

flüchtigen Flüssigkeit, worin sie unlöslich ist, schlämmt und pinselt den feinsten Schlamm gleichmäßig auf das Filter.

Die beiden ersten Methoden kann man auch durch Anwendung von Lösungen von bestimmter Konzentration, mit denen man das Filter völlig tränkt, annähernd quantitativ ausführen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte gezeigt werden, daß auch im festen Zustande die Absorption der hellfarbigen Salze denen der Basen entsprach, während die violetten Salze das Bandenspektrum gaben.

213. A. Hantzsch: Nachweis der Umlagerungstheorie der Indicatoren an Methylorange und Helianthin.

(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie bei der Bildung orange-gelber und dunkelvioletter Salze aus freien Aminoazobenzolen nachgewiesen worden sind, bestehen auch bei den Aminoazobenzolsulfonsäuren. Aus der genauen optischen Untersuchung des Dimethylamido-derivates, des Helianthins, und seines Natriumsalzes, des Methyloranges, sowie dem Verhalten beider gegen Säuren läßt sich ein direkter Beweis für die von einigen Gegnern der chemischen Theorie der Indicatoren immer noch nicht unbedingt anerkannte Tatsache herleiten, daß der Farbenumschlag von Indicatoren chemischer Natur ist, und nicht auf dem Vorhandensein oder Fehlen des Ionenzustandes beruht¹⁾. Die sogenannten freien Aminoazobenzolsulfonsäuren, die bekanntlich, wenigstens in fester Form, innere sulfonsaure Salze sind, bestehen ebenso wie die echten Salze aus Aminoazobenzolen in zwei scharf gesonderten orangen und violetten Formen. Die folgende Tabelle gibt diese Verhältnisse bei den Sulfonsäuren und auch den Carbonsäuren wieder. Zum Vergleich sind auch einige Repräsentanten der Aminoazobenzolreihe hinzugefügt.

Orange Reihe.

Violette Reihe.

A. Amino-azobenzol-Derivate.

Alle freien Aminoazobenzole. —

Einige Salze derselben, besonders Aminoazobenzol-Benzolsulfonat. Die meisten Salze derselben, besonders Dimethylaminoazobenzol-Benzolsulfonat.

¹⁾ Einen ähnlichen Standpunkt wie ich vertreten unter anderen auch Kremann, Ztschr. für anorgan. Chem. **33**, 87; Bredig, Ztschr. für anorgan. Chem. **34**, 202; Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 112 und Veley, Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 148.

Orange Reihe.

B. Sogenannte Amino-azobenzolsulfon- und -carbonsäuren.

Alle Alkalisalze derselben.

Aminoazobenzolsulfonsäure.

Dimethylaminoazobenzolcarbonsäure.

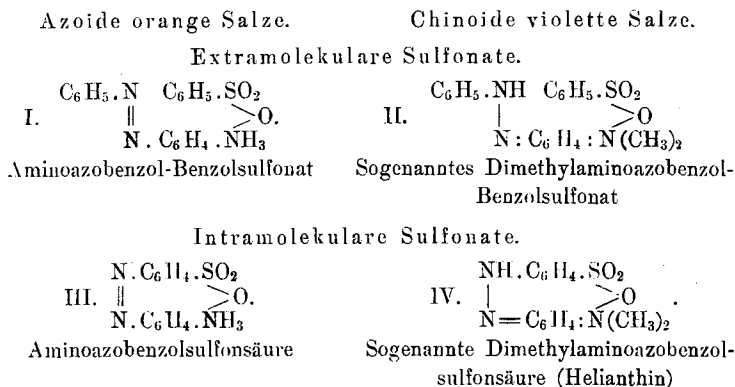
Violette Reihe.

—
 Monomethyl-, Dimethyl-, Diäthyl-
 aminoazobenzolsulfonsäure. Hydro-
 chlorid der Dimethylaminoazobenzol-
 carbonsäure.

