

Das Pikrat bildet rothbraune, grünlich schimmernde Nadeln, welche schon beim Kochen mit Wasser und viel Alkohol in ihre Bestandtheile zerfallen. Bei 215° sintert es zusammen, zersetzt sich jedoch sofort unter Gasentwicklung.

Einwirkung von Chlorjod auf *ps*-Cumidin.

Im *ps*-Cuminidin sind, ähnlich wie beim *as-m*-Xylidin eine *o*-Stellung und die *p*-Stellung zur Amidogruppe besetzt. Man hätte erwarten können, dass hier bei Einwirkung von Chlorjod ebenfalls eine Condensation stattfindet, was jedoch nicht der Fall war. Es wurde in allen Fällen nur ein Monojod-*ps*-cuminidin gebildet. Die Ausbeute an diesem war sehr gering, während die Harzbildung, hauptsächlich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Chlorjod auf 1 Mol. der Base, eine sehr grosse war.

Das *o*-Jod-*ps*-Cuminidin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{J} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$) bildete seidenglänzende lange Nadeln vom Schmp. 93°, in ihrem Verhalten dem Jodxylinidin vollständig gleich.

Die Einwirkung von Chlorjod auf Anilin und Toluidin ergab ebenfalls kein Condensationsproduct.

Weitere Versuche müssen zeigen, in welchen Fällen diese neue Methode zur Darstellung von substituirten Diphenylen verwendet werden kann.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

549. Victor Meyer und Wilhelm Raum: Ueber die andauernde Einwirkung schwacher Erhitzung auf Knallgas.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Knallgas wird, wie Jedermann weiss, in der Hitze zu Wasser, während es in der Kälte unverändert bleibt. Während aber über den Zustand desselben in hoher Temperatur kein Zweifel besteht, herrschen über das Verhalten desselben bei gewöhnlicher Temperatur zweierlei Meinungen: das Gros der Chemiker ist der Ansicht, dass keine Reaction in demselben stattfindet; die Mehrzahl der Vertreter der physikalischen Chemie aber ist überzeugt, dass eine Wasserbildung wohl eintritt, dass aber die Geschwindigkeit der Reaction eine so geringe ist, dass sie unmerklich bleibt. In der That sprechen für diese Annahme Gründe, unter welchen ich namentlich denjenigen erwähnen will, dass die Reaction bekanntlich durch Katalyse, bei Zusatz von Platinmoor, sofort wahrnehmbar wird und eine beträchtliche Geschwindigkeit erlangt. Es ist aber wahrscheinlich, dass

katalytisch wirkende Körper niemals eine nicht vorhandene Reaction einleiten, sondern nur die Geschwindigkeit derselben beträchtlich steigern. Dass die Reaction in der Kälte thatsächlich nicht wahrnehmbar ist, darf keine Verwunderung erregen, denn alle Erfahrungen auf diesem Gebiete lehren, dass die Geschwindigkeit chemischer Reactionen mit sinkender Temperatur ausserordentlich rasch abnimmt, und theoretische Betrachtungen ergeben dasselbe¹⁾. Darnach ist es wahrscheinlich, dass die Reaction beim Herabsteigen von 500° — bei welcher Temperatur dieselbe ziemlich rasch verläuft — bis auf Zimmertemperatur eine enorme Verzögerung erleidet, so dass nachweisbare Mengen Wasser erst nach Jahrhunderten oder Jahrtausenden auftreten können.

Nernst hat kürzlich²⁾ hervorgehoben, dass es nicht gleichgültig ist, ob wir eine Reaction als gar nicht vorhanden, oder als unmessbar langsam verlaufend bezeichnen. Zumal für die vorliegende Frage ist es, mit Rücksicht auf die Vorgänge in der Grove'schen Gaskette, von Interesse, nachzuweisen, dass auch bei niederer Temperatur zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, wenn auch äusserst langsam verlaufend, Reaction stattfindet.

Ein exacter Beweis hierfür wäre zu erbringen, wenn man Knallgas sehr lange aufbewahrte und das Eintreten einer Contraction constatirte. Dass dies Ergebniss in zwei Jahren nicht eintritt, ist früher von mir ermittelt, und nach einer Angabe Berthelot's (die ich freilich in der Literatur nicht habe auffinden können) soll auch bei vieljähriger Beobachtung das gleiche Resultat erhalten worden sein. Das ist natürlich nicht anders zu erwarten.

Da uns zur Ausdehnung des Versuches auf die, nach dem oben Gesagten thatsächlich erforderliche Versuchsdauer leider die Zeit fehlt, so mussten wir uns mit einem Annäherungsversuche begnügen, welchem folgende Ueberlegung zu Grunde lag: Wir ermittelten zunächst diejenige Temperatur, bei welcher, nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise, Knallgas eben nicht mehr reagirt, d. h. bei mehrtägiger Beobachtung keine Veränderung zeigt. Diese Temperatur fanden wir bei 300°; bei 10tägigem ununterbrochenen Erhitzen von Knallgasproben auf diese Temperatur konnten wir nämlich keine Wasserbildung constatiren. Nun wurde Knallgas dieser Temperatur während einer sehr viel längeren Zeit (65 Tage und Nächte ununterbrochen) ausgesetzt. Von der Meinung ausgehend, dass bei Temperaturen, die anscheinend zu keiner Reaction führen, dennoch bei ausserordentlich langer Erhitzung Reaction nachweisbar sein werde, erwarteten wir, dass sich nun Wasserbildung zeigen werde. Dies ist nun in der That der Fall.

¹⁾ Nernst, Theoret. Chem. 526 ff.

²⁾ Lübecker Naturforscherversammlung 1895.

