

kommt man aber nicht zu diesem Ziel. Die Wirkung dieser Säure kann ja nicht wohl auf einer Entziehung der Elemente des Wassers beruhen, dürfte vielmehr durch die Bildung gewisser Zwischenproducte ($As_2O_3S_2$?) ihre Erklärung finden.

Worms, den 10. Juni 1886.

352. Th. Salzer: Ueber Ferrocyanammoniumcalcium.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die neutralen Lösungen der Ammonium- wie Calciumsalze werden bekanntlich durch Ferrocyankalium nicht gefällt, da sowohl Ferrocyanammonium wie Ferrocyancalcium löslich ist. Bei einer Untersuchung von Chlorammonium machte ich jedoch die Beobachtung, dass die concentrirte Lösung dieses Salzes durch Ferrocyankalium getrübt resp. krystallinisch gefällt wird, wenn es, wie häufig der Fall, durch Chlorcalcium verunreinigt ist. Je concentrirter die Chlorammoniumlösung, desto geringer kann die Calciummenge sein, welche auf diese Art nachweisbar ist. Der Niederschlag enthält ausser Cyan und Eisen noch Calcium und Ammonium, dürfte also wohl $Fe(NH_4)_2CaCy_6$ sein, wenn er constante Zusammensetzung hat.

Magnesium-, nicht aber Baryumsalze, verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich den Calciumsalzen.

Worms, den 10. Juni 1886.

353. Martin Lange: Neue Synthese gemischter Azofarbstoffe aus aromatischen Diaminen.

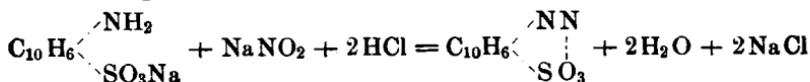
(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat O. Wallach ¹⁾ eine Methode zur Darstellung gemischter Azokörper aus aromatischen Diaminen gegeben. Derselbe ging dabei von der Monoacetylverbindung des Toluylenmetadiamins aus, diazotirte dieselbe, combinirte dann mit Phenol, entfernte durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe, diazotirte abermals und combinirte mit einem weiteren Molekül eines Phenols.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2825.

Diese Methode von allgemeiner Anwendbarkeit ist von Nietzki¹⁾ zur Darstellung solcher gemischter Verbindungen aus dem Acetparaphenylendiamin benutzt worden. Man kann mittelst derselben Disazoverbindungen erhalten, welche zwei verschiedene Phenolreste oder einen Phenolrest und einen Rest eines Amins als Endglieder enthalten. Es gelingt jedoch nicht, auf diese Weise Diazoverbindungen herzustellen, welche die Reste zweier verschiedener aromatischer Amine als Endglieder enthalten. Ferner werden aber auch Amidoazoverbindungen bei längerem Erhitzen mit Salzsäure in andere Verbindungen übergeführt, und man erhält daher beim Zersetzen der Acetylverbindungen derselben mit Säuren nur wenig der gewünschten freien Amidoazoverbindung²⁾.

Beim Studium der aus dem Tetrazodiphenyl entstehenden Azofarbstoffe beobachtete der Verfasser bereits vor einigen Monaten bei Anwendung von Sulfo- oder Carbonsäuren der aromatischen Amine oder Phenole zur Combination stets das Auftreten unlöslicher intermediärer Verbindungen, welche sich scheinbar ohne Weiteres bei längerem Stehen in die entsprechenden Farbstoffe umlagerten. Wurden die Bedingungen jedoch so gewählt, dass 1 Molekül der Tetrazoverbindung mit nur 1 Molekül der betreffenden Carbon- oder Sulfo-säure bei Gegenwart von kohlenurem Natron in Reaction trat, so zeigte es sich, dass alsdann keine Spur eines Farbstoffes gebildet wurde, sondern dass die neue Verbindung beständig war. Die Bildungsweise dieser Verbindung lässt sich sehr gut quantitativ verfolgen. Man stellt zu diesem Zweck eine verdünnte Nitritlösung von beliebigem Gehalte her und titrirt eine abgemessene Menge davon, welche zuvor so weit verdünnt wurde, dass bei starkem Ansäuern salpetrige Säure nicht entweichen konnte, beispielsweise mit einer Lösung von Natriumnaphtionat, bis ein Tropfen der Lösung Jodcadmiumstärkepapier nicht mehr bläut. — Diese Titrimethode liefert ausserordentlich genau übereinstimmende Resultate, so dass sich dieselbe mit Rücksicht auf die Leichtigkeit, mit welcher man Natriumnaphtionat vollkommen rein erhalten kann, überhaupt zur Bestimmung von salpetriger Säure eignen dürfte. — Man kennt alsdann die Flüssigkeitsmengen der beiden Lösungen, welche je einem Molekül entsprechende Gewichtsmengen von naphtionsaurem Natron und Nitrit enthalten, da diese beiden Körper sich bei Gegenwart von Säuren nach der Gleichung



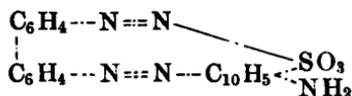
umsetzen. Bringt man nun in eine bestimmte Menge stark angesäuertes Nitritlösung einen Ueberschuss von Benzidinsulfat, lässt bis zum Ver-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 343.

