

- J. Seeger u. Dr. Kratschmer. Beitrag zur Kenntniss der saccharificirenden Fermente. (Sep.-Abdr. vom Verf.)
 Giorgio Roster. Note mineralogiche su Visola d'Elba. Roma 1876. (Vom Verf.)
 Allgemeine Chemikerzeitung, No. 15, 16.
 Der Naturforscher No. 15, 16.

Im Austausch:

- Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 186, No. 2 und 3.
 Chemisches Centralblatt No. 15, 16.
 Deutsche Industriezeitung No. 15, 16.
 Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, XV. Jahrg. (1874), Märzheft
 nebst Beilagen: der Marktbericht und Rathgeber in Feld, Stadt und Haus.
 Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. 1876.
 Heft 111.
 Archives des sciences physiques et naturelles, Genève; No. 229, 280, 281 (Janv.,
 Févr., Mars) 1877.
 Bulletin de l'Académie royale de Belgique, t. 43, No. 2.
 Revue scientifique No. 42. 43.

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 224, H. 1.
 Comptes rendus, t. LXXXIV, No. 15, 16.

Der Schriftführer:
 A. Oppenheim.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

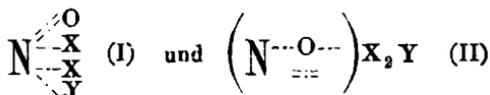
189. H. Kommrath: Beitrag zur Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft. II.

(Eingegangen am 13. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die letzte Arbeit Lossen's über die Structurformel des Hydroxylamins veranlasst mich schon jetzt, nachstehende Betrachtungen mitzutheilen.

Gleichgültig, ob man den Atomen verschiedener Elemente eine qualitativ verschiedene Verwandtschaftskraft zuschreibt oder nicht, die Quantität dieser Kraft wird man für Atome verschiedener Elemente stets verschieden setzen müssen, wenn man nicht zu complicirten Hypothesen seine Zuflucht nehmen will. Den folgenden Betrachtungen liegen die beiden Sätze zu Grunde: 1) Die Atome verschiedener Elemente besitzen eine verschiedene Intensität (Quantität) der Verwandtschaftskraft; 2) Wirkung und Gegenwirkung sind einander gleich. Wenn nun die einwerthigen Atome oder Gruppen X, Y, Z, R die unter einander verschiedenen Affinitäten x , y , z , r besitzen, so muss in den Verbindungen CX_4 , CY_4 , CZ_4 , CR_4 das Kohlenstoffatom C stets eine verschiedene Kraft äussern, wenn nicht $C > 4x$ etc. ist. Wenn $C > 4x$ etc., so ist von jeder Verbindung nur eine Modification

möglich; der Werth der Kohlenstoffvalenzen ist in derselben Substanz derselbe, wechselt jedoch von Substanz zu Substanz, die Kohlenstoffaffinität wird nie ganz aufgebraucht. Ist $C > 4x$ etc., so wird X_1 mit der Kraft x anziehen und angezogen und ebenso X_2 und X_3 ; für X_4 jedoch behält das Kohlenstoffatom nur die Kraft $C - 3x$ übrig; eine von den vier Valenzen wirkt schwächer als die drei übrigen; die Verbindung besitzt noch $4x - C$ potentielle X-Verwandtschaftskraft. Wenn sich diese potentielle Kraft auf mehr als ein Atom vertheilt, so können isomere Verbindungen entstehen; gleichmässig auf alle wird die potentielle Kraft vertheilt sein, wenn alle unter denselben Bedingungen und gleichzeitig an das Kohlenstoffatom treten. Von diesen Verbindungen ist eine unbeschränkte Zahl möglich; chemisch werden sich dieselben kaum anders als durch eine verschiedenen leichten Zersetzbarkeit von X unterscheiden. — Ich will die besprochenen Isomerieverhältnisse nur noch für die beiden Formeln

