

schen Merkmale der Aethylen-Stereomerie sind bis jetzt bei tautomeren Enol-Verbindungen nicht aufgefunden worden; das umgekehrte Verhältniss ist nicht minder hervortretend ¹⁾).

Tufts College, Mass., U. S. A.

38. L. Doermer: Ueber einige Eigenschaften des elektrolytischen Calciums.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Versuchen, die ich mit elektrolytischem Calcium von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld anstellte, fand ich, dass ziemlich kräftige Explosionen entstanden, wenn ich das Metall auf meinem Amboss mit dem Hammer stark anschlug. Die Explosion erfolgte mit deutlichem Knall unter lebhaftem Aufleuchten, und verbrennende

¹⁾ Dass ähnliche Isomerieverhältnisse auch unter stickstoffhaltigen Verbindungen vorkommen, ergibt sich z. B. aus den Untersuchungen von Bamberger und Schmidt (diese Berichte 34, 2001 [1901]), sowie Lockemann und Liesche (Ann. d. Chem. 342, 14). Die vorliegenden Untersuchungen erscheinen fast wie eine Fortsetzung der seit dem Jahre 1886 ausgeführten Arbeiten über Alloisomerie. Man hatte vor diesem Jahre die jetzt als Aethylen-Stereomere aufgefassten Verbindungen »durch allerlei unwahrscheinliche Annahmen von Umlagerungen und Constitutionsformeln« (diese Berichte 19, 1386 [1886]) der Structurtheorie anpassen wollen, als durch jene Untersuchungen die Existenz von zwei Verbindungen gleicher Constitution auf dem Wege des Versuches zum ersten Male unzweideutig nachgewiesen wurde. (Vergl. ibid. 19, 1384, sowie die darauffolgende Discussion mit Erlenmeyer sen. [ibid. 1936] und Michael [ibid. 20, 554].) Später (Journ. für prakt. Chem. N. F. 46, 209 u. 381) konnte experimentell bewiesen werden, dass sämtliche Annahmen, die Wislicenus bei seiner Entwicklung der van't Hoff'schen Hypothese ausgeführt hat, sowie seine auf Speculationen gegründete Klassificirung der Aethylen-Stereomeren, unhaltbar waren. Die bei der Untersuchung der ungesättigten, zweibasischen Säuren experimentell ermittelten Verhältnisse (ibid. 52, 290) zeigten, dass, »wenn man überhaupt noch Configurationen anwenden will«, die Wislicenus'schen für »Croton-derivate« und »alle anderen ungesättigten Verbindungen mit Ausnahme der zweibasischen Säuren« (ibid. 363) umzukehren sind.

In der letzten Zeit hat Pfeiffer (Zeitschr. für phys. Chem. 48, 40) durch eine Reihe, wie es mir scheint sehr fraglicher, Annahmen die van't Hoff'sche Hypothese derart abzuändern versucht, dass der Widerspruch zwischen ihr und dem von mir bewiesenen Additions- und Abspaltungs-Gesetz verschwinden soll, wodurch er selbstverständlich zum gleichen Schluss betreffs

Calciumkugeln flogen dabei umher. Ich erhielt dieselben Erscheinungen mit Calciumstückerchen, die vom stangenförmigen Metall losgeschlagen worden waren als auch mit dem Bitterfelder Calciumgries.

