

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

**VON**

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**

---

**HUNDERT UND VIERUNDZWANZIGSTER BAND.**

---

**MIT ZWEI FIGURENTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1877.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**NEUE FOLGE**

**HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT**

**VON**

**HERMANN KOLBE.**

---

**BAND 16.**

---

**MIT ZWEI FIGURENTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1877.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**

Sci 1285·218  
✓

HARVARD COLLEGE LIBRARY  
TRANSFERRED FROM  
CHEMICAL LABORATORY

DEC 2 1930

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# INHALT

## des sechszehnten Bandes.

(Neue Folge.)

### Erstes und zweites Heft.

(10. Juli 1877.)

|   | Seite |
|---|-------|
| M. Nencki: Ueber die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Sulfocycansäure und ihre Salze.....     | 1     |
| J. H. Jäger: Die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monoamine..... | 17    |
| H. Kolbe: Die Benzoylcarbonsäure.....   | 29    |
| Dr. Oscar Hartmann: Ueber Derivate der Paraoxybenzoësäure.....                                      | 35    |
| Dr. Oscar Loew: Ueber die Einwirkung des Cyans auf Albumin.....                                     | 60    |
| Ernst von Meyer: Ueber Osmiumoxysulfide.....  | 77    |
| Clemens Winkler: Mineraluntersuchungen.....   | 86    |
| L. F. Nilson: Ueber ein Oxysulfarsenit von Barium.....  | 93    |

### Drittes, viertes und fünftes Heft.

(11. August 1877.)

|   |    |
|---|----|
| Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:<br>XXV. Ueber Magnesium, Calcium, Strontium und Barium..... | 97 |
|---|----|

|   | Seite |
|---|-------|
| Dr. Paul Bässler: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyanid.....                                     | 125   |
| Dr. E. Drechsel: Ueber die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien.....   | 169   |
| Derselbe: Ueber einige neue carbaminsaure Salze.....  | 180   |
| Derselbe: Zwei neue Bildungsweisen des Cyanamids....  | 201   |
| Josef Maria Eder: Ueber die Einwirkung von Ferridcyaniden auf metallisches Silber.....                                      | 211   |
| Dr. Harry J. Smith: Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoëssäuren.....  | 218   |
| C. Friedel und J. M. Crafts: Ueber eine neue und allgemeine Methode der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Acetonen etc..... | 233   |
| H. Ritthausen: Nachtrag zur Mittheilung: „Neue Methode zur Analyse der Milch etc.....“                                      | 237   |
| Clemens Winkler: Berichtigung..   | 240   |

## Sechstes, siebentes und achtes Heft.

(15. December 1877.)

|   |     |
|---|-----|
| L. F. Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.....  | 241 |
| R. Fresenius: Analyse der warmen Quelle zu Assmannshausen.....  | 278 |
| G. Hüfner: Ueber quantitative Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer.....  | 290 |
| Dr. J. W. Gunning: Ueber sauerstoffgasfreie Medien...   | 314 |
| Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:<br>XXVI. Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen .....   | 323 |
| S. M. Jörgensen: Kleinere Mittheilungen: 1) Wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat; 2) Platinoxyduloxyd; 3) Verhalten des Wasserstoffplatinchlorids gegen Silbernitrat..... | 342 |
| Dr. Ernst Blankenhorn: Einwirkung der Sulfo-cyan-säure auf Alkohole.....  | 358 |
| Dr. O. Hartmann: Ueber Darstellung von Propylglykol   | 383 |

## Neuntes und zehntes Heft.

(31. December 1877.)

|   | Seite |
|---|-------|
| W. Ostwald: Volumchemische Studien.....   | 385   |
| Dr. Hugo Kupferberg: Beitrag zur Kenntniss der drei<br>isomeren Oxybenzoësäuren.....  | 424   |
| Dr. Ludwig Wenghöffer: Ueber das Verhalten von<br>Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid gegen<br>Anilin und Anilide..... | 448   |
| Dr. R.: Vertrauliches Schreiben an Professor Kolbe.....   | 467   |
| Register.....   | 473   |



