

Weitere Mittheilungen hoffen wir, sowie unsere bezüglichen Versuche zu einem gewissen Abschluss gekommen sind, in nicht allzuferner Zeit machen zu können.

Bologna, 13. October 1900.

476. A. F. Holleman:

Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper.

(Eingegangen am 9. October.)

In einer unter gleichem Titel erschienenen Notiz (diese Berichte 33, 2542) behauptet Hr. Hantzsch, dass die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper von ihm und Schultze herrührt; ferner, dass er mit Veit zuerst bewiesen hat, dass sich freie Isonitrokörper zu echten Nitrokörpern isomerisiren, sowie, dass freie Isonitroparaffine in wässriger Lösung wirklich existiren. Ich kann mich hiermit nicht einverstanden erklären. Denn die erste Mittheilung der HHrn. Hantzsch und Schultze über diesen Gegenstand ist vom 3. März 1896 (diese Berichte 29, 699); diejenige von Hantzsch und Veit vom 8. Februar 1899 (diese Berichte 32, 575, 607).

Ich habe aber in einer Abhandlung, welche Juni 1897 datirt ist (Rec. trav. chim. 14, 129) nachgewiesen, dass die Natriumverbindung des *m*-Nitrophenylnitromethans, deren wässrige Lösung gelb gefärbt ist, beim Hinzufügen einer äquivalenten Menge Salzsäure sich erst in einigen Minuten entfärbt, und dass während dieser Zeitperiode die Leitfähigkeit der Lösung bedeutend sinkt. Wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, krystallisirte nach einiger Zeit der normale Nitrokörper aus. Ich äusserte mich damals über diese Versuche folgendermaassen: »Il me semble qu'on peut déduire de ces expériences que le *m*-nitrophenylnitrométhane existe en deux modifications dont l'une, très instable, correspond avec les sels.« Dies ist die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper, und auch der Beweis, dass freie Isonitrokörper sich zu echten Nitrokörpern isomerisiren. Hr. Hantzsch hat dies übrigens selber anerkannt, denn diese Berichte 29, 701 sagt er: »Das Verdienst, eine Isomerisation bei einem primären Nitrokörper zuerst, wenn auch nur indirect, nachgewiesen zu haben, gebührt übrigens Holleman.«

Was die Existenz der freien Isonitroparaffine in wässriger Lösung betrifft, so folgt diese ebenfalls aus demselben Versuch. Weiter habe ich in einer Abhandlung (Rec. trav. chim. 16, 162, datirt Mai 1897) an der Nitrobarbitursäure und der Dimethylnitrobarbitursäure gezeigt, dass diese Körper sich in wässriger Lösung als

Isonitrokörper verhalten. Auch hier sind meine Abhandlungen also bedeutend früher, als diejenige der HHrn. Hantzsch und Veit, erschienen.

Es sei hier auch hervorgehoben, dass die Methode, mittels der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit Isomerisationen nachzuweisen, — eine Methode, welche in den Händen des Hrn. Hantzsch und seiner Schüler so schöne Resultate gegeben hat, — zuerst von mir in der oben citirten Abhandlung (*Rec. trav. chim.* 14, 129) beschrieben worden ist.

Groningen, 6. October 1900. Universitätslaboratorium.

#### 477. O. Kühling: Ueber eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung der phosphorigen Säure.

(Eingegangen am 15. October.)

Phosphorige Säure wird von vielen, selbst schwachen Oxydationsmitteln zu Phosphorsäure oxydirt. Die Umwandlung erfordert jedoch zur Vollendung meist längere Zeit, und das mag der Grund sein, weshalb bisher keine oxydimetrische Methode zur Bestimmung dieser Säure beschrieben worden ist.

Thatsächlich verläuft die Oxydation unter den gewöhnlichen Bedingungen der oxydimetrischen Methode zu träge, um für die titrimetrische Bestimmung in Betracht zu kommen; man kann aber mit Hilfe der Permanganatmethode zum Ziel gelangen, wenn man die Bedingungen in ähnlichem Sinne variirt, wie es Volhard bei seiner Manganbestimmung gethan hat.

Erhitzt man eine wässrige Lösung von phosphoriger Säure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, so vollzieht sich die Oxydation selbst bei reichlichen Schwefelsäuremengen unter Abscheidung von Braunstein. Enthält die Lösung aber grössere Schwefelsäuremengen, so geht die Umsetzung ganz wie bei den Volhard'schen Methoden nicht quantitativ im Sinne der unten angegebenen Gleichung vor sich, bei geringen Schwefelsäuremengen setzt sich der Braunsteinniederschlag nicht ab.

Ein einfaches Mittel hilft über den letzteren Uebelstand hinweg. Ich meine, dass das mangelhafte Absetzen der Anwesenheit des bei der Reduction des Permanganats entstehenden Aetzkalis zuzuschreiben ist. Zur Beseitigung des Letzteren kann man sich mit Vortheil des bereits von Volhard angewendeten Zinksulfats bedienen, welches sich mit dem Alkali zu Zinkhydroxyd und Kaliumsulfat umsetzt und, in genügender Menge angewendet, eine vorzügliche Abscheidung des mit Zinkhydroxyd durchsetzten Braunsteins bewirkt.