Wie man sieht, ist trotz der in der vorangehenden Arbeit bestätigten schwach auxochromen Wirkung der Alkyle bei freien Aminoazokörpern, dennoch die Anwesenheit oder Abwesenheit von Alkylen ohne jeden Einfluß auf die Zugehörigkeit zu einer der beiden Reihen. Denn schon durch die Einführung eines Methyls geht die orange Säure in die violette über. Ein zweites Methyl oder Ersatz von Methyl durch Äthyl vertieft die Farbe dann nicht mehr, als es zu erwarten wäre, wenn es sich um auxochrome Wirkungen handelte; vielmehr bleiben die betreffenden Stoffe von gleicher violetter Farbe. Umgekehrt bleibt die orange Farbe erhalten, wenn man Dimethylaminoazobenzol in die Carbonsäure überführt, während die Farbe violett wird, wenn man es in die Sulfonsäure (das Helianthin) umwandelt. Ferner erzeugen alle, nicht nur die gelben, sondern auch die violetten Sulfonsäuren gleichfarbige, und zwar orange, gelbe Alkalisalze — ohne daß der Alkylierungsgrad hierbei einen merklichen Unterschied erkennen läßt. Nach alledem können also die plötzlichen oder diskontinuierlichen Farbänderungen (orange \rightleftharpoons violett) nicht durch auxochrome Wirkungen erklärt werden. Alkylierungen oder überhaupt Veränderungen (durch Substitution von COOH oder SO_2OH) bewirken oder beeinflussen also diesen Farbenumschlag nicht direkt, sondern nur indirekt, sofern sie die Stabilitätsverhältnisse zwischen orangen und violetten Formen verändern. Die sogenannten Aminoazobenzolsulfonsäuren verhalten sich aber auch als »innere« Sulfonate genau so wie die echten Sulfonate der entsprechenden freien Aminoazobenzole. Das sulfonsaure Salz des einfachen Aminoazobenzols ist gelb; gelb ist auch die freie Aminoazobenzolsulfonsäure. Das sulfonsaure Salz des Dimethylaminoazobenzols ist violett; violett ist auch die freie Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure. Bereits dadurch wird wahrscheinlich, daß die sogenannten freien Aminoazobenzolsulfonsäuren als intramolekulare Salze gleich den extramolekularen gewöhnlichen Aminoazobenzolsalzen in den zwei strukturisomeren Reihen der azoiden orangen und der chinoiden violetten Formen bestehen.

Der konstitutiv unveränderliche Azotypus, der bei den echten Säuresalzen der Aminoazobenzole in den Azobenzoltrimethylammonium-Verbindungen fixiert ist, ist hier in den Alkalisalzen der Sulfonsäuren

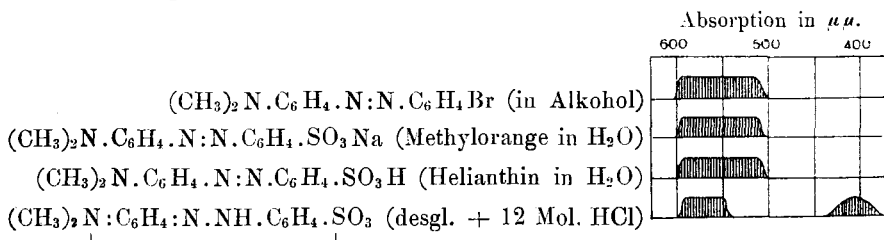
$R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3Me$. festgelegt, die auch dementsprechend, gleichviel ob sie sich vom Amino- oder Dimethylaminoazobenzol ableiten, unter allen Bedingungen die orange Farbe der Azoderivate besitzen, welche dem »Methylorange« seinen Namen eingetragen hat. Ferner ergab die vorher beschriebene Methode zur Untersuchung der Spektren fester Stoffe, daß tatsächlich alle gelborangen Formen, einschließlich der freien Aminoazobenzolsulfonsäure, ein azoides Spektrum, aber deren Dimethylderivat, das Helianthin das chinoide Bandenspektrum der violetten Salze besitzt. Danach sind also auch hier die orangegelben Formen Azoverbindungen, die violetten Formen chinoide Verbindungen. Diese Parallele zwischen den extramolekularen und intramolekularen Salzen läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



Auch die optische Untersuchung der wäßrigen Lösungen von Methylorange und Helianthin ergab ein zwar nicht ganz einfaches, aber doch nur mit der chemischen Theorie des Farbenumschlages vereinbares Resultat, das zudem die bisher üblichen Anschauungen über die Funktion dieser Stoffe als Indicatoren wesentlich berichtigt.

