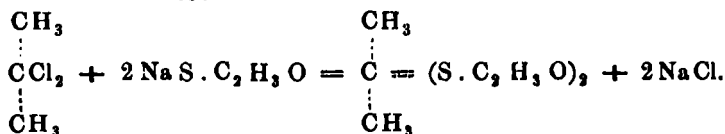


sehr schnell auf 200°, bei welcher Temperatur eine hellgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit destillirt; der Rückstand im Kolben besteht aus Kohle. Durch wiederholtes Fraktioniren erhielt ich circa 3 ccm einer Flüssigkeit, welche bei 180—185° siedet und alle Eigenschaften des Thiacetons besitzt, welches durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht, so erhielt ich mit Mercurichlorid den von Wislicenus angegebenen, voluminösen, weisslichen Niederschlag. Neben Thiaceton bilden sich auch Schwefelderivate, die wegen Mangels an Material nicht rein erhalten werden konnten.

Die Analyse ergab folgendes:

	Gefunden	Berechnet
C	48.65	48.23 pCt.
H	8.11	8.60 -
S	43.24	43.17 - (durch Differenz)
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00

Wir haben also:



Dieser zusammengesetzte Aether zersetzt sich nachher vollständig durch Destillation in Thiaceton und sehr wahrscheinlich in Thiacetonsäureanhydrid, welches durch die Hitze zerstört wird.

Man kann die Eigenschaft des Methylchloracetols keine beständigen zusammengesetzten Aether zu bilden, sondern nach obigen Reaktionen Aceton und Thiaceton zu geben mit der des Aethylidenchlorids vergleichen, aus welchem man kein Isomer des Glycols, sondern direkt Aldehyd erhält.

Lüttich, Universitätslaboratorium.

#### 148. W. Lossen: Ueber die sogenannte Verschiedenheit der Valenzen eines mehrwerthigen Atoms.

(Eingegangen am 28. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem in diesen Berichten (XIV, 432) erschienenen Aufsatz sucht Ad. Claus zu zeigen, dass „die Frage, ob die 4 Anziehungseinheiten, welche man dem Kohlenstoffatom beizulegen pflegt als gleich- oder ungleich-werthig aufzufassen sind,“ — „wenigstens in dem Sinn, in dem sie gewöhnlich aufgefasst wird, gegenstandslos ist.“ Claus kommt zu dem Satze: „Die Vermuthung — Verschiedenheiten eines Moleküles liessen sich bei absolut gleicher An-

ordnung der Atome dadurch ableiten, dass bestimmte Atomgruppen an verschiedene Valenzen desselben Elementaratoms gebunden sind, gegenstandlos u. s. w.<sup>4</sup>

Meines Erachtens handelt es sich bei der in Rede stehenden Frage nicht darum, ob Metamerie solcher Verbindungen, in welchen man völlig gleiche Atombindung annimmt, erklärt werden könne durch die Annahme, dass bestimmte in denselben enthaltene Atome oder Atomgruppen an verschiedene Valenzen des nämlichen mehrwerthigen Atoms gebunden sind; sondern vielmehr darum, ob es überhaupt metamere Moleküle giebt, in welchen man völlig gleiche Atombindung anzunehmen hat. In diesem Sinne ist die Frage von Allen, welche sich mit der experimentellen Lösung derselben beschäftigt haben, aufgefasst worden, wie das leicht zu ersehen aus der kurzen Uebersicht über die ausgeführten Untersuchungen, welche ich in den Ann. Chem. Pharm. 186, 56 ff. gegeben habe. Dass die so gestellte Frage nicht gegenstandlos, sondern recht wichtig ist, wird Claus gewiss einräumen.

Die Form, in welcher sie gestellt wird, wechselt. Wenn man sie häufig als die Frage nach der Verschiedenheit der Valenzen des nämlichen Atoms aufgefasst hat, so beruht das auf der Auffassung, dass die Atome durch Valenzen mit einander verbunden sind. Da man aber auch eine Verbindung der Atome annehmen kanu, ohne dieselbe durch Valenzen vermittelt zu denken, so ist diese Form nebensächlich. Der von der Form unabhängige Kern der Frage bleibt bestehen, selbst wenn man weder im Atom präexistirende Valenzen, noch überhaupt Valenzen annimmt.

