

Liebknecht, Otto, Kantstr. 160, Charlottenburg  
 Koppel, J. van, Chausseestr. 98a, Quergeb. III. Berlin N.  
 Lienau, Hermann, Albrechtstr. 22, Berlin NW.  
 Wolf, Ernst, Auguststr. 5 pt., Berlin N.

(durch  
 C. Friedheim  
 und A. Rosenheim).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. Bd. III, Lfrg. 10—12. Hamburg, Leipzig 1897.  
 743. Häussermann, C. Industrielle Feuerungsanlagen. 2. Hälfte. Stuttgart 1897.  
 799. Miller, Edmund H., Notes on assaging. New York 1897.  
 852. Chemical Society of London, Jubilee of the — . London 1896.  
 853. Finn, E., Précis d'analyse chimique. I: Analyse qualitative. Paris 1896.  
 853. — II. Analyse quantitative. Paris 1896.  
 855. Arth, G., Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles, des minerais de fer, des fontes, des aciers et des fers. Paris 1897.  
 856. Haller, A., et P. Th. Muller, Traité élémentaire de chimie. Chimie organique. Paris 1896.  
 857. — —, Traité élémentaire de chimie. Chimie minérale. Paris 1896.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

61. **A. Hantzsch: Zur Kenntniss normaler Diazoverbindungen.**  
 (Eingegangen am 5. Februar.)

Normale und Isodiazoverbindungen sollen sich nach den Angaben des Hrn. Bamberger<sup>1)</sup> hinsichtlich ihrer Reducirbarkeit in sehr bemerkenswerther Weise unterscheiden. Es soll nämlich »normales Diazobenzolkalium, durch Natriumamalgam — abgesehen von etwas Harzbildung — kaum angegriffen werden und sich nicht — wenigstens nicht in irgendwie erheblicher Weise in Phenylhydrazin verwandeln während diese Base mit grösster Leichtigkeit aus dem Isodiazobenzol-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 446.

kalium erhalten werden kann« (l. c. S. 449). Die zugehörigen Versuche werden S. 473 genauer beschrieben. Ferner sei, zufolge des unter weitgehender Mitwirkung des Hrn. Bamberger entstandenen Artikels von Blomstrand<sup>1)</sup> derselbe »frappante Unterschied auch zwischen den isomeren *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazotaten vorhanden, und damit »die Allgemeingiltigkeit des bei beiden Formen so wesentlich verschiedenen Verhaltens ausser jeden Zweifel gestellt.« Dieser Reaction wird eine ausserordentliche Bedeutung zugesprochen; in ihr sei ein »zwingender Grund und ein besonderer Beweis für den Ammoniumbau der labilen Diazotate« zu erblicken, zumal sich »mit den Stereoformeln von Hantzsch, bei ausschliesslicher Azobindung, das verschiedene Verhalten in keiner Weise vereinigen lässt.«

Namentlich dieser letzte Schluss, dessen Tragkraft ich nicht hätte unterschätzen können, hat mich zur Nachprüfung seiner experimentellen Grundlage veranlasst. Hierbei bin ich freilich zu dem überraschenden Ergebniss gelangt: Im Gegensatz zu den ebenso bestimmt ausgesprochenen, wie völlig unrichtigen Angaben des Hrn. Bamberger lassen sich normale Diazotate unter gleichen Bedingungen in ganz erheblichem Maasse, anscheinend sogar ebenso leicht wie Isodiazotate, zu Hydrazinen reduciren, und zwar sowohl durch Natriumamalgam als auch durch Zinkstaub.

Die betreffenden Versuche sind so einfach auszuführen, dass sich Jedermann mit Leichtigkeit von ihrer Richtigkeit überzeugen kann.

**Reduction von normalem Diazobenzolkalium.** Die durch Eintragen von reinem, neutralen Diazoniumchlorid in überschüssiges concentrirtes Alkali bei 0° erhaltene Lösung von normalem Diazotat, welche bei verschiedenen Versuchen absichtlich verschiedene Mengen freien Alkalis enthielt, zeigt in allen Fällen beim Eintragen etwa vierprocentigen Natriumamalgams bei 0° den sofortigen Eintritt der Reduction durch den augenblicklich auftretenden Geruch des Phenylhydrazins an. Während ferner von Hrn. Bamberger »Phenylhydrazin nicht isolirt werden konnte« (diese Berichte 29, 473), ist thatsächlich die Base mit allen charakteristischen Reactionen sofort nachzuweisen, ja bei Anwendung kleiner Proben in solcher Reinheit entstanden, dass sie beim freiwilligen Verdunsten des Aetherextractes krystallinisch zurückbleibt.