Methylorange besitzt als Natriumsalz natürlich auch in seiner orangen Lösung das Azo-Spektrum; dagegen gibt das violette feste Helianthin bekanntlich keine violette, sondern auch eine rein orange wäßrige Lösung und zwar von demselben Spektrum, wie das Methylorange. Dies bedeutet also: das im festen Zustande chinoide innere Salz isomerisiert sich beim Übergang in Lösung zu der azoiden Form. Erst durch Zusatz eines Überschusses starker Säuren wird die nur sehr verdünnt herstellbare Lösung violett und zeigt alsdann dasselbe charakteristische chinoide Spektrum wie der feste Indicator und die chinoiden violetten Aminoazosalze. Die folgende Wiedergabe der Spektren veranschaulicht diese Verhältnisse. Zum Vergleich ist noch an erster Stelle das Absorptionsspektrum des p -Brombenzolazodimethyl-

anilins, Br. $C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, angeführt, das dem des Methyloranges und der wäßrigen Helianthinlösung, $(H, Na)SO_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, ganz besonders ähnlich ist; zweifellos deshalb, weil beide an gleicher Stelle einen negativen Substituenten enthalten.



Die genauen optischen Vergleiche der Farbintensität von Methylorange und von Helianthin wurden durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten in bekannter Weise ausgeführt. Wegen der starken Farbintensität konnten nur sehr verdünnte wäßrige Lösungen untersucht werden und zwar am schärfsten mit der blauen Quecksilberlinie $\lambda = 436 \mu\mu$. Methylorange wurde außerdem zur Vermeidung eines allfälligen, durch Hydrolyse entstehenden Fehlers auch bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali gemessen. Das Resultat ist bemerkenswert: alle diese Lösungen sind innerhalb der Versuchsfehler optisch identisch und bestätigen zugleich durch die Konstanz des Absorptionsverhältnisses oder der Molekular-Extinktion $A = E \cdot v$ bei wechselnder Verdünnung (v_{10000} bis v_{50000}) die Gültigkeit von Beers Gesetz.

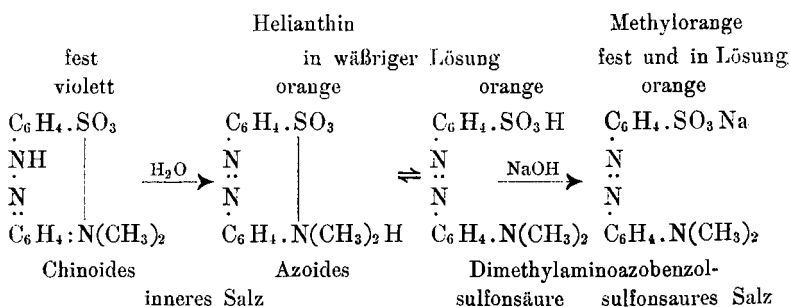
	v	$A = E \cdot v$
Methylorange in Wasser + 10 Mol. Natronlauge	10000	19600
Dasselbe	50000	19400
Methylorange in reinem Wasser	10000	20200
Dasselbe	50000	20900
Helianthin in reinem Wasser	10000	20500
Dasselbe	50000	19900

Dadurch wird also bewiesen: das in fester Form als 'violette, chinoides Salz beständige Helianthin wird durch Übergang in wäßrige Lösung praktisch vollständig in eine azoide Form verwandelt, die auch in der alkalischen Lösung vorhanden ist und als Methylorange in fester Form fixiert werden kann¹⁾. Der nähere Zustand der rein

¹⁾ Bemerkenswert sowohl für die Empfindlichkeit der Extinktionsmethode als auch als Nachweis der Selbstzersetzung vieler organischer Stoffe ist die Beobachtung, daß selbst das anscheinend ganz unveränderliche Helianthin nach etwa einem halben Jahr einen um 10—15% größeren Extinktionskoeffizienten im Blau aufwies, der erst nach dem Umkrystallisieren wieder auf den normalen Wert zurückging, also zweifellos auf ein Zersetzungsprodukt zurückzuführen war.

wäßrigen (nicht alkalischen) Helianthinlösung ergibt sich aus Folgendem: Helianthin ist nach Salm¹⁾ etwa 4—5-mal so schwach wie Essigsäure, also selbst in sehr verdünnten Lösungen nur sehr wenig ionisiert. Der dissoziierte Anteil muß aus den Ionen der offenen Azosulfonsäure bestehen. Der undissoziierte Anteil wird aus einem Gleichgewicht von undissoziierter Azosäure und innerem (daher auch undissoziiertem) azoidem Salz bestehen. Die Lage dieses Gleichgewichts ist zwar unbekannt, aber auch für die Erklärung der Funktion des Helianthins als Indicator deshalb belanglos, weil beide im Gleichgewicht befindliche Stoffe als azoide Formen orangegelb sind.