Die Frage ist auch nicht immer in der gedachten Form gestellt worden. A. W. Hofmann, der sie meines Wissens zuerst<sup>1)</sup> aufgeworfen hat, giebt ihr eine andere Form. Noch vor Kurzem habe ich ihre Existenz und ihren Inhalt hervorgehoben<sup>2)</sup> in einer Darlegung über die Verbindung der Atome, in welcher ich von dem Begriff der Valenzen gar keinen Gebrauch gemacht habe, gerade weil ich nachweisen wollte, dass dieser Begriff in dem ihm gewöhnlich beigelegten Sinne zu verwerfen ist.

Wenn Claus von dieser Abhandlung Einsicht nehmen will, so wird er darin manches finden, was mit den von ihm vertretenen Anschauungen — trotz der Verschiedenheit der Darstellungsweise — übereinstimmt. Ich zweifle aber, ob er dann noch behaupten wird, „dass die Idee von den einzelnen Valenzen mehrwerthiger Elementaratomme als a priori getrennt funktionirender An-

1) Ann. Chem. Pharm. 74, 158.

2) Ann. Chem. Pharm. 204, 272, Anmerk.

ziehungseinheiten eigentlich niemals beanstandet ist,“ und dass man nicht daran gedacht hat, die Grundlagen der Valenzlehre „im Einzelnen zu kritisiren“. Indem ich die von Erlenmeyer, Kekulé, Kolbe, Lothar Meyer u. A. in mehr oder minder abweichender Form gegebene Darstellung der Valenzlehre einer — vielleicht mehr als nothwendig ins Einzelne gehenden — Betrachtung unterzog, habe ich Bedenken gegen die Anschauungen geltend gemacht, welche Claus als durchaus willkürliche, sogar unnatürliche bezeichnet.

Mir ist es erfreulich zu finden, dass die von mir ausgesprochenen Ansichten auch von Andern getheilt werden. Freilich kann ich deshalb nicht allen von Claus aufgestellten Sätzen zustimmen. Wenn ich gegen einige derselben Bedenken erhebe, so geschieht es in der Hoffnung, dass eine gegenseitige Verständigung nicht schwer sein wird.

Claus verwirft die „ziemlich allgemein adoptirte Ansicht, dass auch in dem Kohlenstoffatom a priori, wenn wir es als solches für sich in Betracht ziehen, eine Trennung seiner chemischen Energie in vier Theile anzunehmen sei, dass also in ihm vier getrennte Anziehungseinheiten jede für sich wirkten.“ Ich zweifle, ob man die in diesem Satz ausgesprochene Ansicht eine siemlich allgemein adoptirte nennen kann. Wörtlich wird der Satz sich schwerlich bei einem andern Autor finden; ob er seinem Sinn nach von Andern vertreten wird, lasse ich dahingestellt, da der Sinn verschiedener bezüglich der Valenzlehre vorgebrachter Anschauungen öfters verschieden gedeutet werden kann. — Wie dem auch sein mag, in der Verwerfung des Satzes stimme ich Claus bei. Ich gehe sogar noch einen Schritt weiter, indem ich annehme dass ein Kohlenstoffatom für sich betrachtet überhaupt gar keine chemische Energie besitzt, weder eine getheilte noch eine ungetheilte. Soll dasselbe wirken, so muss mindestens noch ein anderes Atom vorhanden sein, welches mit dem Kohlenstoffatom in Wechselwirkung tritt. Wir sagen zwar oft, das Kohlenstoffatom zieht das Sauerstoffatom an, oder das Sauerstoffatom zieht das Kohlenstoffatom an; beide Ausdrücke beruhen auf einer nicht ganz genauen Auffassung. Bei der Verbindung beider Atome ziehen beide einander gegenseitig an; eine Wirkung des Kohlenstoffatoms auf das Sauerstoffatom ist nicht denkbar ohne eine gleichzeitige gleich grosse und in entgegengesetzter Richtung thätige Wirkung des Sauerstoffatoms auf das Kohlenstoffatom. Die Kraft, mit welcher beide Atome einander anziehen, hängt von der Natur eines jeden von beiden ab; eine gegebene, dem einzelnen Atom als solchem eigene Kraft existirt also überhaupt nicht.