Hr. Professor van't Hoff, dem ich von dieser scheinbaren Explosivität des Calciums Mittheilung machte, hatte die Liebenswürdigkeit, mir vorzuschlagen, eine von mir an dieser Stelle beabsichtigte Mittheilung bald zu machen, da die technische Verwendung des Calciums möglicherweise mit Gefahren verknüpft sein könne. Die Erwägung, dass die Technik vielleicht einen Nutzen aus der Mittheilung ziehen könnte, möge es rechtfertigen, dass ich schon jetzt eine vorläufige Mittheilung mache, ohne dass eine gründliche Untersuchung dieser Explosionserscheinungen stattgefunden hat. Soviel scheint aber jetzt schon festzustehen, dass die Explosivität sehr viel geringer oder, was die weitere Untersuchung vielleicht ergibt, überhaupt nicht vorhanden ist, wenn man von Rost und Eisenoxyd möglichst oder völlig freie Werkzeuge benutzt. Ich habe zuerst mit einem rostigen Amboss gearbeitet und fast auf jeden Schlag Explosionen erhalten, die ich vorläufig jedoch für stärker zu halten geneigt bin, als der reducirten Rostmenge entsprechen würde. Selten und nur schwer erhielt ich Explosionen, wenn ich Hammer und Amboss mit Schmirgelpapier gründlichst abgerieben hatte. Da der Calciumgries Eisen enthält, so könnte auch

der Unhaltbarkeit der Wislicenus'schen Configurationslehre, wie ich vor ihm kommen musste. Ich möchte hervorheben, dass die richtige Klassificirung der Aethylen-Stereomeren nicht, wie mehrfach angenommen wird, auf die Speculationen Pfeiffer's hin, sondern durch meine experimentellen Untersuchungen begründet und zuerst von mir durchgeführt wurde (Journ. für prakt. Chem. N. F. 52, 349; diese Berichte 34, 3644 [1901]). Dass durch Umkehrung der Wislicenus'schen Annahmen die Verwirrung nicht vermieden werden konnte, habe ich schon in meiner ersten Kritik (Journ. für prakt. Chem. N. F. 38, 35) hervorgehoben. Seitdem sind weitere Thatsachen bekannt geworden, die mit den Pfeiffer'schen Annahmen unvereinbar sind. Der Kernpunkt der ganzen Frage liegt aber eigentlich darin, dass man bei stereochemischen Speculationen zwei grundverschiedene Erscheinungen auf ähnliche Weise zu erklären versucht hat. Einerseits handelt es sich um die chemisch-mechanischen Wirkungen von vier Kräften ungleicher Ordnung, deren Folgen daher durch die mechanische van't Hoff'sche Theorie richtig zum Ausdruck kommen; andererseits um wahre chemische Vorgänge, deren stereochemischer Verlauf, wie ich experimentell bewiesen habe, »von den in Thätigkeit tretenden chemischen Kräften« (diese Berichte 34, 3646 [1901]) abhängig ist. Aus diesem Grunde kann eine richtige theoretische Behandlung im letzteren Gebiete niemals durch mechanische Vorstellungen erreicht werden; sie ist nur durch Zurückgehen auf das chemische Fundamentalgesetz, das Entropieprincip, möglich (vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 486; 68, 487).

dies an den zuletzt beschriebenen Explosionen schuld sein. Hr. Joseph H. Goodwin¹⁾ hat nämlich elektrolytisches Calcium in eisernen Röhren zusammengeschmolzen und daraus rothviolette Krystalle erhalten, die neben zahlreichen anderen Beimengungen 0.46 pCt. Fe_2O_3 enthielten, und die sich papierdünn hämmern liessen, wobei sie öfters explodirten.

Hr. Prof. E. Cohen, dem ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. van't Hoff über meine Beobachtungen geschrieben hatte, wies mich darauf hin, dass das Calcium vielleicht Gase aufgenommen hätte, welche die Explosionen veranlassten, ähnlich wie dies bei einem von Edm. Davy beschriebenen, explodirenden Platin der Fall war. Eine vorläufige Probe ergab, dass bei leichtem Erwärmen von Calcium unterhalb der beginnenden Rothgluth aus ca. 50 ccm Calciumgries etwa 25 ccm Wasserstoff frei gemacht wurden. Erhitzt man den Gries nach dieser Wasserstoffabgabe weiter bis zur schwachen Rothgluth, so wird sehr schnell wieder alles freigemachte Gas aufgenommen. Im ersteren Falle scheint Occlusion vorzuliegen, im zweiten die bekannte chemische Bindung.

