

Die Frage, ob die Uebereinstimmung mit dem Werthe $\frac{2}{3} J_2$ in der Constitution des Jodmoleküls begründet sei, oder nur eine Etappe auf dem Wege zur Umwandlung in J_1 bezeichne, will ich heut nicht discutiren. In meiner letzten Mittheilung habe ich den Weg angedeutet, auf welchem ich dieselbe zu entscheiden hoffe. —

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Hrn. Crafts' Kritik meiner früheren Temperaturbestimmungen ist begründet.

2) Hrn. Crafts' Einwendungen gegen meine Dampfdichtebestimmungen sind nicht begründet.

3) Meine frühere Angabe, die Dampfdichte des Jods bei ca. 1050^0 C. sei $= \frac{2}{3} J_2$ (5.83) wird durch meine erneuten Bestimmungen vollkommen bestätigt.

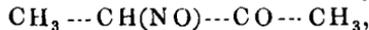
Hrn. Heinrich Züblin bin ich für seine eifrige Unterstützung bei vorstehenden Arbeiten zu grossem Danke verpflichtet.¹⁾

Zürich, 2. Juni 1880.

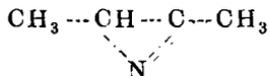
285. H. Gutknecht: Ueber α -Nitrosopropionsäure.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Vor einiger Zeit²⁾ theilte ich Untersuchungen über das von V. Meyer und J. Züblin entdeckte Nitrosomethyläthylketon



mit. Ich erhielt durch Reduktion eine schön krystallisirte Base, deren Platindoppelsalz für die wasserfreie Base die Formel



ergab; dieselbe ist also das innere Anhydrid des Amidoketons,



und steht in nächster Beziehung sowohl zu Städels Isoindol wie Baeyer's Methylketon. Die freie Base hat den Schmelzpunkt 88^0 C. und den Siedepunkt 189^0 . Wegen der Unmöglichkeit sie von Krystallwasser absolut frei zu erhalten musste die Formel aus der Analyse des völlig entwässerten Platinsalzes erschlossen werden.

¹⁾ An obiges anschliessend, sei mir gestattet, mitzutheilen, dass ich in Fortsetzung meiner Versuche über die Dichte der Elemente in hoher Temperatur bisher eine bedeutende Verminderung der Dichte des Arsendampfs bei Gelbglut constatirt habe. Selbstredend werde ich auch den Phosphor in gleicher Richtung prüfen.

²⁾ Diese Berichte XII, 2290.

Mit Bromwasser in essigsaurer Lösung behandelt, giebt die Base ein Bromderivat, das in orangerothen, stark glänzenden Blättchen ausfällt. Dieselben, abfiltrirt und abgepresst, verlieren an der Luft Brom, bis sie nach einiger Zeit fast vollständig bromfrei sind.

Durch salpetrige Säure wird die Base gar nicht verändert, ebensowenig durch nascirenden Wasserstoff (Jodwasserstoff mit Phosphor bei 180°). Mit Essigsäureanhydrid reagirt sie ebenfalls bei 180° noch nicht. Auch Jodäthyl ist bei 100° völlig wirkungslos.

All' dies beweist, dass die fragliche Substanz keinen Amid- oder Imidwasserstoff enthält, aber auch der Umwandlung in eine Ammoniumverbindung unzugänglich ist.

Ich wandte mich nun zur Untersuchung der in der gleichen Abhandlung¹⁾ von V. Meyer und J. Züblin beschriebenen

α -Nitrosopropionsäure,

deren nähere Charakterisirung mir ebenfalls von Hrn. Prof. V. Meyer überlassen wurde. Die Säure wurde erhalten nach der von V. Meyer und J. Züblin angegebenen Methode, mit dem Unterschied jedoch, dass anstatt Schwefelsäure Salpetersäure in Anwendung kam, und dass die gebildete Säure nach dem genauen Neutralisiren der Lösung mittelst Natron durch Silbernitrat ausgefällt wurde. Dies ist viel bequemer als das Ausschütteln mit Aether, da die Säure ja in diesem schwierig löslich ist. Zersetzt man dann das filtrirte und gut ausgewaschene Silbersalz mit (nicht überschüssiger) verdünnter Salzsäure und dunstet die so erhaltene Lösung der Nitrosopropionsäure bei sehr gelinder Wärme ein, so erhält man die Säure in krystallisirtem Zustande und mit allen von den Entdeckern angegebenen Eigenschaften.

Zunächst wurden zur Charakterisirung einige Salze dargestellt und zum Theil analysirt. Sie sind meistens in Wasser löslich.

Das Silbersalz wurde schon früher von V. Meyer und J. Züblin dargestellt und analysirt. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver von der Zusammensetzung



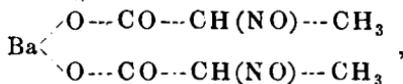
Das Kaliumsalz wurde durch gelindes Erwärmen einer Lösung von Chlorkalium mit überschüssigem Silbersalz erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser in grossen, perlmutterglänzenden Blättern. Die Analyse ergab 24.67 pCt. Kalium. Berechnet für $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ 24.58 pCt. Kalium.

