

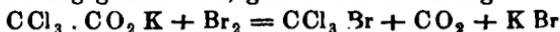
$q = 22$	$u = \frac{1}{8} [4k + 27 - \sqrt{k(16k + 168) + 729}]$				
$k = 0.03$	0.0042	0.0043	$k = 0.38$	0.047	0.053
$k = 0.06$	0.0072	0.0088	$k = 0.45$	0.053	0.062
$k = 0.2$	0.025	0.029	$k = 0.8$	0.088	0.007
			$k = 1$	0.116	0.13
$q = 47.5$	$u = \frac{1}{8} [4k + 12.5 - \sqrt{k(16k + 372) - 2756.25}]$				
$k = 0.25$	0.019	0.019	$k = 1.27$	0.107	0.089
$k = 0.5$	0.036	0.036	$k = 1.5$	0.121	0.103
$k = 1$	0.08	0.072	$k = 3$	0.246	0.189.

Hieraus ergibt sich, dass die Grenzebene ein Bild der Reaction giebt in den möglichst verschiedenen Umständen. Besonderen Werth lege ich auf die erstbesprochenen Durchschnitte, da gerade in diesem Falle die grosse Versuchsanzahl die Schwankungen in den Resultaten ersichtlich macht, und dabei die berechneten Werthe grade zwischen den gefundenen Zahlen liegen. Dabei sei aber auch bemerkt, dass man die Reaction in einfachster Form gedeutet hat, und auf etwaige Beachtung der jedenfalls stattfindenden Hydratbildung von Alkohol und Säure verzichten musste, weil diese an und für sich noch ganz im Dunkeln liegt. Wäre letzterer Vorgang nur der Qualität nach bekannt, so liesse sich auch dessen Folgen in die Grenzgleichung aufnehmen.

Utrecht, Thierarzneischule.

### 171. J. H. van't Hoff: Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure. (Eingegangen am 11. April.)

Bei einigen Versuchen über Zersetzung der Carboxylgruppe durch Halogene fand, ich, dass trichloressigsäures Kali durch Brom in einfacher Weise angegriffen wird, gemäss der Gleichung:



Die Zersetzung vollzieht sich in sechs Stunden bei 110—120° in verschlossenen Röhren. Die Ausbeute überstieg 70 pCt. der theoretischen Menge, und gab sofort ein fast reines Produkt, nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Kalilauge. Bei der Verbrennung gaben 0.2408 Gr. 0,086 Kohlensäure, entsprechend 6.164 pCt. Kohlenstoff, 6.04 pCt. verlangt werden. Der kleine Mehrgehalt rührt wohl von etwaigen Chlorkohlenstoff  $\text{C}_2 \text{Cl}_6$  her, welcher sich bekanntlich aus Paterno's Körpern allmählig bildet.

Eine entsprechende Umwandlung durch Chlor oder Chlorjod erfuhr das Kaliumsalz nur äusserst schwierig; selbst nach langanhaltender Einwirkung wurde nur wenig schweres Oel erhalten, das wohl Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  sein mag. Vermittelst Jod wurde, zwar in

geringer Menge, ein aus Aether krystallisirender Körper erhalten, dessen Eigenschaften sich als die des Chlorkohlenstoffs  $C_2 Cl_6$  ergaben. Diese Thatsache liesse sich derartig deuten, dass anfangs gebildeter Jodchlorkohlenstoff  $CCl_3 J$  sich wie Bromchlorkohlenstoff zersetze.

Utrecht, Laboratorium der Thierarzneischule.

172. V. v. Richter: Untersuchungen über Ketonsäuren. I.  
(Eingegangen am 11. April.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte befindlichen Mittheilungen von Claisen und von Hübner und Buchka über die aus dem Benzoylcyanid entstehenden Benzoylcarbonsäure  $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CO_2 H$  veranlassen mich schon jetzt, einige Resultate aus einer grösseren Untersuchungsreihe über die Existenzfähigkeit der Ketonsäuren und überhaupt die Bindungsfähigkeit zweier Carbonylgruppen mitzutheilen.

Indem die Theorie der Atomverkettung als allgemeines Prinzip die Bindung der Atome nach einzelnen Affinitätseinheiten annimmt, stellt sie dem Experiment die Aufgabe nachzuweisen, welche Affinitäten in speciellen Fällen bindungsfähig sind oder nicht. Ein reichliches Material von Angaben, wo gewisse Bindungsarten bis jetzt nicht möglich waren, liegt schon vor und stellt dem zuweilen beliebten Verfahren alle *a priori* möglichen Verkettungen als factisch existirende anzunehmen, nicht mehr zu vernachlässigende Grenzen. So erscheint die Existenz von geschlossenen Kohlenstoffketten mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff nicht wahrscheinlich, und die Bindungsfähigkeit mehrwerthiger Atome (so der Sauerstoffatome in den Anhydriden und Oxyden) erweist sich deutlich bedingt durch die Wirkungssphäre oder muthmassliche Grösse derselben. In der Ausdehnung dieses anfangs negativen Materials scheint mir eine der nächstliegenden Aufgaben der synthetischen Chemie zu liegen, da sie zu näheren Vorstellungen und weiter gehenden Hypothesen über die Natur der chemischen Affinität und die Grösse und Gestalt der Atome führen könnte.

Besonders interessant erscheinen die Fälle, in denen eine deutliche Abhängigkeit der Bindungsfähigkeit mehrwerthiger Atome von der Natur der mit ihnen schon vereinigten Elemente oder Gruppen wahrzunehmen ist. So wird die Bindung zweier oder mehrerer Kohlenstoffatome an ein Kohlenstoffatom verhindert, wenn erstere z. B. als Cyangruppen vorhanden sind (Nichtexistenz von Gruppierungen  $C(CN)_2$ ,  $C(CN)_3$ ), und die einwerthige Bindung mehrerer Sauerstoffatome an ein Kohlenstoffatom ist bedingt durch die Natur der mit der zweiten Affinität des Sauerstoffs oder mit dem Kohlenstoff schon vereinigten Gruppen, — wie aus der Existenz von Verbindungen  $CH_2(O \cdot C_2 H_3 O)_2$ ,  $CH(O \cdot C_2 H_3)_3$ ,  $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$  gegenüber