Zur Reduction von normalem *p*-Bromdiazobenzolkalium, welche angeblich ebenfalls nicht möglich sein soll (Journ. prakt. Chem. 54, 327) wurden Lösungen des Diazotats aus reinem Bromdiazoniumchlorid sowohl in Anlehnung an die Vorschrift des

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 54, 327.

Hrn. Bamberger<sup>1)</sup> als auch nach einer mir von Schraube freundlichst mitgetheilten Angabe (Eintragen 20 bis 25-procentiger Diazoniumsalzlösung in die 40 fache Gewichtsmenge 50 procentiger Kalilauge) bereitet. Nach dem ersteren Verfahren enthält also die Lösung viel weniger Alkali, als nach dem letzteren. Ein principieller Unterschied war jedoch nicht zu constatiren. Die Reduction verlief genau wie oben angegeben, auch bei noch grösserer Verdünnung mit Wasser. Das *p*-Bromphenylhydrazin schied sich bei Anwendung kleiner Mengen und bei sorgfältigem Operiren sogar in der Flüssigkeit in fester Form ab; bei grösseren Quantitäten tritt allerdings geringe Harzbildung ein, indess, wie es scheint, mehr durch Zersetzung des nicht reinen Hydrazins während seiner Isolirung und Reinigung. Immerhin wurde aus 1 g Diazoverbindung ohne besondere Cautelen reichlich 0.3 g Bromhydrazin gewonnen, welches als Chlorhydrat aus der ätherischen Lösung isolirt und gewogen wurde, während die Mutterlaugen ein rothbraunes Harz zurückliessen. Jedenfalls würde sich die Ausbeute bei genauer Durcharbeitung des Verfahrens und mit Rücksicht auf die bei Anwendung von nur 1 g sehr ins Gewicht fallenden Verluste noch mehr steigern lassen. Hr. Bamberger hat (Journ. prakt. Chem. 54, 327) gar kein Hydrazin, oder nur sehr geringe Mengen erhalten.

Da sich nun die Lösung des *p*-Bromdiazotats auch bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Wochen nur äusserst langsam isomerisirt, sich aber sofort zu Hydrazin zu reduciren beginnt, so ist das Hydrazin sicher aus unverändertem Syndiazotat, und nicht aus Antidiazotat hervorgegangen. Bemerkenswerth ist ferner, dass eine nach Schraube aus 1 g Bromdiazoniumsalz und Kali dargestellte Lösung, die durch Kochen bis zum Verschwinden der directen Kuppelungsfähigkeit isomerisirt worden war, und beim Erkalten zu Krystallen des Isodiazotats erstarrte, nachdem sie durch Wasserzusatz wieder geklärt und auf die obige Weise reducirt worden war, ebenfalls nur reichlich 0.3 g des nach obiger Vorschrift gereinigten Bromhydrazins ergab. Dass aus reinem, von der Mutterlauge befreitem Isodiazotat auch sofort reines Hydrazin in viel besserer Ausbeute zu erhalten ist, soll damit natürlich keineswegs bestritten werden. Wesentlich für den vorliegenden Fall ist nur die hiermit constatirte Thatsache, dass Syn- und Anti-Diazotate unter möglichst gleichen Bedingungen im wesentlichen gleichartig zu Hydrazinen reducirt werden. Der von Hrn. Bamberger angeblich constatirte und fundamental wichtige »frappante Unterschied« ist also nicht vorhanden; ja es scheint nach zwei Parallelversuchen sogar, als ob die normale Verbindung noch etwas rascher vom Amalgam an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 469.

gegriffen würde, und nur wegen ihrer grösseren Labilität bei unexactem Arbeiten leichter verharzt.

