

Das Verhalten der schwierig salzbildenden Benzolsulfamide gegenüber Alkali ist in der vorhergehenden Abhandlung dargelegt und für das Camphenamin ausgeführt worden, dass die Annahme einer tautomeren Nebenform,



wie wir sie früher¹⁾ befürwortet haben, jetzt nicht mehr viel Wahrscheinlichkeit besitzt.

Das dem Camphenamin in seinem Verhalten so nahestehende Vinylamin wird von W. Marckwald neuerdings als cyclische Iminbase aufgefasst, da es ein alkaliunlösliches Benzolsulfamid liefert. Uns erscheint dies Argument für die secundäre Natur der Base nicht einwandfrei (vergl. die vorstehende Mittheilung). Es wäre sehr auffallend, wenn das Chloräthylamin und das ganz analog gebaute *m*-Chlorcamphanamin durch Abspaltung von Salzsäure in »Vinylbasen« von verschiedener Constitution übergingen.

65. P. Duden: Ueber eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichts.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Natriumsalze der in den vorstehenden Mittheilungen besprochenen Benzolsulfamide des Camphenamins, des Heptyl- und Camphyl-Amins, werden durch Wasser sehr weitgehend hydrolytisch gespalten unter Abscheidung der leicht ätherlöslichen Benzolsulfamide. Andererseits sind diese Natriumsalze dadurch charakterisirt, dass sie in alkalischen Laugen nahezu unlöslich sind. Das Zusammentreffen dieser Eigenschaften bedingt es, dass man bei diesen Verbindungen eine allgemeine Erscheinung des chemischen Gleichgewichts ausgezeichnet beobachten kann. Der Vorgang hat auf den ersten Blick etwas Ueberraschendes, obwohl er principiell nichts Neues bietet, und sei deshalb hier kurz aufgeführt.

Benzolsulfocamphylamid wird in überschüssiger 10-procentiger Lauge suspendirt. Im Laufe einer halben Minute etwa verwandelt sich das ölige Sulfamid in einen dicken Brei des alkaliunlöslichen Natriumsalzes. Schüttelt man nun mit Aether durch, so verschwindet

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in München 1, 1899. Siehe Referat in der Chem.-Ztg. 1899, 881.

das Natriumsalz sehr rasch wieder und im Aether befindet sich annähernd quantitativ das Sulfamid, frei von Natriumsalz.

Das Ausschütteln mit Aether hat also den gleichen Effect wie die Zugabe von verdünnter Schwefelsäure oder Wasser, d. h. völlige Zerlegung des Natriumsalzes und Regenerirung des freien Sulfamids.

Die Erscheinung ist nach dem Massenwirkungsgesetz ohne Schwierigkeit zu verstehen. Das Sulfamid löst sich zunächst in geringer Menge in der Natronlauge unter Salzbildung auf. Die Ausscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes aus dem homogenen System bedingt eine Gleichgewichtsstörung und damit eine einseitige, nahezu quantitative Umwandlung des Sulfamids in das Natriumsalz. Der in Lösung verbleibende minimale Antheil des Letzteren ist stark hydrolytisch zerlegt. Nimmt man nun mit Aether das gelöste Sulfamid heraus, so muss derselbe Vorgang sich in umgekehrtem Sinne abspielen: das Natriumsalz geht zur Herstellung des Gleichgewichts im inhomogenen System unter starker Hydrolyse in Lösung, bis der im Alkali verbleibende Rest des Natriumsalzes minimal ist und das Sulfamid sich nahezu quantitativ im Aether befindet.

Wählt man die Lauge stärker, 20-procentig, so verschwindet mit dem Zurücktreten der Hydrolyse die augenfällige Erscheinung, da die Lösung des Natriumsalzes dann längere Zeit beansprucht.

Derselbe Versuch lässt sich auch mit dem Benzolsulfamid des Camphenamins ausführen, doch ist die Natronlauge dann 6—7-procentig zu nehmen, da dies Sulfamid etwas stärker sauer ist, als das des Camphylamins.

Es ändert sich an diesen Verhältnissen natürlich nichts, wenn man von vornherein von den fertigen Natriumsalzen ausgeht — und diese durch Aether »zerlegt«.

66. C. Schall: Zur Dampfdichte des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Februar.)

O. Bleier und L. Cohn finden (diese Berichte 38, 50) in meinen Dampfdichtebestimmungen des Schwefels (l. c. 23, 1704):
 1. Fehler von 15—20 pCt.; meine Bestimmungen sind nach ihnen
 2. kaum hinreichend, die Ergebnisse von Biltz (mehr als 6 Atome in der Schwefelmolekel) zu bestätigen, geschweige denn als experimentelles Material zu weitergehenden Schlüssen zu dienen.