Beim Versuch das Krystallwasser bei $105\text{---}110^{\circ}$ zu entfernen, zerfiel das Salz zu einem weissen Pulver, welches fast reine Pottasche

¹⁾ Diese Berichte XI, 692.

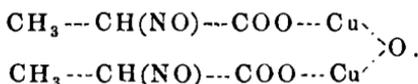
war. Es gab 55.12 pCt. Kalium, während Kaliumcarbonat 56.58 pCt. Metall enthält.

Das Baryumsalz,



erhalten durch gelindes Erwärmen einer wässrigen Lösung von Nitrosopropionsäure mit Baryumcarbonat, Abfiltriren und Verdunsten der Lösung bei sehr gelinder Wärme, ist in Wasser, wenn auch nicht reichlich, löslich. Es krystallisirt daraus wasserfrei in stark glänzenden, prismatischen, farblosen Körnern. Die Analyse ergab 40.19 pCt. Baryum. Berechnet für obige Formel 40.18 pCt. Baryum.

Das Kupfersalz wird auf gleiche Weise wie das Baryumsalz, mittelst Kupfercarbonat erhalten. Es löst sich mit tiefgrüner Farbe in Wasser und krystallisirt daraus in blaugrünen Krusten. Es ist ein basisches, krystallwasserhaltendes Salz; bei 110° getrocknet, ist es wasserfrei und hat die Formel:



	Gefunden:	Berechnet:
Cu	36.53 pCt.	36.56 pCt.

Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung von Nitrosopropionsäure eine brannrothe, Kobaltnitrat eine braune Färbung.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure: Alanin.

Durch Reduktion der α -Nitrosopropionsäure erhält man Alanin, wie zu erwarten war. Das Silbersalz wurde mit Zinn und Salzsäure erwärmt und die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit Bleioxydhydrat erwärmt, vom Chlorblei abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung hinterlässt beim Eindampfen die charakteristischen, süß schmeckenden Nadeln des Alanins. Zur Identificirung wurde dasselbe in Alaninkupfer übergeführt, das aus seiner tiefblauen Lösung in schönen, lazurfarbenen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse ergab die für $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdots \text{CH}(\text{NH}_2) \cdots \text{COO} \cdots \\ \text{CH}_3 \cdots \text{CH}(\text{NH}_2) \cdots \text{COO} \cdots \end{array} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ stimmenden Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
Wassergehalt	7.03	6.99
Kupfer für das wasserfreie Salz .	25.87	26.48
Kupfer für das wasserhaltige Salz	24.05	24.63.

Oxydation der Nitrosopropionsäure.

Bei der Oxydation der Nitrosopropionsäure mit Chamäleon in alkalischer Lösung erhält man nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether in geringer Menge eine krystallisirte Säure, in welcher ich erwartete, Nitropropionsäure zu finden. Allein die Substanz erwies sich merkwürdiger Weise als Aethylnitrolsäure, deren Entstehung wohl so zu erklären ist, dass ein Theil der Nitrosopropionsäure in Nitropropionsäure übergeht, die sofort in Kohlensäure und Nitroäthan zerfällt, während ein anderer Theil unter Bildung von salpetriger Säure zerstört wird; die letztere verwandelt dann das Nitroäthan in bekannter Weise in Aethylnitrolsäure.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

286. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Constitution.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In meiner ersten, diesen Gegenstand betreffenden, Publication ¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass das atomistische Brechungsvermögen des Kohlenstoffs nicht constant, sondern dass es, je nach der Beanspruchung der Valenz, variabel ist und ich zeigte, in welcher Weise diese Eigenschaft des Kohlenstoffs zur Ermittlung der chemischen Constitution organischer Körper benutzt werden kann.

Ich sprach zugleich die Ansicht aus, dass die Veränderlichkeit der Atomrefraktion den polyvalenten Grundstoffen eigenthümlich sei und da sie nur von dem Sättigungsgrade ihres Verbindungsvermögens abhängig zu sein scheine, so müssten die einwerthigen Elemente eine constante Atomrefraktion besitzen.

Diese Hypothese ist inzwischen einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen worden und der Versuch hat die genannte Voraussetzung durchaus bestätigt.

Es hat sich gezeigt, dass dem Sauerstoff ebenfalls ein verschiedenes, atomistisches Brechungsvermögen zukommt, je nachdem er einfach oder doppelt verkettet ist, während das Chlor, Brom und Jod nur je eine und unveränderliche Atomrefraktion besitzen.

Es sei mir gestattet, die Resultate dieser soeben in Liebig's Annalen der Chemie Bd. 203, S. 1, ausführlich und mit allen Belegen erscheinenden Untersuchungen hier im Auszuge mitzutheilen.

Die Atomrefraktion des Sauerstoffs (bezogen auf den Brechungsindex μ_{α} des rothen Strahls im Wasserstoffspectrum) bestimmte

¹⁾ Diese Berichte XII, 2135; Liebig's Annalen der Chemie 200, 139.