Die Allgemeingiltigkeit des gleichartigen Verhaltens von Syn- und Anti-Diazokörpern gegenüber Reductionsmitteln zeigt sich ferner darin, dass beide Diazotate auch durch Zinkstaub in alkalischer Lösung, und wiederum gleich leicht, zu Hydrazinen reducirt werden. Aber auch die anderen Repräsentanten von stereoisomeren Diazokörpern, nämlich die labilen und stabilen Diazosulfonate und Diazocyanide verhalten sich gegenüber Reductionsmitteln völlig gleichartig. Der Vorgang lässt sich in diesen beiden Fällen besonders deutlich verfolgen, weil Diazosulfonate und Diazocyanide in Form beider Isomeren bekanntlich farbig sind, weil also ihre Lösungen beim Uebergang in Hydrazinderivate entfärbt werden.

Die Lösungen der Syn- und Anti-Diazosulfonate werden zwar durch Natriumamalgam an sich und bei Anwesenheit von Alkali, ebenso auch durch Zinkstaub allein nur sehr langsam angegriffen; wohl aber werden beide durch Schütteln mit Zinkstaub in alkalischer Lösung selbst bei 0° augenblicklich entfärbt. Als Versuchsobjecte dienten die stereoisomeren Ortho-, Meta- und Parachlor- und Ortho-, Meta- und Parabrom-diazosulfonsauren Salze<sup>1)</sup>. Da sich unter denselben auch solche Synkörper befinden, welche wie namentlich Orthochlordiazosulfonat, in wässriger Lösung bei 0° und bei Anwesenheit des vor Isomerisation schützenden Alkalis nur langsam in Antikörper übergehen, so bedeutet der augenblickliche Eintritt der Reduction, dass auch hier die normale Verbindung als solche in das Hydrazinderivat verwandelt wird.

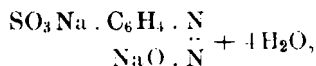
Noch durchsichtiger ist das analoge Verhalten stereoisomerer Diazocyanide deshalb, weil sich unter denselben nach den neueren, noch nicht publicirten Versuchen des Hrn. Danziger recht stabile Verbindungen finden, die sich überhaupt in Lösung bei niederer Temperatur nicht isomerisiren. So wird z. B. Parabromsyndiazocyanid, welches aus Eisessiglösung durch Wasser intact ausfällt, in dieser Lösung bei 0° ebenso momentan durch Zinkstaub entfärbt, wie das stereoisomere Antidiazocyanid.

Normale Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide werden also ebenso wie die Isodiazotate, Isodiazosulfonate und Isodiazocyanide zu Hydrazinderivaten reducirt. Die normale Reihe verhält sich also auch hierin -- abgesehen von ihrer grösseren Labilität und der damit zusammenhängenden leichteren intramolekularen Zersetzlichkeit und

<sup>1)</sup> Da- bisher noch nicht beschriebene Metachlor-Synsulfonat unterscheidet sich von dem selbstexplosiven Metabromderivat auffällig dadurch, dass es sich auch im festen Zustande stundenlang intact conservirt.

leichterer, bezw. directer Kuppelungsfähigkeit — im wesentlichen, wie die isomere Antireihe, also so, wie es von structuridentischen, stereo-isomeren Verbindungen zu erwarten ist. Die angebliche Verschiedenheit ist thatsächlich nicht vorhanden<sup>1)</sup>.

Endlich muss ich noch auf das normale Diazotat aus Diazosulfanilsäure mit einigen Worten eingehen; Gerilowski und ich haben die Formel dieses durch Einwirkung concentrirtesten Natrons gebildeten Synsalzes,



sowohl analytisch festgestellt, als auch gerade die Abwesenheit irgendwie erheblicher Mengen freien Alkalis dadurch constatirt, dass die Leitfähigkeit der Lösung des festen Synsalzes nahezu identisch gefunden wurde mit der Leitfähigkeit einer direct aus 1 Molekül Diazosulfanilsäure und 2 Molekül Natron bereiteten Lösung<sup>2)</sup>. Hr. Bamberger hat dieses Synsalz nach unseren Angaben stets nur durch freies Natron verunreinigt erhalten können, und beharrt auch neuerdings<sup>3)</sup> auf seinem Zweifel an der Richtigkeit unserer Angaben, die durch 10 analytische und 6 Leitfähigkeitsbestimmungen belegt werden.

Der unbefangene Beurtheiler wird sich wohl durch die folgenden Versuche davon überzeugen lassen, dass das von Gerilowski und mir dargestellte Syndiazotat rein und namentlich frei von Alkali war.