Die Verhältnisse sind also folgendermaßen zu veranschaulichen:



Wie man hieraus ersieht, wäre an sich auch ein dem violetten Helianthin isomeres, oranges, festes Helianthin der zweiten Formel entsprechend möglich, ebenso wie z. B. vom Dimethylaminoazobenzol isomere violette und gelbe Salze existieren. Auch schienen einige Literaturangaben darauf hinzuweisen, wonach z. B. der Farbstoff aus alkalischer Lösung durch Essigsäure »rotgelb« gefällt werden soll. Dennoch gelang es trotz aller Variation der Versuchsbedingungen niemals, ein alkalifreies, oranges Helianthin zu erhalten. Das orange, azoide Helianthin ist wohl ebenso wenig stabil wie das orange feste Sulfonat des Dimethylaminoazobenzols; intramolekulares und extramolekulares Sulfonat scheinen danach nur chinoid zu existieren, und die obige Angabe ist zu berichtigen.

Wir kommen nun zu der Funktion von Methylorange und Helianthin als Indicatoren. Beide Stoffe sind in rein wäßriger Lösung trotz der neutralen Reaktion von Methylorange und der sauren Reaktion von Helianthin optisch identisch und zwar azoid. Wenn durch Zusatz starker Säuren die stets äußerst verdünnt angewandte und daher gelbliche Lösung violett, also chinoid wird, so führt sowohl die Theorie als auch der Versuch zu der Annahme von Gleich-

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. **12**, 99.

gewichten zwischen azoiden und chinoiden Formen in diesen sauer reagierenden Lösungen, die allerdings unter den Bedingungen der Titration durch starke Säuren fast vollständig von der Azoseite nach der Chinonseite (bezw. umgekehrt beim Alkalisieren) verschoben worden.

Dies wurde durch die folgenden optischen Messungen nachgewiesen, wonach sich die Molekularextinktion mit zunehmender Konzentration der Wasserstoffionen in dem Sinne verschiebt, wie es das Absorptionsspektrum der violetten Formen erwarten läßt. Die gelben Azoformen absorbieren das Blau stärker als die violetten Chinonformen. Dementsprechend sinkt die molare Absorption für die blaue Quecksilberlinie bei Helianthinlösungen um so stärker, je mehr man sie ansäuert. Dies zeigt die folgende Tabelle der

Molekular-Extinktionen (A) in $\frac{1}{10000}$ -Lösungen.

Helianthin in reinem Wasser	A = 20500,
» » Wasser + 2 Mol. Salzsäure	» = 13670,
» » » + 6 » »	» = 10570,
» » » + 12 » »	» = 8930.

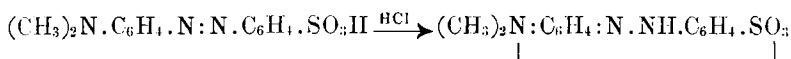
Da hiernach mit zunehmender Wasserstoffionen-Konzentration die Menge der chinoiden Form zunimmt, muß natürlich auch in der wäßrigen Helianthinlösung bereits eine sehr kleine Menge der chinoiden Form vorhanden sein, da diese ja partiell als Säure dissoziiert ist, also eine gewisse Menge Wasserstoffionen enthält. Doch ist deren Konzentration überaus gering und daher die Menge der chinoiden Form, wie die obigen Extinktionen zeigen, praktisch gleich Null. Ferner wird Helianthin als Indicator nur in so stark verdünnten Lösungen verwendet, daß schon ein Tropfen einer starken Säure einen so großen Überschuß von Wasserstoffionen (auf 1 Mol. Farbstoff bezogen) hervorbringt, um fast alle gelben, azoiden Molekeln in violette, chinoiden Molekeln umzuwandeln.

Zuletzt ist noch die Frage nach der chemischen Natur des in angesäuerten Helianthinlösungen enthaltenen Stoffs zu erledigen. Derselbe könnte entweder das intramolekulare Salz, also chemisch identisch mit festem Helianthin sein, oder das chinoiden Hydrochlorid des Helianthins darstellen. Dieses Salz ist jedoch, wie sich ergab, sehr unbeständig. Die Literaturangabe, daß es aus Methylorangellösungen durch konzentrierte Salzsäure gefällt werde, ist dahin zu berichtigen, daß solche Niederschläge meist nur 1—2 % statt der für das Hydrochlorid verlangten 10.4 % Chlor enthalten; Helianthin wird überhaupt nur durch Umkrystallisieren aus heißer konzentrierter Salzsäure, aber selbst dann noch nicht vollständig, in das Hydrochlorid verwandelt; denn derartige Präparate enthielten in trockenem Zustande noch nicht ganz 9 % Chlor, also noch mehr als 10 % unverändertes Helianthin.

