

Resultate sind indess noch nicht mit genügender Schärfe festgestellt und wir wollen deshalb die Mittheilung derselben noch verschieben.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich zugleich noch erwähnen, dass Hr. Schmitz im hiesigen Laboratorium das von mir vor einiger Zeit aus Diphenylenketon dargestellte Diphenylenmethan genau mit dem von Barbier untersuchten Fluoren verglichen und die vollständige Identität der beiden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen hat. Die Angaben von Barbier sind indess nicht ganz correct, weil in seinem Material noch andere Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Ausserdem hat Hr. Schmitz die Phenylbenzoësäure untersucht und glaubt dadurch den Nachweis liefern zu können, dass in ihr und folglich auch im Phenanthren das eine in das Diphenylen eingetretene Kohlenstoffatom in der Orthostellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolgruppen steht. Die Arbeit ist ganz abgeschlossen und wird demnächst in den Annalen ausführlich publicirt werden.

Strassburg, den 10. December 1877.

Nachschrift.

Nachdem die obige Notiz schon zusammengestellt war, erhalte ich soeben das 18. Heft dieser Berrichte, welches eine sehr interessante Abhandlung von Guido Goldschmiedt über das Idryl enthält. Darin wird ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{10}$ beschrieben, der unzweifelhaft identisch mit dem obigen Fluoranthen ist. Die kleinen Abweichungen in den Angaben erklären sich wohl genügend aus dem Umstande, dass Goldschmiedt erheblich geringere Mengen von dem Kohlenwasserstoff unter Händen hatte, als wir.

Strassburg, den 12. December 1877.

Fittig.

549. Phil. Zoeller u. E. A. Grete: Ueber Ammoniumnitritbildung. (Eingegangen am 13. December.)

Die von Schönbein beobachteten Bildungsweisen des Ammoniumnitrits sind, abgesehen von ihrem wissenschaftlichen Interesse, für die Pflanzenernährung von der allergrössten Bedeutung ¹⁾. Von verschiedener Seite erhoben sich jedoch Zweifel gegen die Angaben Schönbein's; insbesondere war es Bohlig ²⁾, welcher darzuthun sich bemühte, dass es Schönbein nicht mit einer Bildung aus Stickstoff und den Elementen des Wassers zu thun hatte, sondern nur mit einer Condensation des in der Atmosphäre bereits vorhandenen Am-

¹⁾ Liebig, Agriculturchemie, 9. Aufl. pag. 61 ff.

²⁾ Liebig's Annalen 126, 21.

moniumnitrits. Carius ¹⁾ bewies später, dass feuchter Stickstoff und fertiges Ozon selbst bis zur Grenze der Zersetzung des Letzteren erhitzt, niemals Ammoniumnitrit bildeten. Berthelot ²⁾ kam in neuester Zeit zu gleichem Resultat: Fertig gebildetes Ozon und feuchte atmosphärische Luft oder feuchter Stickstoff veranlassen weder Nitrit- noch Nitratabbildung.

Wie uns scheint, behandeln die Versuche von Carius und Berthelot eine neue Frage; Schönbein arbeitete ja nicht mit fertig gebildetem Ozon; auch wurde nicht allgemein angenommen, dass dieses der Ausgangspunkt der Ammoniumnitritbildung sei; vielmehr hat man Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniumnitrit nur in der Weise mit einander in Beziehung gebracht, dass die Vorgänge, welche eine Ozonbildung bedingen, auch eine solche von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniumnitrit veranlassen können. Wie dem aber auch sei, uns schienen vor allem Versuche nöthig, welche die von Schönbein beobachteten Thatsachen erhärten, oder aber dieselben widerlegen.

Zunächst experimentirten wir mit dem Wasser, welches durch Verbrennen von H in atmosphärischer Luft erhalten war; es ergab eine bedeutende Reaction auf NH_4NO_2 sowohl mit dem vorsichtig bereiteten Nessler'schen Reagens, als auch mit durch einige Tropfen Salzsäure oder Essigsäure versetztem Jodkaliumstärkekleister. Die andern ausserordentlich zahlreichen und mannigfaltig variirten Versuche — durch 2 Monate hindurch wurde fast jeden Tag ein grosser Gasometer voll H verbrannt, — wurden mit reinem und vollkommen von ihren Stickstoffverbindungen, ja selbst von organischem Staube befreiten Luft unternommen, ja selbst mit reinem H und ungereinigter Luft, oder mit ungereinigtem H ³⁾ und gereinigter Luft experimentirt, so erhielten wir stets im gebildeten H_2O starke Ammoniumnitritreaction. Zur Reinigung wurde sowohl der H, als auch die Luft durch zwei Waschapparate mit Kaliumhyperpermanganatlösung, zwei hohe Kaliröhren, zwei hohe Bimstein-Schwefelsäureröhren und schliesslich noch durch eine Lösung von Nessler'schem Reagens geleitet. Letzteres wurde übrigens nicht mehr beim Durchleiten des gereinigten H und der Luft verändert und wurde daher bei verschiedenen Versuchen fortgelassen.

Die Wasserstoffflamme, 3—4 Mm. hoch, braunte in einem weitbauchigem Glaszylinder, welcher unten mit einem wohlgereinigtem, mit reinem Paraffin überzogenen Kork, später mit ausgekochtem Gummistopfen verschlossen war; sie hatten zwei Oeffnungen für die

¹⁾ Liebig's Annalen 174, 31.

²⁾ Compt. rend. T. 84, pag. 61.

³⁾ Nicht gereinigter H durch Nessler'sches Reagens geleitet, gab eine Reaction auf NH_3 .