Ich habe Hrn. Davidson veranlasst, die Leitfähigkeit einer absichtlich durch kleine Mengen überschüssigen Natrons verunreinigten, aus Diazosulfanilsäure direct bereiteten Synsalzlösung bestimmen zu lassen, um den Einfluss dieser Verunreinigung auf die Leitfähigkeit direct in Ziffern ausdrücken zu können.

Die Versuche des Hrn. Davidson begannen mit einer Controlle der früheren Messungen Gerilowski's. In Bestätigung derselben ergab sich:

<sup>1)</sup> Abweichend verhalten sich Syn- und Anti-Diazotate allerdings gegen alkalische Zinnoxidullösung. Denn während die Synverbindung hierbei, analog der Angabe Friedländer's\*) unter Stickstoffentwicklung in Benzol übergeht, und zwar selbst bei 0°, ist beim Antidiazotat diese Reaction nicht zu beobachten. Diese Zersetzung gehört jedoch in die Reihe der typischen Diazospaltungen, welche nach meinen Entwicklungen gerade nur der Synreihe als solcher zukommen und mit ihrer Configuration  $\begin{array}{c} \text{X} \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{R} \cdot \text{N} \end{array}$  in Zusammenhang stehen.

\*) Diese Berichte 22, 587.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 746.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1389.

Lösung von 1 Molekül $C_6H_4$		$\begin{matrix} N_2 \\ \diagdown \\ SO_3 \end{matrix}$	+ 2 NaOH.	Lösung des festen Synsalzes
	Davidson	Gerilowski		
$\mu$ 32	1a. 80.0	1. 80.3		1. 81.6
	1b. 79.9	2. 80.9		2. 81.7
	2. 80.2	3. 81.0		3. 81.6

Die Werthe dieser drei Columnen stimmen so genau überein, als man es mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Methode und besonders auch der Präparate (Diazoverbindung und Alkali) nur erwarten darf. Es könnten zwar vielleicht die etwas höheren Werthe der Synsalzlösung Spuren adhären den Natrons zuzuschreiben sein; jedesfalls wären dieselben ausserordentlich gering und analytisch nicht sicher nachweisbar. Denn das Ausgangsmaterial hatte ergeben:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_2O.Na.SO_3Na + 4H_2O$ .

Procente: Na 14.47.

Gef. » » 14.60, 14.47, 14.63, 14.67.

Das von Hrn. Bamberger<sup>1)</sup> nach unseren Angaben dargestellte Synsalz enthielt im Mittel 16.3 pCt. im Minimum 15.3 pCt. Na.

Hr. Davidson hat nun die Leitfähigkeit solcher alkalischer Diazosulfanilsäurelösungen bestimmt, deren Natrongehalt dem von Hrn. Bamberger erhaltenen unreinen Synsalz entsprach. Das »Leitfähigkeitsalkali« wurde nach der von Gerilowski und mir<sup>2)</sup> angegebenen Vorschrift dargestellt, welche mir auch gegenüber der inzwischen von Küster<sup>3)</sup> beschriebenen Bereitungsweise einfacher und bequemer erscheint, zumal damit auch das wenigstens nicht vortheilhafte Kochen der Lauge im Glaskolben (zum Vertreiben des Alkohols) vermieden wird.

Hierbei ergab sich für eine Lösung von Diazosulfanilsäure mit 16.3 pCt. Na, die also dem Bamberger'schen Mittelwerth entsprach:

$\mu$  32 1. 101.2 2. 100.7

und für eine solche mit 15.3 pCt. Na, die also einer Lösung des relativ reinsten Bamberger'schen Salzes entsprach:

$\mu$  32 86.5.

Die Differenz zwischen diesen und den obigen Werthen beträgt also im Mittel fast 20 Einheiten, und im Minimum immer noch 6–7 Einheiten.

Diese Zahlen zeigen ferner evident, dass sich jeder irgend wie erhebliche Gehalt des Synsalzes an freiem Natron durch eine sehr starke Zunahme der Leitfähigkeit (entsprechend der grossen Leitfähigkeit freier Alkalien) zu erkennen giebt, dass also auch umgekehrt das von Gerilowski und mir erhaltene Synsalz gerade durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 572.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 747.

<sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 13, 134.

die gute Uebereinstimmung der analytischen Werthe mit denen der Leitfähigkeit einwurfsfrei als rein anzusehen ist. Die Zweifel des Hrn. Bamberger an der Reinheit dieses Salzes sind als unberechtigter Zweifel an der Richtigkeit dieser zahlreichen und nach zwei verschiedenen Methoden controllirten Werthe entschieden zurückzuweisen.

