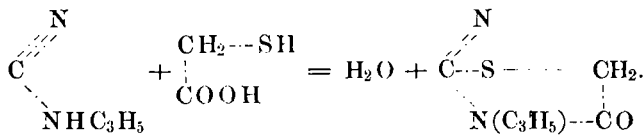


Um das Allylsulphydantoïn nach der anderen Methode zu erzeugen, musste man Thioglycolsäure auf Allylcyanamid einwirken lassen. Zu diesem Zwecke wurde eine wässrige Lösung von Thiosinamin so lange mit wohl ausgewaschenem, aufgeschlemmten Quecksilberoxyd versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen, auf einem Stückchen Filtrirpapier mit ammoniakalischer Silberlösung betupft, keinen schwarzen Fleck von Schwefelsilber mehr bildet. Das nun Allylcyanamid enthaltende Filtrat wurde mit Thioglycolsäure versetzt, nach mehrtägigem Stehen einige Zeit gekocht, dann im Wasserbade eingedampft, der rückständige Syrup mit verdünnter Salzsäure versetzt und von Neuem verdunstet. Von dem zurückbleibenden Krystallbrei wurde die Mutterlauge durch etwas Alkohol entfernt und derselbe hierauf aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen, weissen Nadeln stimmten im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen ganz mit dem nach der früheren Methode erhaltenen Allylsulphydantoïnchlorhydrat überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$
Cl	18.67	18.44 pCt.

Es verläuft also auch zwischen dem Allylcyanamid und der Thioglycolsäure der Process in der erwarteten Weise:



Ich habe auch die Einwirkung einer anderen Thiosäure, der Schwefelmilchsäure, auf Cyanamid versucht, aber trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen zu keinem fassbaren Produkte kommen können, was wohl zum Theil in der leichten Zersetzbarkeit dieser Säure, für welche ich die von Claësson¹⁾ hervorgehobene, der Thioglycolsäure gemeinschaftliche Eisenreaction bestätigen kann, begründet sein mag.

69. Julius Thomsen: Benzol, Dipropargyl und Acetylen. Constitution des Benzol.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Herr Professor Louis Henry ist so freundlich gewesen, mir für eine thermochemische Untersuchung eine Probe reines Dipropargyl zu überlassen, und ich wurde dadurch in den Stand gesetzt, die Verbrennungswärme dieses höchst interessanten Körpers zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 411.

Ueber die zur Untersuchung benutzte Methode, sowie über alle Einzelheiten der Versuche werde ich im vierten Bande meiner unter der Presse sich befindenden »Thermochemischen Untersuchungen« genaue Rechenschaft ablegen; hier werde ich nur die erreichten Resultate mittheilen, indem ich noch hervorhebe, dass ich in den etwa 2 Jahren, welche seit meiner vorläufigen Publication der Verbrennungswärme verschiedener Kohlenwasserstoffe verlaufen sind, die Untersuchungsmethode beträchtlich ausgebildet und ihr eine grosse Schärfe verliehen habe.

Gleichzeitig hatte ich die Untersuchung über das Benzol wieder aufgenommen, um möglichen Irrthümern zu entgehen; denn meine älteren Untersuchungen über diesen Körper waren mit durch Krystallisation gereinigtem Benzol angestellt und es wäre ja möglich, dass der also erhaltene Körper nicht völlig frei von fremden Körpern gewesen ist. Ich stellte deshalb Benzoësäure aus natürlicher Hippursäure dar, reinigte dieselbe, sowie auch das aus derselben dargestellte Kalksalz durch wiederholte Krystallisation, und zersetzte alsdann dieses durch Erhitzen mit Natronkalk. Das erhaltene Produkt wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, über festes Kalihydrat destillirt und rektificirt. Das Produkt siedete völlig constant bei $80,3^{\circ}$ (uncorrigirt).

Ferner habe ich meine vor 10 Jahren durchgeführte Untersuchung über Acetylen (Pogg. Annalen 1872, Bd. 148. § 387) wiederholt und zwar die Verbrennung desselben nach einer neuen Methode und mit anderen Apparaten gemessen als vorher. Die Beschreibung der Methode und der experimentellen Daten werden später im genannten Werke erscheinen. Das Acetylen war, wie vorher, aus der Kupferverbindung dargestellt. Die Resultate dieser Messungen sind nun die folgenden.

Meine älteren Versuche über Acetylen gaben eine Verbrennungswärme von 310570° pro Molekül; meine neueren Messungen haben den Werth 310340° gegeben. Die Verbrennungswärme war demnach genau gemessen; der mittlere Werth ist bei etwa 19° C.

$$\text{für } C_2 H_2 = (C_2 H_2, O_5) = 310450^{\circ}.$$

Die Verbrennungswärme des aus Hippursäure dargestellten reinen Benzols ist für dasselbe im dampfförmigen Zustande bei etwa 19°

$$\text{für } C_6 H_6 = (C_6 H_6, O_{15}) = 787950^{\circ}.$$

Dieser Werth weicht um etwa 2 pCt. von dem vorher von mir für das nur durch Krystallisation gereinigte Benzol gefundenen Resultate (805800°) ab; etwa 1 pCt. der Abweichung entspringt aber aus einem in den Berechnungen der älteren Versuche eingeschlichenen Schreibfehler; der Rest der Abweichung ist aber nur dadurch zu erklären, dass die vorher untersuchte Probe nicht reines Benzol gewesen

ist und Körper enthalten hat, die nicht durch Krystallisation abgetrennt werden können. In den neueren Versuchen mit reinem Benzol wurden im Ganzen 11.842 g Kohlensäure gebildet, und die grösste Abweichung zwischen den Specialwerthen der angestellten 5 Versuche beträgt nur $\frac{1}{3}$ pCt.