²⁾ Wallach und Kölliker, diese Berichte XVII, 395.

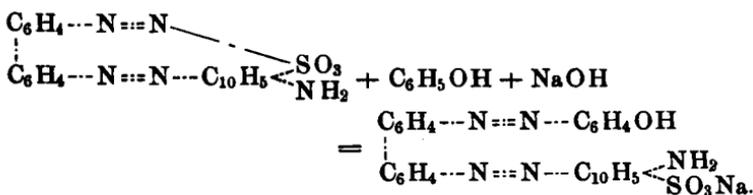
brauche der salpetrigen Säure stehen, filtrirt und giebt zu der Lösung des Tetrazodiphenyls, nachdem man vorher mit Soda versetzt hat, alsdann die Hälfte der der angewendeten Nitritlösung entsprechenden Menge Naphtionatlösung, so beginnt sofort die Abscheidung der unlöslichen Verbindung. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass der Ausläufer der Flüssigkeit auf Filtrirpapier mit einer alkalischen Lösung von α -Naphtol keine Violettbildung mehr zeigt. Ein Zeichen, dass alles Tetrazodiphenyl verschwunden ist.

Die experimentelle Ausführung dieser Untersuchung gab bei vielfacher Wiederholung stets dasselbe Resultat, auch konnte bei Anwendung eines Ueberschusses von Naphtionat und sofort erfolgender Filtration die nicht verbrauchte Naphtionsäure stets mit Nitritlösung zurücktitrirt werden. Somit ist es erwiesen, dass diese Verbindung durch Einwirkung von 1 Molekül Tetrazodiphenyl auf 1 Molekül Naphtionsäure entsteht. — Diese neu erkannte Verbindung, welche sich als das Anhydrid einer Diazoazosulfosäure charakterisirt und der die Formel



zukommt, ist in Wasser nahezu unlöslich, wird auch von Ammoniak und Alkalicarbonaten nicht gelöst. Dieselbe verändert sich im feuchten Zustande bei Lichtabschluss nur sehr langsam. Beim Kochen mit Wasser geht sie unter Austritt der Diazogruppe in die entsprechende Hydroxylverbindung über, beim Kochen mit Alkohol wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Beide so entstehenden Körper sind ihrer Natur nach Farbstoffe, welche sich durch die Nüance deutlich unterscheiden. Vollkommen ausgewaschen verbrennt die Diazoverbindung ohne Rückstand.

Trägt man diese Diazoverbindung in eine alkalische Lösung eines Phenols, Amins oder einer Phenol- bzw. Aminsulfosäure ein, so bildet sich ein Disazofarbstoff fast momentan, indem die Diazogruppe in den Kern des Phenols oder Amins eingreift. Waren in der Lösung des Amins oder Phenols anstatt freien Alkalis Alkalicarbonate enthalten, so findet bei der Farbstoffbildung lebhaft Kohlensäureentwicklung statt, indem die Anhydridbindung gelöst wird und der gebildete Körper, der die Eigenschaften einer starken Säure hat, die Kohlensäure austreibt:



Eine Anzahl dieser Farbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben, sind von grossem technischen Werte und stellt dieselben die Firma Ewer & Pick in Berlin bereits seit längerer Zeit fabrikatorisch her und hat die entsprechenden Patente angemeldet.

Ganz analog der Naphtionsäure verhalten sich die Carbonsäuren und Sulfosäuren der Phenole dem Tetrazodiphenyl gegenüber. Auch bei diesen tritt die Bildung eines solchen Diazoazosulfosäureanhydrides ein, welches befähigt ist, mit einem weiteren Molekül eines Phenols oder Amins Disazofarbstoffe zu bilden.

Gleichwie aus dem Tetrazodiphenyl können aus allen aromatischen Tetrazoverbindungen, in welchen die beiden Diazogruppen in der Parastellung zu einander, resp. zur Bindestelle der beiden Benzolkerne stehen, derartige Diazoazoanhydrosulfosäuren gebildet werden.

Ich behalte mir vor, später noch ausführlicher über diesen Gegenstand zu berichten.

Grünau, den 10. Juni 1886.

354. F. Urech: Zur Grundformel der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Ergänzung einer Berichtigung.¹⁾

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

M. Berthelot's Ableitung der Formel für den zeitlichen Verlauf partieller Umsetzung von reactionsäquivalenter Mischung zweier Ingredientien (z. B. zur Esterbildung)²⁾ ist nicht allein im mathematischen Ansatz und seiner weiteren Entwicklung anders als diejenige in den später erschienenen Abhandlungen von Guldberg und Waage und van't Hoff, sondern auch in seinem Schlussergebniss. Berthelot führt den Grenzwert der Umsetzung gleich Anfangs in die nur für Esterbildung nicht auch für den entgegengesetzten Vorgang aufgestellte Differentialgleichung ein, während letztere Forscher die Partialität der Reaction durch die Differenz der Differentialgleichungen der zwei in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reactionen ausdrücken.

In conformer Bezeichnungswaise (u = restirendes Ingrediens, u_0 = anfängliches Ingrediens, G = Grenzwert, K, k', K = Geschwindig-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 346.

²⁾ Ann. d. Chim. et d. Phys. (3) T. LXVI, p. 111.