

und schweflige Säure nicht untersucht werden konnte, einen Grad der hydrolytischen Spaltung von etwa derselben Größenordnung wie die glukoseschweflige Säure bzw. deren Na-Salz aufweisen wird.

Die oben angeführten Tatsachen zeigen, daß bei Gegenwart von Formaldehyd die Thioschwefelsäure in Lösung zum Teil nicht mehr als solche nachweisbar ist. Weder zeigt sie die in wäßriger Lösung üblichen Zersetzungsreaktionen, noch läßt sie sich durch Jod oxydieren. Das zeigt, daß die Thioschwefelsäure in Lösung teilweise in gebundenem Zustande vorhanden ist, daß sie sich als Formaldehydthioschwefelsäure in Lösung befindet, genau wie in den Lösungen von Aldehyden und schwefliger Säure aldehydschweflige Säuren sich finden.

123. V. Kohlschütter und M. Kutscheroff: Notiz über Ferritnitroverbindungen.

(Eingegangen am 11. Februar 1907.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Manchot und Zechentmayer¹⁾ über die Ferroverbindungen des Stickoxyds findet sich eine Bemerkung, nach der die Richtigkeit einer sachlichen Angabe von uns in Zweifel gezogen werden kann.

Wir hatten in einer Mitteilung²⁾, die wesentlich den von uns entdeckten Cupritnitroverbindungen galt, beiläufig erwähnt, daß sich die Menge des von einer Ferrochloridlösung absorbierten Stickoxyds durch Zusatz von Salzsäure bei gleicher Konzentration für FeCl_2 auf etwa das Doppelte steigern ließ.

Manchot und Zechentmayer haben nun im Hinblick auf unsere Behauptung einen vergleichenden Versuch, bei dem Ferrochlorid einmal in Wasser, das anderemal in Salzsäure von 14 % gelöst war, angestellt und eine solche Steigerung nicht beobachtet, sondern bei dem Versuch ohne Säure eher eine geringe Mehrabsorption gefunden.

Wir sehen uns dadurch veranlaßt, die Zahlen, auf die wir uns damals stützen konnten, nachträglich mitzuteilen. Sie waren gewonnen durch Absorptionsversuche in der bekannten Ostwaldschen Anordnung. Wie ausdrücklich bemerkt sei, handelte es sich dabei nicht darum, absolute Werte zu bekommen, die etwa der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten zugrunde gelegt werden könnten, sondern man wünschte nur untereinander vergleichbare Daten zu haben durch Einhaltung möglichst übereinstimmender Bedingungen für die einzelnen Versuche.

¹⁾ Ann. d. Chem. **350**, 360. ²⁾ Diese Berichte **37**, 3044 [1904].

Das birnenförmige Absorptionsgefäß war durch eine Bleicapillare an die Gasbürette angeschlossen; diese stand ebenso mit einem Gasgasmeter, der das Stickoxyd enthielt, in Verbindung.

Die Ferrochloridlösung war durch anodisches Auflösen von reinem Eisendraht in verdünnter Salzsäure hergestellt und enthielt einen ganz geringen Überschuß an freier Säure. Sie wurde aus dem Darstellungsgefäß durch Wasserstoffdruck in einen graduierten Zylinder, in dem sie mit Wasser, Salzlösungen, Salzsäure usw. verdünnt werden konnte, und von da auf die gleiche Weise in das Absorptionsgefäß gepreßt. Die Konzentration bestimmte man bei jeder Verdünnung titrimetrisch mit Permanganat in dem durch Eintritt des Gases aus der Birne verdrängten Teile der Lösung.

Tabelle 1.
FeCl₂ in H₂O (Temp. 22°)

1 Mol. FeCl ₂ gelöst in L.	absorbierte Liter NO	
	a	b
2.5	3.15	3.30
5.18	4.62	4.83
10.35	5.9	6.56
20.7	7.0	8.32
51.8	8.6	11.89

Die in verschiedenen Verdünnungen von 1 Mol FeCl₂ absorbierten Mengen Stickoxyd sind in doppelter Weise berechnet:

a) unter Abzug des vom gleichen Volumen reinen Wassers aufgenommenen Stickoxyds,

b) ohne diesen Abzug, so wie sie sich direkt aus der Beobachtung ergaben.

Das erstere Verfahren führt zu falschen Werten hauptsächlich für die höheren Konzentrationen, da sicherlich das Ferrosalz, wie jedes indifferente Salz, »aussalzend« auf Stickoxyd wirkt. Die durch das Eisensalz bedingte Absorption wird bei diesen Konzentrationen also tatsächlich etwas größer als unter a), etwas kleiner, als unter b) steht, sein. Jedoch ist, da beide Zahlen nicht sehr voneinander abweichen, auch der Fehler gering. In den größeren Verdünnungen ist der Unterschied beträchtlicher, doch liegen die richtigen Werte hier offenbar noch näher an den Zahlen unter a), die nach Abzug des vom Wasser gelösten Gases gebildet sind.