# Ueber die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Sulfoocyansäure und ihre Salze;

von

**M. Nencki.**

Vor ungefähr vier Jahren mit Untersuchungen über Sulfoharnstoff beschäftigt, habe ich gefunden, dass Sulfoharnstoff durch Essigsäureanhydrid zu Acetylsulfoharnstoff und durch Monochloressigsäure zu salzsaurem Glykolylsulfoharnstoff umgewandelt wird.<sup>1)</sup> Während ich noch mit den Analysen des letzteren Körpers beschäftigt war, haben fast gleichzeitig Maly<sup>2)</sup> und Volhard<sup>3)</sup> ihre Arbeiten über den gleichen Gegenstand veröffentlicht, weshalb ich mich veranlasst sah, meine Untersuchungen hierüber einzustellen. Dagegen suchte ich zu erforschen, wie Essigsäureanhydrid gegenüber dem, dem Sulfoharnstoff isomeren Rhodanammonium sich verhalten würde. Gemeinschaftlich mit Leppert<sup>4)</sup> haben wir dann gefunden, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Rhodanammonium essigsäures Ammoniak, Acetamid, Blausäure und Acetylpersulfoocyansäure entstehen. Die letztere Substanz hat kürzlich Ph. de Clermont<sup>5)</sup> auch durch directe Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Persulfoocyansäure dargestellt.

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 598.

2) Anz. d. Akad. d. Wiss. z. Wien 1873, No. 6.

3) Ann. Chem. Pharm. **166**, 383.

4) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 902.

5) Bull. de la Soc. chim. **25**, 525.





die Substanz nur noch einmal aus siedend heissem Wasser umzukrystallisiren, um sie in chemisch reinem Zustande zu erhalten.

Die Elementaranalysen dieser Verbindung zeigten, dass ihr die empirische Formel  $C_3H_3NS_2O$  zukommt.

0,2551 Grm. der über  $SO_4H_2$  getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,2527 Grm.  $CO_2$  und 0,0576 Grm.  $H_2O$  oder 27,00% C und 2,50% H.

0,400 Grm. gaben 0,3968 Grm.  $CO_2$  und 0,0820 Grm.  $H_2O$  oder 27,05% C und 2,27% H.

0,2729 Grm. aus Alkohol umkrystallisirter Substanz gaben 0,2778 Grm.  $CO_2$  oder 27,76% C und 0,056 Grm.  $H_2O$  oder 2,28% H.

0,4208 Grm. der aus Wasser umkrystallisirten Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach Carius<sup>1)</sup> 1,4768 Grm.  $SO_4Ba$  oder 48,19% S.

0,2552 Grm. der Substanz gaben 0,8908  $SO_4Ba = 47,94\%$  S.

0,4489 „ „ „ „ 1,5510  $SO_4Ba = 47,98\%$  „ S.

0,2299 Grm. der Substanz, mit  $CuO$  verbrannt, gaben 21,5 Ccm. N-Gas bei 710 Barometerst. und  $12,5^\circ T.$  oder 10,80% N.

0,3885 Grm. der Substanz, mit  $CuO$  verbrannt, gaben 36 Ccm. N-Gas bei  $15^\circ T.$  und 710 Barometerst. oder 10,26% N.

Die Zusammenstellung der analytischen Data ergibt daher mit der obigen Formel genaue Uebereinstimmung.