Luftleitungsröhre und für die Platinlöhrohrspitze, aus der der H brannte. Oben war der Cylinder in eine rechtwinklig gebogene Spitze ausgezogen, durch welche er mit der das Wasser verdichtenden Glasvorlage verbunden war, an der dann nach Einschaltung einer kleinen Waschflasche die Bunsen'sche Saugpumpe wirkte. Der aus einem grossen Gasometer zuströmende H wurde vor dem Eintritt in diesen und in den Verbrennungscylinder, wie angeführt, also doppelt gereinigt. Je hundert Liter H verbrannten in einem Apparate in ca. 5 — 6 Stunden.

Der erste Versuch gab ein negatives Resultat. Die Ursache davon wurde jedoch bald aufgefunden. Das in dem zwischen dem Verdichtungsgefässe und der Wasserluftpumpe elugeschalteten kleinen Waschgefässe befindliche, destillirte H_2O zeigte nach dem Versuche eine stark reducirende Wirkung und entfärbte die blaue Jodstärke mit der grössten Leichtigkeit; es enthielt, ebenso wie das von der Verbrennung des H herrührende, condensirte H_2O , nicht geringe Menge von SO_2 . Ein Theil der Gummischläuche nämlich war frisch und ungereinigt verwendet worden. Diese Erfahrung veranlasste uns, die Gummischläuche fast vollständig zu vermeiden und, wo deren Anwendung schwer zu umgehen war, nur kleine, wohl gereinigte Endchen zu verwenden. Nach Beobachtung dieser Vorsichtsregeln wurde in allen folgenden Versuchen ohne Ausnahme in dem gebildeten H_2O wie angeführt, NO_2 NH_4 nachgewiesen, (N_2O_3 wurde nicht bloss durch Jodkaliumstärkekleister, sondern auch durch die Griess'sche Reaction mit Diamidobenzoësäure erkannt). Dagegen trafen wir in der Waschflasche niemals mehr Jodstärke entfärbende Substanzen.

Selbstverständlich verdichtete sich, da der H in der Mitte des Cylinders brannte, nicht bloss in der Vorlage der gebildete Wasserdampf, sondern es sammelte sich auch ein Theil ($\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$) desselben im Cylinder oberhalb des Stopfens an. Dieses Wasser zeigte bei neutraler Reaction stets eine stärkere Wirkung auf das Nessler'sche Reagens und den angesäuerten Jodkaliumstärkekleister, offenbar, weil es sehr viel kürzere Zeit oder gar nicht mit den stärker erhitzten obern Cylinderwänden in Berührung kam.

Ca. 200 — 300 Cc. des durch Verbrennen von H erhaltenen Wassers wurde mit völlig reinem Baryt destillirt, das Destillat mit einem Tropfen Salzsäure in einer Platinschale in ammoniakfreier Atmosphäre auf ein geringes Volum verdunstet, gab eine stark dunkle Färbung und Niederschlag mit Nessler'schem Reagens; auch wurde mit $PtCl_4$ die Bildung von Platinsalmiak beobachtet. Der Rückstand in der Retorte gab nur die Reaction auf salpetriger Säure, nicht aber auf Salpetersäure, obgleich wir letztere erwartet hatten.

Das Resultat unserer mit der rigorosesten Genauigkeit ausgeführten

Versuche ist demnach: die Bildung geringer, aber deutlich nachweisbarer Mengen von $\text{NO}_2 \text{NH}_4$ bei Verbrennung von vollkommen gereinigtem H in vollkommen gereinigter Luft.

Wien, den 1. December 1877.

(Chem. Lab. d. k. k. Hochschule f. Bodencultur.)

550. R. Nietzki: Ueber Nitranilsäure.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 13. December.)

In der Hoffnung Diazo- oder Nitrosoverbindungen zu erhalten, leitete ich salpetrige Säure in eine mit Eis gekühlte Lösung von Hydrochinon. Die erste Erscheinung, welche dabei auftrat, war, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von Chinhydrinkrystallen erstarrte, welche nach einiger Zeit wieder verschwanden.

Das Hydrochinon wurde offenbar fürs erste zu Chinon oxydirt.

Setzte man das Einleiten fort, bis das Gas nicht mehr absorbirt wurde, so hatten sich am Boden des Gefäßes kleine, goldgelbe Krystallnadeln ausgeschieden.

Ein Zufall belehrte mich, dass diese Ausscheidung sich bedeutend vermehrt, wenn man zum Schluss einige Tropfen Wasser hinzufügt. Der erhaltene Körper wurde mit Aether abgewaschen in dem er fast unlöslich ist.

In Wasser löst er sich mit grosser Leichtigkeit. Fügt man zu dieser Lösung etwas Kalilauge, so scheiden sich sofort kleine, schwefelgelbe Krystallnadeln einer sehr schwer löslichen Kaliumverbindung aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte dieses Salz in schönen, hellgelben Nadeln erhalten werden, welche nach dem Trocknen einen blauen Flächenschimmer zeigen. Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser kaum leichter als Kaliumplatinchlorid, ziemlich reichlich in heissem Wasser. In der kaltgesättigten Lösung bewirkt Kalilauge eine Abscheidung von feinen, schillernden Nadeln. Trocken erhitzt verpufft der Körper ziemlich lebhaft. Die Analyse ergab einen so niedrigen Wasserstoffgehalt, dass derselbe auf Rechnung des üblichen analytischen Fehlers geschrieben werden muss. Aus derselben berechnet sich die Formel $\text{C}_6 \text{N}_2 \text{O}_8 \text{K}_2$.

	Theorie.	Versuch.				
C	23.52	23.85	23.83	—	—	—
H	—	0.48	0.27	—	—	—
N	9.15	—	—	9.59	—	—
K	25.49	—	—	—	24.30	25.16.