl_6 aus. Was bei 230—245° übergangig wird in eine Schale gegossen, abgekühlt und durch eine Spur reinen *m*- $C_6H_4ClNO_2$ zum Erstarren gebracht. Durch eine Carmichael'sche Vorrichtung werden die flüssigen Theile abgesaugt und die trockene Masse einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Den Krystallen hängt dann noch etwas $C_6H_2Cl_4$ an, welches genau bei derselben Temperatur siedet, wie *m*- $C_6H_4(NO_2)Cl$. Für die Darstellung von *m*-Chloranilin ist diese Beimengung gleichgültig, da man das gebildete Chloranilin nur in verdünnter Salzsäure zu lösen braucht, um es vom beigemengten Tetrachlorbenzol zu befreien.

Aus den höher siedenden Antheilen (250—255° und 255—260°) des gechlorten Nitrobenzols setzen sich nach längerem Stehen Krystalle von gewöhnlichem $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) ab. Durch Abkühlen und Einlegen eines Krystalls von $C_6H_3Cl_2(NO_2)$

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 1765.