Das Dipropargyl war nach den Angaben des Herrn Professor Henry durch wiederholte Rektification von 49 g des Körpers erhalten und zur thermochemischen Untersuchung hatte er mir 13 g des zwischen 83° und 86° übergegangenen Destillats überlassen; bekanntlich steigt der Siedepunkt des Dipropargyls stets während der Destillation wegen der Polymerisirung des Körpers. Mit diesem Produkt wurden 4 Verbrennungsversuche durchgeführt, in welchem im Ganzen 7.924 g Kohlensäure gebildet wurden. Das Resultat ist für gasförmiges Dipropargyl bei 19° C.

$$\text{für } C_6 H_6 = (C_6 H_6, O_{15}) = 883\,230^{\circ},$$

und die grösste Abweichung zwischen den einzelnen Werthen beträgt nur $\frac{1}{2}$ pCt.

Die erhaltenen 3 Werthe bieten ein grosses theoretisches Interesse dar, wie ich es mit wenigen Worten andeuten werde. Der Unterschied der Verbrennungswärme des Dipropargyls und des Benzols beträgt:

Dipropargyl	883 230 ^c
Benzol	787 950 ^c
Unterschied	95 280 ^c

Da die beiden Körper isomer sind, kann dieser Unterschied in der Verbrennungswärme nur aus der verschiedenen Constitution derselben entspringen. Da nun Dipropargyl 3 einfache und 2 dreifache Bindungen enthält, Benzol dagegen meinen Untersuchungen zufolge 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome, entsteht die besprochene Differenz der Verbrennungswärme aus dem Einflusse dieser ungleichen Bindungsart der Atome, und demnach ist, wenn v_1 und v_3 die Wärmetönung der einfachen und der dreifachen Bindung bezeichnet,

$$6v_1 - 2v_3 = 95\,280^{\circ}$$

oder einfacher

$$3v_1 - v_3 = 47\,640^{\circ}.$$

Ferner ist Benzol mit Acetylen polymer; ein Molekül Benzol und drei Moleküle Acetylen enthalten gleichviel Kohlenstoff und Wasserstoff, und der Unterschied in der Verbrennungswärme wird demnach, abgesehen von dem geringen Einfluss der ungleich grossen Volumina, nur von der verschiedenen Bindung der Kohlenstoffatome abhängig sein. Derselbe wird

3 Moleküle Acetylen	931 350 ^c
1 Molekül Benzol	787 950 ^c
Unterschied	143 400 ^c

Dieser Unterschied in der Verbrennungswärme entspricht dem ungleich grossen Einflusse der 9 einfachen Bindungen des Benzols und der 3 dreifachen der drei Moleküle Acetylen. Man hat dann

$$9v_1 - 3v_3 = 143\,400^{\circ}$$

oder einfacher

$$3v_1 - v_3 = 47\,800^{\circ}.$$

Oben fanden wir durch Vergleichung der Verbrennungswärme des Benzols und des Dipropargyls die Differenz:

$$3v_1 - v_3 = 47\,640^{\circ},$$

welcher Werth mit dem aus einer Vergleichung der Verbrennungswärme des Benzols und des Acetylens abgeleiteten $47\,810^{\circ}$ völlig übereinstimmt.

Diese Uebereinstimmung ist ein ferneres und sehr stark wiegendes Argument für die Annahme, dass die Kohlenstoffatome des Benzols durch neun einfache Bindungen verknüpft sind und nicht, wie es die übliche Hypothese fordert, durch drei einfache und drei doppelte.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Februar 1882.

70. R. Fresenius: Berichtigung.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Aus dem Referate des Herrn Dr. Gabriel im 2. Hefte des 15. Jahrganges dieser Berichte S. 260, betreffend eine Mittheilung von Kupfferschläger »über Bereitung und Verwendung der Molybdänlösung«, welche im *Bullet. soc. chim.* 36, 544—648 erschienen ist, lese ich nicht ohne Erstaunen folgenden Satz, welcher sich auf die Ausfällung der Phosphorsäure als phosphorsaures Molybdänsäureammon bezieht:

»Organische Materien dürfen nicht zugegen sein, so auch nicht Weinsäure, welche Fresenius empfahl.«

Diese Angabe — soweit sie die Empfehlung eines Weinsäurezusatzes durch mich betrifft — beruht auf einem kaum begreiflichen Missverständniss, welches ich nicht aufkommen lassen darf. In meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. Bd. I, S. 404, steht genau das Gegentheil, es heisst dort wörtlich:

»β. Indirekte (Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia) nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Molybdänsäureammon, nach Sonnenschein, anwendbar in allen