Dies leuchtet besonders ein, wenn man die von 1 L Wasser oder Salzlösungen verschiedener Konzentration gelösten Mengen miteinander vergleicht.

als absorbierten unter den geschilderten Versuchsbedingungen:

1 l. Wasser	0.0636 l. NO
1 » NaCl-Lösung ($v = 0.5$)	0.0580 » »
1 » » ($v = 1$)	0.0359 » »
1 » Na ₂ SO ₄ -Lösung ($v = 4$)	0.0397 » »
1 » » ($v = 2$)	0.0277 » »
1 » FeCl ₂ -Lösung ($v = 2.5$) ¹⁾	1.3200 » »
1 » » ($v = 51.8$) ¹⁾	0.230 » »

Die Menge Stickoxyd, die von 2 Molen Chlornatrium aus 1 l. Wasser »ausgesalzen« wurde, betrug also nur etwa den vierzigsten Teil des von 1 l. Ferrochloridlösung in annähernd 100mal geringerer molekularer Konzentration absorbierten Gases.

Die unter a) stehenden Zahlen der Tabelle 1 geben demnach wohl ein annähernd richtiges Bild, wie die Stickoxydabsorption von der Konzentration der Eisensalzlösung abhängt. Man sieht daraus vor allen Dingen, was auch Manchot und Zechentmayer festgestellt haben, daß die Absorption durch gleiche Mengen Eisensalz mit wachsender Konzentration abnimmt, aber weiter auch, daß dies in einem Betrage geschieht, der nicht allein normaler Löslichkeitsbeeinflussung zugeschrieben werden kann.

Der Einfluß von Chloriden und Salzsäure auf die Stickoxydabsorption durch FeCl₂ ist aus den folgenden Zahlen zu ersehen, bei denen die direkt beobachteten Werte ohne Abzug benutzt sind.

Tabelle 2.

1 Mol. FeCl ₂ gelöst in	absorbierte Liter NO
10.37 l. Wasser	6.559
10.37 l. gesättigte NaCl-Lösung	6.549
10.37 l. gesättigte NH ₄ Cl-Lösung	6.549
10.37 l. starke Salzsäure (ca. 30-proz.)	15.64
10.37 l. Salzsäure (10-proz.)	6.17

Es geht daraus hervor, daß in der Tat durch Chlorwasserstoff die Absorptionsfähigkeit einer Ferrochloridlösung stark gesteigert werden kann, daß aber diese Wirkung nur in dem Gebiet höherer Chlorwasserstoffkonzentration auftritt. In für Chlorwasserstoff verdünnten Lösungen wird dagegen die Aufnahme von Stickoxyd vermindert, wie es Manchot und Zechentmayer beobachtet haben.

Um diesen Einfluß der Chlorwasserstoffkonzentration wenigstens qualitativ etwas weiter zu verfolgen und zugleich den Effekt nochmals sicher zu stellen, haben wir jetzt den Versuch mit einer durch Auflösen von Eisen in Salzsäure hergestellten, nicht besonders gereinigten,

¹⁾ entsprechend der Anfangs- und Endkonzentration in Tabelle 1.

Ferrochloridlösung wiederholt, die von vornherein einen etwas größeren Säureüberschuß enthielt als die Lösung bei den vorigen Versuchen.

Die als Ausgangslösung benutzte Ferrochloridlösung enthielt 45.365 g Eisen im Liter, oder 1 Mol FeCl_2 in 1.234 L. Sie wurde mit Wasser und starker Salzsäure in wechselndem Verhältnis verdünnt und zu Absorptionsversuchen in derselben Anordnung wie oben verwendet. Die absorbierten Mengen sind ohne Abzug berechnet.

I.	10 ccm	FeCl_2	}	= 1 Mol FeCl_2 in	6.16 L.;	absorb.	9.3 L. NO
	40 »	H_2O					
	10 »	FeCl_2	}	= 1 »	»	»	6.16 »;
	40 »	starke Salzsäure					
II.	5 »	FeCl_2	}	= 1 »	»	»	12.32 »;
	45 »	H_2O					
	5 »	FeCl_2	}	= 1 »	»	»	12.32 »;
	15 »	H_2O					
	30 »	HCl	}	= 1 »	»	»	12.3 »;
	5 »	FeCl_2					
	5 »	H_2O	}	= 1 »	»	»	19.2 »;
	40 »	HCl					
III.	2.5 »	FeCl_2	}	= 1 »	»	»	24.64 »;
	47.5 »	H_2O					
	2.5 »	FeCl_2	}	= 1 »	»	»	24.64 »;
	37.5 »	H_2O					
	10 »	HCl	}	= 1 »	»	»	24.64 »;
	2.5 »	FeCl_2					
	27.5 »	H_2O	}	= 1 »	»	»	24.64 »;
	20 »	HCl					
	2.5 »	FeCl_2	}	= 1 »	»	»	24.64 »;
	7.5 »	H_2O					
	40 »	HCl					20.62 »;