---

1) Die Schwefelbestimmungen mussten mit starker Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 ausgeführt werden und das Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre so lange fortgesetzt, bis kein Druck mehr vorhanden war. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Substanz hat sich immer Schwefel abgeschieden, der nur schwer oxydirt wurde. Dem schwefelsauren Baryt war dann auch nach wiederholtem Eindampfen der Salpetersäure constant salpetersaures Barium beigemischt, das erst nach dem Glühen des  $SO_4Ba$  durch Waschen mit  $HCl$  entfernt wurde. Die Schwefelbestimmungen wurden von Herrn Dr. Hammerbacher ausgeführt. Bestimmungen mit Soda und chlorsaurem Kalium missglückten bei dieser Substanz stets. Mischungen der Substanz mit Soda und chlorsaurem Kalium, auch bei bedeutend grösserem Gehalt an Soda als gewöhnlich, explodirten jedesmal. Auch bei den volumetrischen Stickstoffbestimmungen bin ich bei dieser Substanz auf Schwierigkeiten gestossen. Verbrennungen mit  $PbCrO_4$  gaben keinen constanten und stets zu hohen N-Gehalt. Dem Gase war Sauerstoff beigemischt, nachweisbar durch Pyrogallussäure. Ich habe daher bei der N-Bestimmung diese, so wie die weiter zu beschreibenden Substanzen immer mit  $CuO$  verbrannt.

#### 4 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

|        | Versuch. |       |            | Theorie.       |            |
|--------|----------|-------|------------|----------------|------------|
| C      | 27,00    | 27,05 | 27,76 pCt. | C <sub>3</sub> | 27,06 pCt. |
| H      | 2,50     | 2,27  | 2,28 „     | H <sub>3</sub> | 2,18 „     |
| S      | 48,19    | 47,94 | 47,98 „    | S <sub>2</sub> | 48,12 „    |
| N      | 10,30    | 10,26 | — „        | N              | 10,51 „    |
|        |          |       |            | O              | 12,18 „    |
| <hr/>  |          |       |            |                |            |
| 100,00 |          |       |            |                |            |

Dieser schön krystallisirende Körper, der die Eigenschaften einer Säure hat und den ich Rhodaninsäure nennen werde, ist nur sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und wird am besten aus siedend heisser wässriger Lösung umkrystallisirt. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, ebenso in freien und kohlen-sauren Alkalien, so wie in Ammoniak. Aus den alkalischen Lösungen wird er durch Mineralsäuren und Essigsäure gefällt. Auf Lakmuspapier reagirt er sauer und schmeckt schwach bitter. Man erhält 25—30 pCt. Rhodaninsäure von dem Gewichte der angewandten Chloressigsäure.

Die Rhodaninsäure giebt mit den Lösungen der meisten Metallsalze, vorzugsweise aber derjenigen, die zu Schwefel grössere Verwandtschaft haben als zu Sauerstoff, in Wasser schwer oder gar nicht lösliche, zum Theil krystallinische Niederschläge, die entweder Salze der Rhodaninsäure oder häufiger Doppelsalze mit der betreffenden Metalllösung sind, indem die Säure eine ausgesprochene Neigung hat, Doppelsalze zu bilden.

Rhodaninsaures Kupfer =  $(C_3H_2NS_2O)_2Cu + H_2O$  wird erhalten durch Vermischen wässriger Rhodaninsäurelösung mit verdünnter Kupfervitriollösung als ein amorpher, gelbgrüner Niederschlag, der beim Trocknen schmutzig gelb wird.

0,2207 Grm. dieses Salzes gaben 0,0502 Grm. CuO = 18,12 % Cu und 0,1622 Grm. lieferten 12 Ccm. N-Gas bei 15° T. und 713 Bst. oder 8,11 % N.

Die obige Formel verlangt 8,10 % N und 18,37 % Cu.

Wird dieses Salz in viel kochendem Wasser vertheilt und mit heisser Salzsäure übergossen, so löst es sich mit gelbrother Farbe zum grossen Theil wieder auf mit Hinterlassung eines harzigen Rückstandes von zersetzter Rho-

daninsäure, und aus der siedend heiss filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten in goldgelben Nadeln ein schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung:  $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$ . Eine vollständige Analyse dieses über  $SO_4H_2$  getrockneten Kupferchlorürsalzes ergab folgende Zahlen:

0,2476 Grm. gaben 0,1823 Grm.  $CO_2$  und 0,047  $H_2O$  oder 20,08 % C und 2,12 % H und 0,2404 Grm. gaben 0,177 Grm.  $CO_2$  und 0,0502 Grm.  $H_2O$  oder 20,07 % C und 2,31 % H.