Wenn nun bei 300° — welche Temperatur bei gewöhnlicher Beobachtungsweise keine Wasserbildung erkennen lässt — dennoch bei sehr langdauernder Erhitzung Reaction nachzuweisen möglich ist, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass auch in noch niederen Temperaturen, welche bisher überhaupt eine Reaction nicht haben erkennen lassen, bei sehr viel längerer Erhitzungsdauer Wasserbildung nachweisbar sein würde.

Die Ausführung dieser Versuche bietet mancherlei technische Schwierigkeiten und gestaltete sich nicht so einfach, als wir zunächst erwartet hatten. Im Folgenden soll kurz über dieselben berichtet werden. Die Untersuchung geschah stets nach der von Victor Meyer, Krause und Askenasy¹⁾ beschriebenen Methode durch Erhitzung der Knallgasproben in zugeschmolzenen Gefässen mit capillaren Stielen von $\frac{1}{3}$ mm lichter Weite. Das Knallgas war elektrolytisch dargestellt, von Ozon befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Die übliche Vorsicht der Anwendung von Controlkugeln, die unter gleichen Bedingungen zugeschmolzen und unverändert aufbewahrt wurden, um beim Oeffnen der Kugeln von Temperatur und Barometerverhältnissen unabhängig zu sein, wurde auch hier angewandt, wie denn überhaupt betreffs aller Einzelheiten auf die citirten Abhandlungen verwiesen werden kann. Dass irgend gleichförmige Resultate nicht zu erwarten waren, ist ebenfalls aus jenen Abhandlungen zu entnehmen, in welchen nachgewiesen ist, dass, infolge des ungeheuren katalytischen Einflusses der Gefässwände, zwei unter den gleichen Bedingungen erhitzte Gasproben bei gleicher Versuchsdauer sehr weit abweichende Ergebnisse liefern.

In den früheren Arbeiten war nachgewiesen, dass die Wasserbildung bei 518° (P_2S_5 Dampf) sehr reichlich stattfindet, langsam im Schwefeldampfe (448°) und kaum merklich im Quecksilberdampf (350°). Unsere Versuche ergaben bezüglich des letzteren, dass bei sehr langer Erhitzung nicht unerhebliche Mengen Wasser gebildet werden.

So erhielten wir:

in	50	Stunden :	1.6	pCt
»	60	»	»	1—1.6 pCt.
»	120	»	»	1.9; 16.4; 0.5; 0.7; 1.2 pCt.

Die für unseren Zweck besonders wichtige Erhitzung auf 300° nahmen wir zunächst in Diphenylamindampf vor (Sdp. 305°). Bei 10tägiger Erhitzung einer Anzahl von Proben erhielten wir keine nachweisbaren Wassermengen. Für eine viel längere Erhitzung schien die Anwendung von Diphenylamin weniger bequem, da dasselbe nach einiger Zeit verharzt und auch schon bei dem oben erwähnten, relativ kurz dauernden Versuche mehrfach erneuert werden

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 85: 269, 49.

musste. Für die langdauernde Erhitzung wurde daher ein Metallbad und eine Heizung mit einem geeigneten Regulator benutzt, welcher von Hrn. W. Raum in seiner Dissertation¹⁾ genau beschrieben worden ist. Bei dem 65tägigen Erhitzen stieg die Temperatur niemals mehr als 4—5° C. über 300° C.

Von den angewandten 6 Kugeln überlebten nur drei die ihnen zugemuthete andauernde Erhitzung, während die übrigen sprangen. In den ersteren war Wasserbildung eingetreten, welche betrug:

9.5 pCt., 0.4 pCt., 1.3 pCt.

Noch sei erwähnt, dass wir auch einen Versuch bei noch niedriger Temperatur anstellten, indem wir Knallgaskugeln während 218 Tagen und Nächten ununterbrochen im kochenden Wasserbade erhitzten. Hier war indessen, wie zu erwarten, keine nachweisbare Reaction eingetreten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

550. G. Staats: Ueber den gelben Blattfarbstoff der Herbstfärbung.

(Eingegangen am 30. October.)

Es schien mir von Interesse zu sein, festzustellen, ob bei der Herbstfärbung der Blätter das Chlorophyll in seine, zuerst von Fremy und Hoppe-Seyler²⁾ gefundenen, und später von E. Schunck³⁾ näher beschriebenen Componenten: Phylloxanthin und Phyllocyanin gespalten wird, so zwar, dass letzteres zerstört wird und das Phylloxanthin die Gelbfärbung der Blätter bewirkt.

Durch Digeriren der durch Herbstfärbung völlig gelben Blätter der Sommerlinde mit siedendem Alkohol erhält man eine intensiv gelbe Lösung. Um diese Lösung mit der des Phylloxanthins zu vergleichen, zerlegte ich nach der Methode von E. Schunck⁴⁾ durch Einleiten von Salzsäuredämpfen das Linden- sowie Pseud-Akazienchlorophyll in Phylloxanthin und Phyllocyanin. Hierbei erhielt ich aus Akazienchlorophyll ungleich mehr Phyllocyanin als aus Lindenchlorophyll. Das Linden- und Pseud-Akazienphylloxanthin zeigen die rothe Fluorescenz des Chlorophylls, während diese Erscheinung an der alkoholischen Lösung der durch Herbstfärbung gelben Linden-

¹⁾ Heidelberg 1895; vergl. auch Bodenstein, Dissert., Heidelberg 1894.

²⁾ Diese Berichte 12, 1555.

³⁾ Diese Berichte 18, Ref. 567.

⁴⁾ Diese Berichte 18, Ref. 567.