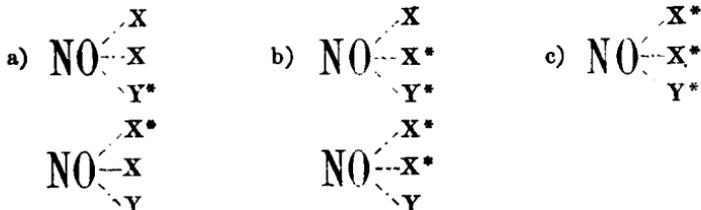


erörtern. I. Es sind wieder die drei Fälle zu unterscheiden

$\text{NO} \geq 2\text{X} + \text{Y}$. 1) 2) Wenn $\text{NO} \geq 2\text{X} + \text{Y}$, so ist nur eine

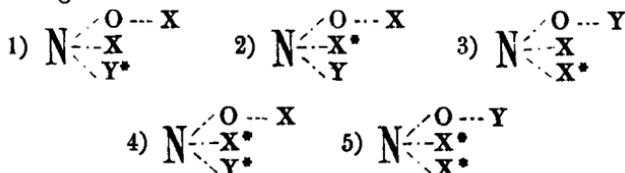
Verbindung $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{---} \text{X} \\ \text{---} \text{X} \\ \text{---} \text{Y} \end{array} \end{array}$ möglich, vorausgesetzt, dass man von dem Ein-

fluss der Sauerstoffmasse auf die nächsten Atome absieht. 3) Wenn $\text{NO} < 2\text{X} + \text{Y}$, so existiren drei Klassen von Isomeren. An der freien Verwandtschaftskraft $2\text{X} + \text{YNO}$ hat Theil a) ein Atom, oder es haben Theil b) zwei, c) drei Atome. So ergeben sich die Formeln (die potentielle Kraft ist durch * bezeichnet):



b) und c) lassen natürlich unendliche Variationen zu. Die beiden Fälle b) unterscheiden sich dadurch, dass in dem einen X und Y, in dem andern beide X leichter oder schwieriger ersetzt werden können; ähnliches gilt für die verschiedenen Fälle c). Wie die disponible Verwandtschaftskraft sich bestätigt, ob sie bewirkt, dass sich z. B. X und Y b) gegenseitig binden, oder dass physikalische Isomeren ent-

stehen, kann nicht bestimmt werden. II. Die Formel $(\overset{\text{O}}{\text{N}})_{\text{X}_2} \text{Y}$ erlaubt, wenn $(\text{N} \cdots \text{O} \cdots) \geq 2\text{X} + \text{Y}$ nur zwei Isomerien: $\overset{\text{O}}{\text{N}} \cdots \text{X}_2 \text{Y}$ und $\overset{\text{O}}{\text{N}} \cdots \text{X} \text{Y}$. Ist dagegen $(\text{N} \cdots \text{O} \cdots) < 2\text{X} + \text{Y}$, so sind folgende Isomere möglich:



4) und 5) gestatten unendliche Variationen; 1), 2) und 3) bilden die Extreme; zwischen 1) und 2) steht 4) als Uebergang. Die Variationen von 4) und von 5) werden sich je untereinander kaum unterscheiden, wenn sie sich nicht den Extremen nähern oder wenn die disponible Kraft nicht gleichmässig vertheilt ist.

Von der Gleichwerthigkeit der verschiedenen Valenzen eines Atoms kann man also a priori nie sprechen, wenn man nicht den physikalischen Grundsatz *causa aequat effectum* vernachlässigen oder wenn man die Frage nicht dogmatisch behandeln will. Wenn Hofmann fand, dass Amylaethylamin identisch ist mit Aethylamin, so beweist dieses nur, dass $\text{C}_5\text{H}_{11} + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \leq \text{N}$; ist der verallgemeinerten Gleichung $a + b + c \leq d$ nicht genügt, so müssen

von der Verbindung $\overset{\text{A}}{\text{D}} \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{C} \end{array}$ Isomere existiren. Als man die Frage nach der Verschiedenheit der Valenzen eines Atomes aufwarf, bewies man den schädlichen Einfluss der graphischen Formeln und der Lehre von den Attractionscentren.