0,3023 Grm. gaben 0,1130 Grm.  $AgCl$  oder 9,24 % Cl.

0,5300 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1112 Grm.  $CuO$  oder 16,76 % Cu.

Ein anderes, noch einmal aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirtes Präparat lieferte folgende Zahlen:

0,1948 Grm. der Substanz gaben 0,0418  $CuO$  = 17,134 % Cu.

0,3640 " " " " 0,1438  $AgCl$  = 9,765 % Cl.

0,0990 " " " " 0,2555  $SO_4Ba$  = 35,3 % S.

0,1969 " " " " 13,6 Ccm. N-Gas bei 11° T. und 714 Mm. Barometerst. oder 7,55 % N.

|    | Versuch.             |         |       | Theorie.              |  |
|----|----------------------|---------|-------|-----------------------|--|
|    | I.                   | II.     |       | $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$ |  |
| C  | 20,08 und 20,07 pCt. | — pCt.  | $C_6$ | 19,73 pCt.            |  |
| H  | 2,12 " 2,31 "        | — "     | $H_6$ | 1,65 "                |  |
| N  | — " — "              | 7,55 "  | $N_2$ | 7,67 "                |  |
| S  | — " — "              | 35,30 " | $S_4$ | 35,07 "               |  |
| O  | — " — "              | — "     | $O_2$ | 8,77 "                |  |
| Cu | 16,76 " — "          | 17,13 " | Cu    | 17,39 "               |  |
| Cl | 9,24 " — "           | 9,76 "  | Cl    | 9,72 "                |  |

Das Salz  $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$  wurde in Wasser vertheilt und durch Einleiten von  $H_2S$  zersetzt. Aus der heiss von dem abgeschiedenen Schwefelkupfer filtrirten Lösung krystallisirte freie Rhodaninsäure in den für sie charakteristischen Formen aus. Zur völligen Sicherheit wurde die auskrystallisirte Substanz noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen über  $SO_4H_2$  der C- und H-Gehalt bestimmt.

0,289 Grm. der Substanz gaben 0,2884 Grm.  $CO_2$  und 0,0695 Grm.  $H_2O$  oder 27,21 pCt. und 2,67 pCt. H.

Die Formel  $C_3H_3NS_2O$  verlangt 27,06 % C und 2,18 % H.

Eine ammoniakalische Rhodaninsäurelösung giebt mit

## 6 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

ammoniakalischer Lösung von Kupfervitriol einen schwarzen körnigen Niederschlag, der ein Cuprammoniumsals zu sein scheint. Präparate verschiedener Darstellung haben jedoch keine übereinstimmenden Zahlen ergeben.

Wässrige Lösung der Rhodaninsäure bildet mit Bleilösungen mehrere Salze, die jedoch mikroskopisch untersucht nicht homogen erscheinen. Stark verdünnte Lösungen der Rhodaninsäure in 90 % Alkohol mit überschüssiger alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt erzeugen einen gelblichen, aus homogenen mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Sind die Lösungen concentrirter, so ist der Niederschlag amorph. Die Analyse eines unter dem Mikroskope ganz gleichmässig aussehenden krystallinischen Präparates, das über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet wurde, lieferte Zahlen, die ziemlich annähernd auf die Formel  $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O})_2\text{Pb} + \text{PbO}$  stimmen.

0,3285 Grm. der Substanz mit  $\text{NO}_3\text{H}$  im zugeschmolzenen Rohre oxydirt gaben 0,2823 Grm.  $\text{SO}_4\text{Pb}$  oder 58,71 % Pb.

0,5319 Grm. der Substanz gaben 0,2171 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0443 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 11,13 % C und 0,92 % H.