Tritt zu der Molekel CO noch ein Schwefelatom, so findet in der entstandenen Molekel COS auch eine gegenseitige Anziehung

zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Schwefelatom statt<sup>1)</sup>; die Kraft, mit welcher diese beiden Atome einander anziehen, war vor der Verbindung derselben überhaupt nicht vorhanden. Sie ist weder dem Kohlenstoffatom als solchem, noch dem Schwefelatom als solchem eigen, hängt vielmehr ebensowohl von der Natur des einen, wie von der des andern Atoms ab. Sie kann ausserdem beeinflusst sein durch die in derselben Molekel bestehende Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom.

In der Molekel COS findet zwar Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom und zwei andern Atomen statt; deshalb kann man meines Erachtens doch nicht sagen, die Kraft des Kohlenstoffatoms habe sich in zwei Theile gespalten. Es ist nicht nothwendig, dass die Kraft, mit welcher das Kohlenstoffatom und das Sauerstoffatom in der Molekel COS einander anziehen, kleiner sei als die Kraft, mit welcher die nämlichen Atome in der Molekel CO auf einander wirken. Die erstere Kraft kann möglicher Weise sogar grösser sein als die letztere und schon deshalb nicht als ein Theil einer dem Kohlenstoffatom als solchem eigenen Kraft aufgefasst werden.

Nach dem Gesagten halte ich es auch für irrig, wenn Claus annimmt, es liege in der Natur des Wasserstoffs, dass die Molekel  $\text{CH}_2$  nicht existirt; dass Wasserstoff und Kohlenstoff sich nicht zu einer so zusammengesetzten Molekel verbinden, liegt in der Natur beider Elemente.

Als „eine chemische Anziehungseinheit oder als eine Affinität oder Valenz“ definiert Claus die als „Einheit der chemischen Energie“ zu setzende „chemische Anziehungskraft, welche nöthig ist, um ein Wasserstoffatom oder überhaupt ein ihm gleichwerthiges, also einwerthiges Elementaratom chemisch zu binden“; er erklärt aber weiterhin, dass unter Valenzen „constante, als unveränderliche Einheiten vorhandene Funktionswerthe nicht verstanden werden dürfen“. Unter einer Gewichtseinheit, einer Wärmeinheit, einer Stromeinheit u. s. w. versteht man immer eine constante Grösse, welche zur Messung gleichartiger Grössen benutzt werden kann und eben deshalb als Einheit bezeichnet wird. Sind die Valenzen Grössen von wechselndem Werth, dann widerspricht es dem in den exakten Wissenschaften üblichen Gebrauch, eine Valenz als Einheit der Energie oder Affinitätseinheit zu bezeichnen.

Wenn Claus ferner sagt, man lege „den Werth, mit dem ein Wasserstoffatom bei der Bildung seiner chemischen Verbindungen funktionirt, für die Bestimmung der chemischen Wirkungswerth der Elementaratomme überhaupt als Einheit zu Grunde“, so bin ich im

<sup>1)</sup> Ich setze die übliche Formel  $\text{O} - \text{C} - \text{S}$  voraus, nach welcher das Sauerstoffatom und das Schwefelatom nicht direkt mit einander verbunden sind.

Zweifel darüber, ob hier von einer richtig bestimmten Einheit die Rede ist, so lange Claus nicht sagt, wie er denn diesen Werth eines Wasserstoffatoms bestimmt.

Nicht klar geworden ist es mir, durch wie viele Valenzen Claus sich zwei zu einer Molekel vereinigte mehrwerthige Atome mit einander verbunden denkt. Claus sagt: „Ich kann mir nicht denken, dass z. B. in dem Molekül  $N_2$  die beiden Stickstoffatome durch „je 3 getrennte Anziehungseinheiten...“ verbunden sind! vielmehr kann ich mir auch für ein sogenanntes mehrwerthiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen, als ein a priori zusammengehöriges, einheitliches Ganze.“