Dieses Hydrochlorid kristallisiert in violetten Nadeln, die trocken durch Oberflächenreflex bräunlich, aber beim Übergießen mit rauchender Salzsäure wieder rein violett erscheinen, also tatsächlich das chinoides Salz $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}:\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$ und nicht das ebenfalls denkbare azoide Salz $\text{ClH}(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$ sind. Somit ist es, wegen der Gleichfarbigkeit von festem Helianthin und festem Hydrochlorid im Prinzip gleichgültig, ob der Farbumschlag in der verdünnten wäßrigen Lösung von Orange in Violett auf dem Übergang der azoiden Form in violettes, chinoides Helianthin oder in violettes Helianthin-Hydrochlorid beruht. Theoretisch muß natürlich auch hier ein Gleichgewicht beider vorhanden sein. Praktisch wird aber unter den Versuchsbedingungen das Hydrochlorid nur in ganz geringer Menge vorhanden sein, und zwar auf Grund folgenden Versuchs:

Je 100 ccm gleichkonzentrierter ($^a/_{50000}$) alkoholischer Lösungen von Helianthin und von Benzolazodibromanilin (das als sehr schwach basischer Aminoazokörper gewählt wurde, aber wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser die Verwendung alkoholischer Lösungen nötig machte), wurden so lange mit starker, wäßriger (etwa 30-prozentiger) Salzsäure versetzt, bis der Farbumschlag in Violett, der in diesen Alkohollösungen viel langsamer und unschärfer auftrat als in Wasser, vollkommen vollzogen war. Die Lösung des Helianthins brauchte hierzu weniger als 1 ccm, die des Benzolazodibromanilins aber fast 60 ccm. Da nun aber Helianthin als Säure dissoziiert, und somit als Base unvergleichlich schwächer sein muß, als das gebromte Aminoazobenzol, so müßte es zur Bildung des violetten Hydrochlorids in derselben Lösung unvergleichlich viel mehr Salzsäure brauchen. Wenn also das Dibromaminoazobenzol erst durch sehr viel Salzsäure vollkommen in das violette Hydrochlorid übergeht, so kann die etwa 60-mal geringere Menge Salzsäure aus der gelben Helianthinlösung wohl nicht das violette Hydrochlorid, sondern nur das violette innere Salz erzeugen.

Der Farbumschlag von Methylorange oder Helianthin beim Ansäuern der stark verdünnten Lösungen beruht also auf einem Übergang von orangegelben, azoiden Formen in violette, chinoiden Formen und zwar im wesentlichen auf einer Isomerisation der orangefarbenen Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure zu dem violetten, chinoiden, inneren Salz¹⁾:



¹⁾ Welche Verwirrung über die Funktion dieses Indicators bisher geherrscht hat, zeigt nicht nur die hiermit auch hinfällige Annahme eines hypothetischen »Zwitterions«, sondern auch die weitverbreitete, in E. BAUERS

Diese an sich etwas eigentümlich erscheinende, katalytisch durch verdünnte Säuren erzeugte Isomerisation verliert ihre Auffälligkeit, wenn man sich erinnert, daß der umgekehrte Vorgang, der Übergang des violetten Helianthins in die orange-gelbe, wäßrige Lösung, ebenfalls katalytisch und zwar durch reines Wasser erfolgt. Es handelt sich eben auch hier um Übergänge oder Gleichgewichtsverschiebungen zwischen der gelben und violetten Reihe, wie sie bei den isomeren gelben und violetten Aminoazobenzolsalzen bereits durch noch indifferentere Lösungsmittel erfolgen.

Der im Vorangehenden bereits verwerteten optischen Untersuchung seien noch einige präparative Details angefügt.

Daß die gelbe Aminoazobenzolsulfonsäure und deren violette Alkylderivate gleichfarbige und zwar hellorange Alkalisalze liefern, wurde durch Darstellung der zum Teil noch unbekanntenen Natrium-, Kalium- und Ammoniumsals nachgewiesen. Ferner wurde das Homologe des Helianthins, die bisher noch unbekanntete Diäthylaminoazobenzolsulfonsäure, aus Diazobenzolsulfonsäure und Diäthylanilin gewonnen; sie ist im festen Zustande wie das Helianthin violett, obgleich die gewöhnlichen Salze des Diäthylaminoazobenzols den orangen Azotypus mehr bevorzugen, als die des Dimethylkörpers. Der in Wasser äußerst schwer lösliche Farbstoff gibt aber natürlich auch eine rein gelbe Alkalilösung.