0,574 Grm. der Substanz gaben 19 Ccm. N-Gas bei 17° T. und 720 Mm. Barometerst. oder 3,64 % N.

| Versuch. |            | Theorie.      |            |
|----------|------------|---------------|------------|
| C        | 11,13 pCt. | $\text{C}_6$  | 10,38 pCt. |
| H        | 0,92 „     | $\text{H}_4$  | 0,58 „     |
| N        | 3,64 „     | $\text{N}_2$  | 4,00 „     |
| Pb       | 58,71 „    | $\text{Pb}_2$ | 59,64 „    |

Auch die Niederschläge, die durch  $\text{NO}_3\text{Ag}$  in Rhodaninsäurelösungen hervorgerufen werden, sind nicht homogen, zum Theil krystallinisch, zum Theil amorph. Ich habe sie nicht analysirt. Ammoniakalische Lösungen der Rhodaninsäure und des Silbers geben anfangs Niederschläge, die aber sehr bald schon in der Kälte unter Bildung von braunen Farbstoffen sich zersetzen. Bemerkenswerth und für die Beurtheilung der molekularen Structur der Rhodaninsäure von Bedeutung ist es, dass Rhodaninsäure mit Ammoniak kein Salz zu bilden im Stande ist. Wird eine concentrirte ammoniakalische Lösung der Säure, sei es auf dem Wasserbade, sei es im Exsiccator, über



## 8 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

sungen von Chloressigsäure auch mit anderen Salzen der Rhodanwasserstoffsäure, — geprüft wurde darauf Rhodankalium und Rhodannatrium. Freie Rhodanwasserstoffsäure mit Chloressigsäure erwärmt liefert ein wesentlich anderes Produkt; das weiter unten beschrieben werden soll.

### Die Farbstoffe der Rhodaninsäure.

Die Rhodaninsäure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie in Farbstoffe übergeht. Mit schwach oxydirenden Agentien, so mit Jod in alkoholischer Lösung, rothem Blutlaugensalz, am zweckmässigsten jedoch mit Eisensalzen (Eisenchlorid oder Eisenvitriol) in wässriger Lösung erwärmt, geht sie unter schwacher Gasentwicklung in einen rothbraunen, in Wasser sehr wenig löslichen Farbstoff über, der aber nicht homogen ist, sondern mindestens aus zwei verschiedenen Oxydationsprodukten der Rhodaninsäure besteht. Da mir ursprünglich die Kenntniss dieser Farbstoffe nicht ohne praktische Bedeutung zu sein schien, so habe ich auf Grund mehrfacher Versuche folgendes Verfahren als das ergiebigste ermittelt.

Ein Theil Rhodaninsäure wird in siedend heissem Wasser gelöst und noch heiss mit einer concentrirten Lösung von 5 Theilen Eisenchlorid versetzt. Es entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, offenbar ein Eisensalz der Rhodaninsäure, der jedoch in wenigen Augenblicken schön braunroth wird, und gleichzeitig findet Gasentwicklung statt. Nach etwa einer halbstündigen Digestion auf dem Wasserbade lässt man erkalten, worauf sich der Farbstoff als körniger Niederschlag zu Boden absetzt. Die darüber stehende Flüssigkeit wird nun abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr die Eisenreaction zeigt. Hierauf auf Fliesspapier und zuletzt über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt über 80 pCt. von dem Gewichte der angewandten Rhodaninsäure. Das während des Erwärmens entweichende Gas ist hauptsächlich Kohlenoxysulfid, kenntlich schon an

dem charakteristischen Geruche. Entzündet brannte es mit schwach blauer Flamme, und über Quecksilber aufgefangen wurde das Gas von Kalistückchen fast vollständig absorbiert. Das Kali, in wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, entwickelte reichlich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Aus dem Rohprodukte habe ich auf folgende Weise einen Farbstoff, den ich Rhodaninroth nennen werde, isolirt.