Die Kraft, mit welcher die Stickstoffatome der Molekel  $N_2$  einander anziehen, kann denkbarer Weise gerade so gross sein als diejenige, mit welcher zwei beliebige einwerthige Atome auf einander wirken. Wenn das aber auch nicht der Fall oder wenigstens nicht zu beweisen ist, so betrachtet Claus ja auch die Valenzen nicht als constante Grössen; ich vermute daher, dass Claus annimmt, die beiden Atome der Molekel  $N_2$  oder diejenigen der Molekel  $CO$  seien ebenso durch je eine Valenz mit einander verbunden wie zwei beliebige zu einer Molekel vereinigte einwerthige Atome. Zweifel an der Richtigkeit dieser Vermuthung ergeben sich aber, wenn Claus im weiteren Verlauf des obigen Satzes sagt, die chemische Anziehungskraft eines mehrwerthigen Atoms spalte sich, „wenn das Atom mit andern Atomen in chemische Verbindung tritt, je nach dem Werth der letzteren, in eine verschiedene Anzahl von Theilen.“ — Das Sauerstoffatom ist in der Molekel  $O_2$  mit einem zweiwerthigen, in  $NO$  mit einem dreiwerthigen, in  $CO$  mit einem vierwerthigen Atom verbunden. Ist Claus wirklich der Ansicht, die Anziehungskraft desselben spalte sich in eine verschiedene Anzahl von Theilen je nach dem Werth der mit demselben verbundenen Atome? Ich vermute einen lapsus calami, Claus wollte wohl sagen, „je nach der Anzahl“ der mit demselben verbundenen Atome.

Giebt Claus das zu, so wird er wohl nichts gegen die Folgerung einzuwenden haben, dass zwei direkt mit einander verbundene Atome, welches auch immer ihr Werth ist, gegenseitig je eine Valenz ausgleichen. Dann braucht er aber auch eine Valenz nicht mehr zu definiren als die chemische Anziehungskraft, die nöthig ist, um ein einwerthiges Atom zu binden, sondern kann sie ebenso gut als die Kraft, die nöthig ist, um ein Atom direkt zu binden, bezeichnen. Meines Erachtens kommt das auf den von mir aufgestellten Satz hinaus, dass der Werth eines Atoms eine Zahl ist, welche ausdrückt, wieviel Atome direkt mit demselben verbunden sind. Der Begriff der Valenzen ist aber dann überhaupt überflüssig; die Anzahl der wirkenden

Valenzen ist ja gegeben durch die Anzahl und die Verbindungsweise der Atome. Dass zwischen 2 einander anziehenden Körpern eine von beiden ausgehende Kraft wirkt, ist ein allgemeiner Satz der Physik; einen besonderen Namen für die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte brauchen wir meiner Ansicht nach um so weniger, als unsere theoretischen Darlegungen keineswegs leichter verständlich werden, wenn wir von den Kräften sprechen, wo wir ebenso gut von den Körpern selbst sprechen können.

Königsberg i. Pr., 25. März 1881.

#### 149. Ad. Claus und R. Rohre. Zur Kenntniss des Brucins: Dinitrobrucin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 30. März.)

Leitet man in eine Auflösung von Brucin in absolutem Alkohol einen langsamen Strom von sogenannter salpetriger Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt —, so färbt sich die Lösung goldgelb, wobei sich nach kurzer Zeit schön ausgebildete, durchsichtige Krystalle — vierseitige Prismen — ausscheiden; dieselben sind nichts anderes als salpetersaures Brucin: 1)

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HNO_3 + 2H_2O$ . — Gefunden:  $H_2O = 7.19$  und  $7.23$  pCt. — Berechnet:  $7.30$  pCt.

Die bei  $100^\circ$  C. entwässerte Substanz liess finden:

C = 60.44 pCt.; H = 6.12 pCt.; N = 9.14 pCt.

Für die  $100^\circ$  C. entwässerte Substanz berechnet:

C = 60.39 pCt.; H = 5.90 pCt.; N = 9.19 pCt.

Setzt man nach der Ausscheidung dieses Salzes das Einleiten des Gases unter Erwärmen fort, so lösen sich die Krystalle bald wieder auf, die Lösung nimmt eine intensive, dunkelrothe Farbe an, fängt dabei an sich zu trüben und nach kurzer Zeit hat sich in reichlicher Menge ein schwerer, körniger, prachtvoll blutrother Niederschlag abgeschieden. Nach unseren Untersuchungen unterliegt es keinem Zweifel, dass derselbe nur durch die Einwirkung der, durch Umsetzung der rothen Dämpfe mit Alkohol erzeugten Salpetersäure gebildet wird, denn während beim Kochen von Brucin mit reinem Salpeteräther diese Verbindung nicht erzeugt wird, bildet sie sich ebenso leicht wie bei der oben beschriebenen Reaktion, wenn man in eine kochende alkoholische Brucinlösung vorsichtig

1) Das Salz schmilzt beim Erhitzen bei  $230^\circ$  C. unter vollständiger Zersetzung, indem eine Ausdehnung auf das 15—20fache Volum eintritt.