

bewahren, da man schon vorhandene Oxalsäure früher abtrennen kann. Die Reaktion gilt auch für die Thioparabansäure. An folgenden Parabansäuren ist die Reaktion geprüft und erhalten worden:

- 1) Einfache Parabansäure,
- 2) Monomethylparabansäure,
- 3) Cholestrophan,
- 4) Methylthioparabansäure,
- 5) Dimethylthioparabansäure,
- 6) Oxalylthiosinamin (Allylthioparabansäure)¹⁾,
- 7) Oxalylphenylthiosinamin (Allylphenylthioparabansäure)¹⁾,
- 8) Oxalylphenylallylcarbamid (Phenylallylparabansäure)¹⁾.

271. Victor Meyer: Ueber die Dampfdichten der Halogene.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kurz nachdem ich gefunden hatte, dass die Moleküle der Halogene in der Hitze dissociirt werden, unternahm Hr. Crafts Untersuchungen auf dem gleichen Gebiete, welche zeigten, dass mit der von mir zuvor beobachteten Dichteverringerung von $\frac{1}{3}$ des normalen Werthes die obere Grenze der Dissociation noch nicht erreicht sei, und welche er seither, wie bekannt, mit so schönem Erfolge fortgesetzt hat. Bei dem Stande der Untersuchungen war es zur Erreichung weiterer Fortschritte erforderlich, einen genügend geräumigen Feuer-raum von noch höherer Temperatur, als sie bisher angewandt worden, zu beschaffen. Dies Ziel, welches ich im vorigen Jahre als das zunächst zu erstrebende hinstellte²⁾, ist seither von Hrn. Crafts³⁾ in glücklicher Weise erreicht worden, und es wird diesem Forscher daher möglich sein, die Untersuchungen über Chlor und Brom in ähnlicher Weise zum Abschlusse zu bringen, wie solcher für das Jod bereits in gewissem Sinne erreicht ist. Unter diesen Umständen habe ich meinerseits von der Fortsetzung dieser Arbeiten vorläufig Umgang genommen, welche in den Händen des Hrn Crafts gewiss bald zur Vollendung gelangen werden. Die folgenden Bemerkungen über den Gegenstand mögen mir gestattet sein:

Die Untersuchungen, welche Dr. H. Züblin⁴⁾ im hiesigen Laboratorium angestellt hat, haben gelehrt, dass es weder durch chemische

¹⁾ R. Maly, Derivate des Thiosinamins. Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Band 57, 2. Abtheilung, S. 573.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XIII, 1010.

³⁾ Crafts, Compt. rend. 1881, 2. Januar.

⁴⁾ Züblin, Inauguraldissertation, Zürich 1881; dieselbe soll demnächst in Liebig's Annalen veröffentlicht werden.

Mittel (Reduction), noch auf physikalischem Wege (Diffusion) gelingt, aus den Dämpfen der auf Gelbgluth erhitzten Halogene differente Stoffe abzuscheiden. Ferner habe ich vor einem Jahr gezeigt¹⁾, dass die Dampfdichte des Jods, bei genügend hoher Temperatur genommen, den Werth J_1 erreicht, und Hr. Crafts²⁾ fand neuerdings diesen Werth innerhalb grösserer Temperaturintervalle constant. Aus alledem folgt mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die Dissociation der Halogene in der Glühhitze in einem Zerfallen ihrer Moleküle in je 2 einzelne Atome besteht. Es ist nun bemerkenswerth, dass diese Dissociation, deren Grösse innerhalb weiter Grenzen von der Temperatur abhängig ist, am leichtesten beim Jod und am schwierigsten beim Chlor eintritt; denn bei einer Temperatur, die für das Jod eine Dichteverringernng von 50 pCt. herbeiführt, beträgt die Abnahme der Chlordichte nur circa 16 pCt. (V. Meyer, diese Berichte XIII, p. 1722). Hiernach zeigen die Halogene bei Glühhitze scheinbar das umgekehrte Verhalten, wie in niedrigerer Temperatur, bei welcher ja gerade das Chlormolekül durch die Leichtigkeit ausgezeichnet ist, mit welcher sich Atom von Atom trennt — wie bei den Substitutionerscheinungen etc. —, während das Jod umgekehrt die grösste Neigung verräth, als Molekül J_2 zu bestehen; wie dies die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Jodverbindungen und die zahlreichen Reactionen namentlich organischer Verbindungen, bei denen freies Jod abgeschieden wird, beweisen. Hierin liegt indessen nur scheinbar eine Abnormität. Denn, wenn z. B. Chlorwasserstoff und Chloräthyl höchst beständige Körper sind, Jodwasserstoff, Jodäthyl etc. aber sich mit der grössten Leichtigkeit unter Abscheidung von Jodmolekülen J_2 zersetzen, so kommt dies wohl nicht daher, dass J zu J eine grössere Verwandtschaft hat, als Cl zu Cl, sondern hat vielmehr seinen Grund in der viel stärkeren Verwandtschaft des Chlors zum Kohlenstoff und Wasserstoff. Aus dem über das Verhalten der Halogene in der Hitze Ermittelten kann sonach, wie mir scheint, der Schluss gezogen werden, dass die graduelle Verwandtschaft der Halogere zu ihres gleichen Atomen derselben Reihe folgt, wie die Affinität der Halogene zu anderen Stoffen: das Chlor, das im Allgemeinen von den 3 Halogenen die stärkste Neigung zu anderen Körpern verräth, hat auch gegenüber dem gleichartigen Atom Chlor das grösste Verbindungsbestreben; das Jodatome aber hat zum Jodatome das geringste, gerade wie Jod auch gegenüber Wasserstoff oder Kohlenstoff geringeres Vereinigungsstreben zeigt. Das Brom stellt sich, wie in seinem Gesamtverhalten, so auch in seiner Verwandtschaft zum gleichartigen Atom, in die Mitte.