Nur weil das Symsalz aus Diazosulfanilsäure der einzige bisher rein erhaltene Repräsentant der normalen Diazotate ist, und meinem Mitarbeiter Gerilowski als Grundlage seiner theoretisch nicht unwichtigen Untersuchungen<sup>1)</sup> über die saure Natur des Syndiazocomplexes gedient hat, habe ich den hierauf bezüglichen Passus in der zweiten »Schlussbemerkung«<sup>2)</sup> des Hrn. Bamberger richtig stellen müssen. Auf die übrigen Stellen derselben gehe ich ebenso wenig ein, als ich auf die erste Schlussbemerkung (Ber. 28, 243) erwidert habe.

Den auch von mir hochgeschätzten schwedischen Forscher bitte ich schliesslich nur, mir es nicht zu verdenken, wenn ich den von ihm angeblich erbrachten Nachweis, es sei »die Stereochemie der Diazokörper nicht mehr haltbar . . und Hr. Bamberger in dem Kampfe thatsächlich als Sieger hervorgegangen«, auf seinen wahren Werth habe reduciren müssen. Möchten die eventuellen künftigen Angriffe gegen diese Theorie, welche alle Erscheinungen auf diesem Gebiete befriedigend zu erklären vermag, wenigstens auf richtiger experimenteller Grundlage beruhen.

Nachschrift. Nachdem die vorstehende Abhandlung bereits abgesandt war, sind in dem soeben erschienenen Hefte der Berichte<sup>3)</sup> die Versuche über die angebliche Nichtreducirbarkeit normaler Diazotatlösungen von Hrn. Bamberger mit dem Schlussresultat, dass die Ausbeute an Hydrazinen aus Diazobenzolkalium und Parabromdiazobenzolkalium »null« sei, ausführlich beschrieben worden. Hierdurch in den Stand gesetzt, diese Angaben im Einzelnen genau nachprüfen zu können, habe ich hierbei zunächst wieder stets mit Leichtigkeit die anfangs fast reinen Hydrazine isoliren, sodann aber auch nachweisen können, warum Hr. Bamberger keine Hydrazine erhalten hat.

Die von mir nach seiner Vorschrift (nicht aber die nach Schraube) dargestellten normalen Diazotatlösungen besaßen die von Hrn. Bamberger ebenfalls erwähnte Eigenthümlichkeit, ihr Kuppelungsvermögen (wenn auch in stark abgeschwächtem Maasse) auch nach längerer Berührung mit dem Amalgam beizubehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 746.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1388.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 211–219.

Wird nun, wie es von Hrn. Bamberger geschehen, die Flüssigkeit mit dem Amalgam bis zum völligen Verschwinden des Kuppelungsvermögens geschüttelt, so bedarf es hierzu nach seiner eigenen, von mir bestätigten Angabe mehrerer Stunden. Hierbei verschlechtert sich nun das Aussehen des anfangs fast rein ausgeschiedenen Hydrazins zusehends, es wird braun, verharzt und verwandelt sich endlich in der That völlig in nicht basische Reactionsproducte. Unbegreiflich erscheint es nur nach wie vor, dass das in allen Fällen zu Anfang massenhaft auftretende und sich schon durch den Geruch aufdrängende Hydrazin hat übersehen werden können.

Dadurch, dass das Hydrazin sofort auftritt, wird auch die Vermuthung der Hrn. Bamberger (S. 218 Anm.) widerlegt, wonach das gegen seine Erwartung aus dem normalen Salz der Diazosulfanilsäure erhaltene phenylhydrazinsulfonsaure Salz in Wirklichkeit nicht dem normalen, sondern dem Isodiazotat entstammt, eine Annahme, die übrigens schon der von Gerilowski und mir nachgewiesenen Beständigkeit dieses Salzes bei 0° widersprach. Ebenso irrig ist natürlich die weitere Vermuthung, dass, als einmal (S. 216 Anm.) merkwürdiger Weise etwa 10 pCt. Bromphenylhydrazin entstand, einige unfiltrirte Flocken einen isomerisirenden Einfluss ausübten.