Der über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknete Farbstoff wurde mit 90 pCt. Alkohol gekocht und nach dem Erkalten von dem ungelösten filtrirt. Das alkoholische Filtrat verdunstet, der Rückstand mit stark verdünntem Ammoniak aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der entstandene Niederschlag sorgfältig auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, zunächst auf Fliesspapier, sodann über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bis zu constantem Gewichte getrocknet ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2398 Grm. der Substanz in offenem Rohre mit  $\text{PbCrO}_4$  verbrannt gaben 0,2538 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0930 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und hinterliessen 0,0055 Grm. Asche, aus Eisenoxyd bestehend, oder nach Abzug der Asche 29,59 % C und 1,56 % H.

0,1904 Grm. gaben 0,5978 Grm.  $\text{BaSO}_4$  oder nach Abzug der Asche 44,11 % S.

0,305 Grm. oder 0,2987 Grm. aschefrei mit  $\text{CuO}$  verbrannt gaben 32 Ccm. N-Gas bei  $13^\circ$  T. und 701 Barometerst. oder 11,70 % N.

0,2217 Grm. oder 0,2171 Grm. aschefrei gaben 23 Ccm. N-Gas bei 709 Barometerst. und  $12^\circ$  T. oder 11,70 % N.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass dem Rhodaninroth die Formel:  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_5\text{O}_3$  zukommt.

| Versuch. |                    | Theorie.     |         |
|----------|--------------------|--------------|---------|
| C        | 29,59 %            | $\text{C}_9$ | 29,75 % |
| H        | 1,56 „             | $\text{H}_5$ | 1,88 „  |
| N        | 11,70 „ u. 11,70 % | $\text{N}_3$ | 11,57 „ |
| S        | 44,11 „            | $\text{S}_5$ | 44,07 „ |
|          |                    | $\text{O}_3$ | 13,23 „ |

Die Entstehung des Rhodaninroth erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:





## 10 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

Das Rhodaninroth stellt im trocknen Zustande ein braunrothes Pulver dar, das beim Reiben grünen metallischen Glanz annimmt. In heissem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether, leicht in kaustischen kohlelsauren Alkalien und Ammoniak. Die Lösungen sind prächtig roth, ähnlich der Orseille. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Säuren in amorphen braunrothen Flocken gefällt. Das Rhodaninroth zeigt demnach Eigenschaften einer Säure, obgleich es mir nicht gelang, Salze mit Alkalien zu erhalten. Heisse wässrige oder auch ammoniakalische Lösungen des Rhodaninroths geben mit Kupfer- und Silberlösungen amorphe braunrothe Niederschläge, unlöslich in überschüssigem Ammoniak. Das Rhodaninroth gleicht darin der Rhodaninsäure, die, wie oben erwähnt, ebenfalls nur mit Metallen Salze bildet, welche im Allgemeinen grössere Verwandtschaft zu Schwefel als zu Sauerstoff zeigen. Aus dem in kaltem Alkohol ungelöst gebliebenen Theil des Rohproduktes, etwas mehr wie die Hälfte der Gesamtmenge betragend, kann durch wiederholtes Ausziehen mit heissem Alkohol Verdunsten der alkoholischen Lösung, Wiederaufnehmen des Rückstandes mit verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure oder Essigsäure ein brauner amorpher Farbstoff gewonnen werden, der sich mit schön violetter Farbe in Alkalien löst, der aber nicht homogen ist. Wird nämlich das Rohprodukt so lange mit  $\text{NH}_3$  extrahirt, als sich noch etwas löst, so bleibt nur Schwefel zurück; der letzte Antheil aber wird von Ammoniak nicht mehr mit violetter, sondern mit rein blauer Farbe gelöst. Die Elementaranalysen des Präparates ergaben auch zwar nahe stehende, jedoch nicht übereinstimmende Zahlen. So wurde in einer mit Essigsäure aus der ammoniakalischen Lösung gefällten und über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrockneten Portion gefunden: C 28,73%, H 2,24 und 38,05% S. Ein Präparat von einer anderen Darstellung herrührend und mit Salzsäure gefällt ergab: C 30,9%, H 2,62%, S 39,49% nach der Methode von Carius und 39,59% nach der von Kolbe bestimmt. Aus diesen Analysen geht jedenfalls hervor, dass dieses Pro-

dukt in 100 Theilen weniger Schwefel enthält und durch weitere Abspaltung von S vielleicht als COS aus der Rhodaninsäure entsteht.