¹⁾ V. Meyer, l. c.

²⁾ Crafts, l. c.

Bei diesem Anlasse möchte ich noch bemerken, dass ich für Arsen und Phosphor bei Gelbgluth erheblich kleinere Dampfdichten fand, als den Formeln As_4 und P_4 entspricht. Die gefundenen Zahlen liegen zwischen diesen und den Werthen As_2 und P_2 . Versuche bei noch höherer Temperatur würden wahrscheinlich zu letzteren Zahlen führen. — Die Dampfdichte des Chlorberylliums vermochte ich nicht zu bestimmen, da es, obwohl sehr schön sublimierend, beim Verdampfen selbst im Stickgase stets etwas Chlor abgiebt. — Weisses, wasserfreies Eisenchlorür zerfällt beim Sublimiren im Stickgase stets zum geringen Theil in cantharidengrünes Eisenchlorid und einen schwarzen Rückstand (Eisen?). Im trocknen Salzsäuregas sublimirt es aber ganz unzersetzt und ohne Rückstand in weissen Blättchen. Dampfdichtebestimmungen desselben, die ich in diesem Gase ausführte, ergaben Werthe, die in der Mitte zwischen den für Fe_2Cl_4 und $FeCl_2$ berechneten liegen. Das Eisenchlorür scheint also, ähnlich wie nach meinen Versuchen das Zinnchlorür, bei niederer Temperatur die Formel Fe_2Cl_4 zu haben, sich in der Hitze aber allmählich in $FeCl_2$ zu verwandeln.

Zürich, Juni 1881.

272. Victor Meyer und E. J. Constan: Ueber Aethylazauröl-säure (Nitroso-Azoäthan).

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Nitrolsäuren fand der Eine von uns¹⁾ im Jahre 1874, dass die Aethylnitrolsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam zu salpetriger Säure, Ammoniak und Essigsäure reducirt wird, dass aber der Bildung dieser Endprodukte ein Zwischenstadium vorhergeht, in welchem eine schön krystallisirende Säure entsteht, die in Wasser schwer löslich ist und aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren in goldgelben Nadeln gefällt wird. Dieselbe wurde aus Mangel an Material nicht untersucht. Bald darauf begegnete ter Meer²⁾ im hiesigen Laboratorium der gleichen Substanz, als er Dinitroäthan mit Natriumamalgam reducirte, allein auch er konnte dieselbe, da die Ausbeute zu gering war, nicht studiren.

Die auffallende Aehnlichkeit, welche dieser einfach constituirte Fettkörper mit den aromatischen Azofarbstoffen zeigt, hat uns veranlasst, die Untersuchung desselben von Neuem aufzunehmen; denn da es bisher trotz aller Mühe nicht gelungen ist, Azoverbindungen

¹⁾ V. Meyer, Liebig's Annalen 175, 111.

²⁾ ter Meer, Liebig's Annalen 181, 14.