Hervorzuheben ist endlich, dass die oben angegebene Schraubesche Bereitungsweise des normalen *p*-Bromdiazotats den Methoden des Hrn. Bamberger wenigstens für den vorliegenden Fall weitaus vorzuziehen ist, da sich erstere Lösungen unvergleichlich glatter und rascher reduciren. Durch den von Schraube vorgeschriebenen grossen Ueberschuss an Alkali wird das primär ausfallende Diazoxyd,  $(C_6H_4Br.N_2)_2O$  (namentlich, wenn man reines Diazoniumsalz einträgt), auch bei 0° fast augenblicklich völlig klar gelöst; nach Bambergers Recept bleiben aber selbst nach anhaltendem Schütteln schmutzig-gelbbraune Flocken und zwar meist in nicht unerheblicher Menge zurück. Wie gross der Unterschied bei der Reduction ist, zeige folgende Nebeneinanderstellung:

1. Lösung nach Schraube bereitet: gelblich klar, braucht nicht filtrirt zu werden. Das allmählich eingetragene Amalgam zerfliesst bei 0° sofort; Kuppelung nach höchstens 5 Minuten verschwunden. Flüssigkeit farblos: grosse Mengen des festen Hydrazins als weissliche Masse abgeschieden. Bei einem Versuch aus 1 g Bromdiazoniumchlorid Ausbeute des aus dem ätherischen Extract direct erstarrten und abgepressten fast weissen *p*-Bromphenylhydrazins vom Schmp. 102–104° 42 pCt.; aus Wasser oder Ligroin vom Schmp. 107°.

2. Lösung nach Bamberger bereitet (S. 216, zweiter Versuch). Alkalische Diazolösung auch nach anhaltendem Schütteln von erheblichen Mengen von Flocken durchsetzt; filtrirt röthlich. Amalgam nicht zerfliessend, träge verbraucht. Kuppelung selbst nach 2 Stunden noch deutlich. Das anfangs



bräunlichgelb abgeschiedene Hydrazin ist, wenn die Kuppelung verschwunden, völlig verharzt.

Der speciellen Ursache des eigenartigen Verhaltens dieser Lösungen nachzugehen, liegt für mich keine Veranlassung vor. Es genügt, erstens festgestellt zu haben, dass normale Diazotatlösungen genau wie Isodiazotatlösungen, und zwar als solche, leicht und glatt zu Hydrazinen reducirt werden; zweitens, dass damit natürlich nicht nur die Eingangs angeführten Schlüsse, als auf unrichtiger experimenteller Grundlage aufgebaut, dahinfallen, sondern dass gerade das Gegentheil dessen richtig ist, was angeblich bewiesen sein sollte.

Die anderen Beweise von Blomstrand-Bamberger, welche angeblich für Structurisomerie und gegen Stereoisomerie der Diazo- und Isodiazo-Körper sprechen, werde ich demnächst in ähnlicher Weise widerlegen.

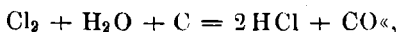
Für die Ausführung der obigen Versuche statue ich Hrn. Dr. M. Schmiedel meinen besten Dank ab.

Würzburg, den 13. Februar 1897.

## 62. Alex. Naumann und F. G. Mudford: Ueber die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Behufs Umwandlung von Chlor in Salzsäure hat Rich. Lorenz<sup>1)</sup> Chlor durch siedendes Wasser und die so entstandene Mischung von Chlor und Wasserdampf über glühenden Kohlenstoff geleitet, welcher sich in einem auf schwache kaum sichtbare Rothgluth erhitzten Porzellanrohr befand. Nach ihm »verläuft die Reaction quantitativ nach der Gleichung:



und enthält das, hinter den zur Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffes dienenden Waschflaschen mit Wasser, entweichende Gas »nur sehr wenig Kohlendioxyd, ist vielmehr fast reines Kohlenoxyd.«

Mehrfache Bedenken liessen die Richtigkeit dieser Behauptung bezweifeln. Zunächst musste sich das Chlor mit einem überaus grossen Ueberschuss von Wasser beladen, da das Kölbchen »bis zum Sieden des Wassers« erwärmt war. Die Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohle<sup>2)</sup> beginnt aber schon unterhalb 600<sup>o</sup> und verläuft bei niedrigen Temperaturen nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 1895, 10, 74–77.

<sup>2)</sup> J. Lang, Zeitschr. für physikal. Chem. 1888, 2, 174.