Sowohl das Rhodaninroth, als auch der violette Farbstoff werden in der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säuren auf Seide und Wolle direct fixirt. Alkalische Lösungen des Rohproduktes färben Baumwolle blau. Durch heisse Seifenlösungen wird die Farbe zum Theil wieder entfernt. Die Schönheit, die grosse Intensität der Farbstoffe, so wie ihre leichte Darstellung machten es wünschenswerth, ihre technische Anwendung zu versuchen. Das Haus Geigy u. Comp. in Basel hatte die grosse Freundlichkeit, grössere Quantitäten des Farbstoffes darzustellen und in Färbereien Versuche damit anstellen zu lassen. Das Rohprodukt hat sich auch wirklich in der Anwendung als „Orseilleersatz“ vortrefflich bewährt. Leider scheiterte die praktische Verwerthung an der Schwierigkeit, Chloressigsäure zu billigem Preise herzustellen, und manche von uns zur Chlorirung der Essigsäure angestellten Versuche lieferten keine günstigeren Resultate, als nach den bisherigen Methoden.

Wird ammoniakalische Rhodaninsäurelösung mit Chloralhydrat erwärmt, so entweicht in Strömen Chloroform, die Flüssigkeit nimmt eine dunkelbraune Färbung an und durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich ein gelbbrauner Farbstoff als körniger Niederschlag aus. Dieser Farbstoff, in Aether, Alkohol und Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löslich, wird ebenfalls durch Säuren aus der alkalischen Lösung auf pflanzlicher und thierischer Faser fixirt. Ich habe ihn jedoch nicht weiter untersucht.

### Die Carbaminsulfoessigsäure.

Die unerwartete Reaction, welche zwischen Chloressigsäure und sulfoeyansauren Salzen stattfindet, veranlasste mich, das Verhalten der Chloressigsäure zu freier Sulfoeyansäure zu prüfen. In der Erwartung, dadurch vielleicht Aufklärung über den Entstehungsprocess und molekulare

## 12 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

Struktur der Rhodaninsäure zu erhalten, habe ich ein Gemisch von 250 Grm. Rhodanammonium und 250 Grm. englischer Schwefelsäure, die letztere mit dem 4fachen Gewichte Wasser vorher verdünnt, aus einer Retorte destillirt, so lange, bis etwa  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit übergangen. Das Destillat liess ich etwa 12 Stunden zur Entfernung der Blausäure an der Luft stehen, sodann wurde filtrirt, der Flüssigkeit 30 Grm. reine Chloressigsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die während des Eindampfens entweichende Salzsäure war ein Anzeichen, dass auch hier eine Reaction stattfindet. Die Flüssigkeit wurde nun so lange auf dem Wasserbade verdunstet, bis aus einer herausgenommenen Probe beim Abkühlen Krystalle sich abschieden. Hierauf liess ich erkalten und filtrirte die abgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge ab, welche letztere weiter auf dem Wasserbade bis etwa auf die Hälfte ihres Volumens concentrirt, beim Erkalten zu einem aus wasserhellen rhombischen Tafeln bestehenden Krystallbrei erstarrte. Die erste Krystallisation ist in der Regel nicht homogen. Schon mit blossem Auge erkennt man, dass den wasserhellen rhombischen Krystallen in geringer Menge noch ein gelber Körper beigemischt ist. Die mikroskopische Untersuchung zeigt denn auch, dass der gelbe Körper Rhodaninsäure ist, leicht kenntlich an der Krystallform, so wie durch die Farbenreaction mit Eisensalzen. Die zweite Krystallisation ist dagegen ganz homogen. Die abfiltrirten Krystalle wurden mit wenig Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet. Einmal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, sind sie chlorfrei und chemisch rein. Die Elementaranalyse des über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrockneten Körpers, den ich Carbaminsulfocessigsäure nennen werde, ergab folgende Zahlen:

0,226 Grm. der Substanz gaben 0,2216 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,079 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 26,30 % C und 3,88 % H.