Die Erscheinung, von der wir gesprochen haben, ist demnach sehr augenfällig. Wir wüßten nicht, sie anders zu erklären, als dadurch, daß sie mit besonderen Konstitutionsverhältnissen in Zusammenhang gebracht wird. Die stark salzsaure Lösung von Ferrochlorid enthält, wie wir seinerzeit schon hervorgehoben haben, das Eisen zweifellos hauptsächlich in der Form der komplexen Ferrochlorwasserstoffsäure. Es sei auch darauf hingewiesen, daß die mit Stickoxyd gesättigte Lösung im Gegensatz zu den sonstigen braunen Ferronitrosolösungen dunkelolivgrün gefärbt ist¹⁾. Daß in allen

¹⁾ Bei einem Überführungsversuch, zu dem die Lösung mit Salzsäure überschieftet im U-Rohr elektrolysiert wurde, war die Trennungsfäche nicht scharf äufrecht zu erhalten und eine Verschiebung der gefärbten Zone in be-

Fällen die Stickoxydabsorption durch Ferrosalze von besonderen konstitutiven Verhältnissen abhängig ist, was wir damals als zu prüfende Eventualität hinstellten, konnten wir nicht beweisen. Im weiteren Sinne ist jedoch wohl die beobachtete Abhängigkeit der Absorptionsfähigkeit von der Verdünnung dahin zu rechnen. Es liegt nahe, diese so zu deuten, daß es vorwiegend oder ausschließlich Ferroionen sind, die in den reinen Salzlösungen die Absorption bedingen. Neben der bei der Elektrolyse zu beobachtenden kathodischen Überführung der braunen NO-Lösungen, auf die wir schon früher aufmerksam machten, spricht dafür auch, daß die Stickoxydabsorption durch Ferrosulfat und -nitrat in verschiedenen Verdünnungen ganz den gleichen Gang zeigt.

Tabelle 3.
FeSO₄ in H₂O (Temp. 25°)

1 Mol FeSO ₄ gelöst in L	absorbierte Liter NO	
	a	b
1.2	1.4	1.47
1.8	1.9	2.01
2.4	2.4	2.55
4.82	4.1	4.40
7.2	5.06	5.52
12.0	5.70	6.46
18.6	6.9	8.01
36.0	8.2	10.4

Die Zahlen unter a und b sind wie bei Tabelle 1 berechnet. Die benutzte Ferrosulfatlösung war ganz schwach sauer.

Tabelle 4.
Fe(NO₃)₂ in H₂O (Temp. 23°)

1 Mol Fe(NO ₃) ₂ gelöst in L	absorbierte Liter NO	
	a	b
3.25	2.56	2.77
6.5	3.75	4.16
13.0	4.71	5.54
26.0	4.90	6.61

stimmter Richtung nicht zu beobachten. Jedoch beschlug sich im Anodenschenkel die Gefäßwand soweit die Eisenlösung reichte, in eigentümlicher Weise dicht mit feinen Bläschen, während der Kathodenschenkel vollständig frei davon blieb.

Die Ferronitratlösung war durch Fällen von FeSO_4 mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt. Sie trübte sich beim Verdünnen infolge Hydrolyse beträchtlich, wodurch offenbar die Absorptionsfähigkeit beeinflußt wurde.

Die Resultate von Manchot und Zechentmayer, welche die Wirkung des Drucks auf die Stickoxydabsorption betreffen, werden von unseren Beobachtungen in keiner Weise berührt. Bei ihren Versuchen variierte die Konzentration der Lösungen innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen, und war außerdem so gering, daß die Wirksamkeit der Lösungen von der Verdünnung bereits im wesentlichen unabhängig war. Andererseits könnte man vermuten, daß Manchot und Zechentmayer den Wert 22.2 L NO auf 1 Fe, d. h. 1 Mol auf 1 Mol, zum Teil deswegen nicht ganz durch Drucksteigerung erreichten, weil dies erst bei vollständiger Ionisation des Ferrosalzes geschehen kann.

Straßburg, 10. Februar 1907.

124. J. W. Brühl: Die optischen Wirkungen aneinander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. I.

(Eingegangen am 11. Februar 1907.)

Einleitung.

Als ich in den Jahren 1879—1880 meine ersten Untersuchungen über den Einfluß des Sättigungsgrades oder der sogenannten mehrfachen Bindungen der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen veröffentlichte¹⁾, war bereits eine Reihe von Körpern bekannt, welche sich den damals ermittelten Regeln nicht mit hinreichender Annäherung fügten. Es waren dies namentlich gewisse aromatische Verbindungen, und besonders die mehrkeruigen, wie Naphthalin, Phenanthren etc., deren Molrefraktion *größer* ist als der bloßen Sättigungsformel und der Anzahl anwesender äthenoider Bindungen entspricht. Im Jahre 1886 zeigte ich, daß alle derartigen, anscheinend anormalen Substanzen — auch nicht aromatische —, sich durch enorme Dispersion auszeichnen²⁾. Es wurde insbesondere nachgewiesen, daß Styrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, Phenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{CH}$, und sämtliche Derivate des Cinnamans, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ — lauter durch starkes Zerstreuen

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **12**, 2135 [1879], **13**, 1119, 1520 [1880]. Ann. d. Chem. **200**, 139, **203**, 1, 255 [1880].

²⁾ J. W. Brühl Ann. d. Chem. **235**, 1 [1886].