Ein Atom kann nur eine Kraft besitzen, von der bald mehr, bald weniger bethätigt wird; gerade so wie ein Magnet, der maximal 4 Kilo trägt, doch auch jedes Gewicht unter 4 Kilo, und nicht bloß $\frac{4}{\text{N}}$ Kilo oder Vielfache davon zu tragen vermag, wenn $\frac{4}{\text{N}}$ ein conventionelles Maass ausdrückt.¹⁾ Man scheint vergessen zu haben, dass das chemische Maass, die Kraft des Wasserstoffatoms, nur ein Pauschquantum ist, unbrauchbar für feinere Untersuchungen.

Schliesslich will ich darauf aufmerksam machen, dass, wenn aus $\overset{1}{\text{N}} \overset{2}{\text{O}} \overset{3}{\text{B}} \overset{4}{\text{B}} \overset{5}{\text{A}}$ der Körper $\overset{1}{\text{N}} \overset{2}{\text{O}} \overset{3}{\text{B}} \overset{4}{\text{A}} \overset{5}{\text{H}}$ entsteht²⁾ und dieser identisch

¹⁾ Die chemische Affinität würde sonst die einzige intensiv-intermittirend wirkende Kraft sein, welche wir kennen.

²⁾ Ann. Chem. 186, 42.

ist mit $\text{NO}^1\overset{2}{\text{B}}\overset{3}{\text{A}}\overset{4}{\text{H}}$, man doch auch folgern kann, $\text{NO}^1\overset{2}{\text{B}}\overset{3}{\text{A}}\overset{4}{\text{H}}$ sei identisch mit $\text{NO}^1\overset{2}{\text{B}}\overset{3}{\text{H}}\overset{4}{\text{A}}$, sicherer sogar, als dass $\text{NO}^1\overset{2}{\text{B}}\overset{3}{\text{H}}\overset{4}{\text{A}}$ nicht existirt. Die Gleichung $\text{NO}^1\overset{2}{\text{B}}\overset{3}{\text{A}}\overset{4}{\text{H}} = \text{NO}^1\overset{2}{\text{B}}\overset{3}{\text{H}}\overset{4}{\text{A}}$ ist nach Obigem leicht zu discutiren.

190. F. Witting und Jul. Post: Vorläufige Notiz über die Darstellung isomerer Sulfoxylole.

(Eingegangen am 17. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Mittheilung, dass auch anderweitig über die Gewinnung isomerer Sulfoxylole gearbeitet werde, veranlasst uns zur Veröffentlichung der bis jetzt in dieser Richtung erhaltenen Resultate.

Gleiche Volumina von bei 139—141° C. siedendem, sog. reinen Xylol (aus der Fabrik von Kahlbaum) wurden mit rauchender, reiner Schwefelsäure behandelt. Nach Verdünnung mit Wasser, Neutralisation mit Bariumcarbonat und Eindampfen der Lösung schieden sich kleine Krystalle des Bariumsalzes aus. Die Versuche, das so gewonnene rohe Salzgemisch durch fractionirte Krystallisation zu trennen, scheiterten; es liess sich nur eine rohe Trennung ermöglichen. Wir schritten daher nach dem Vorgange von Limpricht (Annal. CLXXVII, 64) zur Darstellung bezw. Trennung der Sulfamide. 100 Gr. xylolsulfisäures Kalium wurden mit der gleichen Menge Phosphorchlorid zusammengerieben und darauf in Wasser eingetragen. Das Chlorid sank als schweres Oel zu Boden, es wurde kurze Zeit gewaschen und mit concentrirtem Ammoniak versetzt. Aus der wässrigen Lösung des so gewonnenen Amids erhielten wir durch fractionirte Krystallisation aus Wasser, Alkohol und Aether constante Schmelzpunkte zeigten. Das zuerst auskrystallisirende schmolz bei 123° C., das zweite bei 132° C. Wir versuchten nun die Amide durch Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren zu regeneriren. Nach mehrstündiger Behandlung bei 150°—180° war in der That xylolsulfisäures Ammon gebildet, jedoch in so geringer Menge, dass das Material zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Beim Erhitzen über 180° spaltete sich nämlich das Amid in Xylol und Schwefelsäure, bezw. Ammonsulfat (es tritt dabei kein Chlor in das Xylol ein). Durch genaue Beobachtung der Temperaturgrenzen, namentlich durch längere Behandlung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ist der Erfolg zweifellos.