Eine eigenartige Beobachtung habe ich ferner beim Zusammenschmelzen von Calciumgries gemacht. Entzündet man einen kleinen Haufen Calciumgries an einer Stelle, so brennt bisweilen alles Calcium unter lebhafter Weissgluth und Bildung von gebranntem Kalk ab. Oft aber geht von der Entzündungsstelle ein ruhiges Glimmen langsam durch die Masse hindurch, wobei sie stark zusammenschmilzt zu einer rothglühenden, teigartigen Schmelze, die im wesentlichen aus metallischem Calcium besteht. Eine während dieses Vorganges über die Schmelze gehaltene Flamme wird durch flüchtige Verbindungen des Calciums deutlich gelbroth gefärbt. Nimmt man diesen Schmelzprocess, um die Verbrennung noch mehr zu beschränken, in einem Tiegel vor und knetet den Calciumteig mit einem Eisenspatel durch, so treten Gasflammen auf, und man erhält einen Calciumregulus, der nach der Abkühlung viel widerstandsfähiger gegen feuchte Luft ist als das gewöhnliche, stangenförmige Calcium. Ein derartiges Stück Calcium, das über 8 Tage an der Luft gelegen hatte, zeigte äusserlich fast keine Veränderung, während stangenförmiges Calcium eine reichliche Calciumhydratbildung aufwies. Diese grössere Widerstandsfähigkeit zeigten kleine Stückchen des umgeschmolzenen Calciums auch gegen Wasser. Während das stangenförmige Calcium hackigen Bruch und einige Zähigkeit besitzt, weist das umgeschmolzene Calcium bei grösserer Härte feinkörnig-krySTALLINISCHEN Bruch und grössere Sprödigkeit auf.

¹⁾ Proceedings American Philosophical Society 43, 381—392.

Auch die Farbe des Letzteren scheint mehr gelblich zu sein, also mehr dem von Bunsen beschriebenen Metall zu entsprechen.

Zum Schluß erlaube ich mir, noch einmal darauf hinzuweisen, dass ich hier nicht die Resultate einer fertigen Untersuchung mittheilen konnte, sondern nur einige provisorische Beobachtungen, deren weitere Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

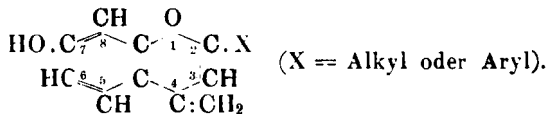
Hamburg, Oberrealschule v. d. Holstenthore.

39. Carl Bülow und Carl Schmid: Ueber das 2-(2.3.4-Tri-methoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Januar 1906.)

Benzopyranolabkömmlinge allereinfachster Art, wie die von Bülow und Wagner¹⁾ hergestellten Condensationsproducte aus Resorcin und Acetylaceton oder aus Resorcin und Benzoylaceton, zeigen, wie erwiesen, ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Er ist bedingt durch die chromogene, heterocyclische 4-Anhydromethyl-1.4-benzopyranol-Gruppe:



Vermeht man die auxochromen Gruppen im Benzolkern dieses Complexes, indem man die genannten 1.3-Diketone anstatt mit *m*-Dioxybenzol mit Phloroglucin, Pyrogallol oder Oxyhydrochinon zusammenlegt, so entstehen Substanzen mit noch besserem Färbvermögen, ohne dass dadurch die so auffallende Eigenschaft der bis dahin durch die Bülow'schen Arbeiten bekannt gewordenen Repräsentanten dieser neuen Körperklasse, die Bildung von Salzen mit starken Mineralsäuren, in wesentlichen Punkten beeinflusst worden wäre.

Bülow und Sautermeister²⁾ stellten später 2-phenylsubstituirte Benzopyranolabkömmlinge dar, in denen ausser im conjugirten Benzolkern auch noch im anhängenden Phenylrest, in *p*- und

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189, 1783 und 1901 [1901].

²⁾ Bülow und Sautermeister, diese Berichte 37, 354 u. 4715 [1904].