Dimethylamino-azobenzolcarbonsäure, bisher auch noch nicht dargestellt, wurde zum Vergleich mit Helianthin aus diazotierter p -Aminobenzoesäure und Dimethylanilin gewonnen und durch Umwandlung in das Natriumsalz gereinigt. Die daraus durch Essigsäure gefällte Säure ist, im Unterschiede zum Helianthin, orange; sie dürfte wohl nicht das intramolekulare azoide Salz, sondern die offene Azocarbonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ sein, da sich aus Benzoesäure und Dimethylaminoazobenzol kein extramolekulares Salz isolieren läßt.

Analyse des Na-Salzes: Ber. Na 7.9. Gef. Na 7.8.

»Spektroskopie und Colorimetrie« angeführte Ansicht, daß der Farbstoff, weil in rein wäßriger Lösung wenig dissoziiert, die Farbe des Ions nicht zur Entwicklung bringe, sondern erst auf Zusatz einer Base die Farbe des Säureions und damit den Farbumschlag erzeuge. Hiervon ist also fast überall das Gegenteil richtig. Der violette Farbstoff bildet eben dieselbe gelbe Lösung, wie das Alkalisalz, obgleich erstere deutlich sauer ist und letztere stark alkalisch sein kann. Der Farbumschlag erfolgt auch gar nicht durch Alkalisieren, sondern durch relativ großen Überschuß von starken Säuren, und außerdem nicht durch Vermehrung, sondern durch Verminderung der farbigen Ionen. Die Ionentheorie ist also auch hier nicht in stande gewesen, eine Theorie der Indicatoren zu liefern.

Das Hydrochlorid der Carbonsäure ist viel beständiger als das des Helianthins. Es krystallisiert völlig rein aus wäßriger Salzsäure in violetten Nadelchen,

Ber. HCl 11.6. Gef. HCl 12.0,

und bildet sich auch quantitativ durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über die feste Säure, während Helianthin unter diesen Bedingungen nur schwierig und unvollständig Salzsäure addiert.

Ber. HCl 11.6. Gef. HCl 12.2.

Für die Ausföhrung der Versuche möchte ich Hrn. F. Hilscher auch an dieser Stelle bestens danken.

214. Edgar P. Hedley: Spektroskopische Untersuchung isomerisierbarer Nitrokörper im Ultraviolett.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Die folgende Untersuchung habe ich unternommen, um einen tieferen Einblick in die Beziehungen zwischen den farblosen Nitroverbindungen und ihren farbigen Isomeren zu erhalten. Fast alle organischen Stoffe, die bisher spektroskopisch im Ultraviolett untersucht wurden, waren Ringverbindungen und zum größten Teil Glieder der aromatischen Reihe. Da nun aber auch gewisse aliphatische Nitroverbindungen mit offener Kette Farbe aufweisen, hat sich das Interesse, welches man ihrer Untersuchung entgegenbringt, erheblich gesteigert. Speziell handelte es sich um die exakte Beantwortung folgender Fragen: 1. sind alle Mononitroparaffine und alle ihre Derivate farblos in sämtlichen Lösungsmitteln? 2. erscheint die Farbe erst bei Dinitroparaffinen, deren zwei Nitrogruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind? 3. kann man diese farbigen Nitroverbindungen in gewissen Lösungsmitteln farblos erhalten?

Die in dieser Untersuchung befolgte Methode ist dieselbe, welche von Hartley seit 1879 in ausgedehntem Maße angewendet worden ist¹⁾. Lösungen von bestimmter Konzentration werden optisch untersucht, indem man das Spektrum photographiert, welches von glühenden Metall-Elektroden ausgesandt wird, nachdem die Strahlen die Lösung in stufenweise fortschreitender Schichtdicke passiert haben. Das Spektrum dehnte sich aus von der Wellenlänge 6438 im sichtbaren Teil bis zur Wellenlänge 2024 im Ultraviolett. Nach den so erhaltenen Photographien werden »Molekularvibrationskurven« gezeichnet, indem

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 685 [1885].