0,1845 Grm. gaben 17 Ccm. N-Gas bei  $14^0$  T. und 706 Mm. Bst. oder 10,03 % N.

0,2375 Grm. gaben, nach der Carius'schen Methode oxydirt, 0,4075 Grm.  $\text{SO}_4\text{Ba}$  oder 23,56 % S.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass dem Körper die Formel:  $C_3H_5NSO_3$  zukommt.

|   | Versuch.   |       | Theorie.   |
|---|------------|-------|------------|
| C | 26,30 pCt. | $C_3$ | 26,67 pCt. |
| H | 3,88 „     | $H_5$ | 3,70 „     |
| N | 10,03 „    | N     | 10,37 „    |
| S | 23,56 „    | S     | 23,70 „    |
|   |            | O     | 35,56 „    |

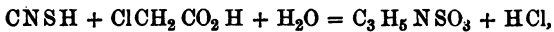
Die Carbaminsulfoessigsäure schmeckt und reagirt sauer. In Wasser, namentlich in der Wärme und Alkohol, ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Sie lässt sich gut und ohne jede Zersetzung aus heisser wässriger Lösung umkrystallisiren. Da der Gehalt an freier Sulfoeyansäure in den Destillaten, wie sie durch Erhitzen von Rhodansalzen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden, wechselnd ist, so war es nicht gut möglich, die Gewichtsverhältnisse für die vortheilhafteste Darstellung der Carbaminsulfoessigsäure zu ermitteln. Als in einem Versuche dem Destillate von 250 Grm. Rhodanammonium 50 Grm. Chloressigsäure zugesetzt wurden, erhielt ich nur Carbaminsulfoessigsäure, frei von Rhodaninsäure. Doch war die Ausbeute geringer als bei Anwendung von nur 30 Grm. Chloressigsäure, wo ich im Mittel aus mehreren Versuchen aus 30 Grm. Chloressigsäure etwa 5 Grm. Carbaminsulfoessigsäure erhielt.

Auf Grund der analytischen Resultate glaubte ich anfangs die zuerst von Heintz<sup>1)</sup> erhaltene Sulfoeyanessigsäure mit einem Molekül Krystallwasser  $CNS-CH_2CO_2H + H_2O$  vor mir zu haben. Leicht konnte ich mich jedoch überzeugen, dass dem nicht so ist. Nach Heintz schmilzt die Sulfoeyanessigsäure bei  $128^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch strahlig oder blättrig erstarrt. Ich habe den Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Substanz zum wiederholten Male constant bei  $143^\circ$  gefunden. In dem Augenblicke, wo sie geschmolzen ist, findet auch Gasentwicklung statt. Wurden

1) Ann. Chem. Pharm. 186, 232.

## 14 Nencki: Einwirkung der Monochloressigsäure

grössere Portionen der Säure vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so zersetzte sie sich unter heftiger Gasentwicklung. Die entweichenden, zum Husten reizenden Dämpfe habe ich sogleich als Cyansäure erkannt, und der hinterbliebene gelbliche Syrup krystallisirte auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr. Er war, wie ich mich nachher überzeugte, reine Sulfoglykolsäure. In der That zerfällt der von mir erhaltene Körper, ähnlich wie durch Hitze, unter dem Einflusse auch der gelindesten Reagentien quantitativ in Cyansäure und Sulfoglykolsäure. Die Reaction zwischen Chloressigsäure und Sulfocyansäure in wässriger Lösung erfolgt zweifellos nach der Gleichung:



und die molekulare Struktur der Carbaminsulfoessigsäure wird demnach durch die Formel:  $\text{NH}_2\text{COSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  ausgedrückt.

Es gelang mir nicht, Metallverbindungen der Carbaminsulfoessigsäure darzustellen, da die wässrige Lösung der Säure, z. B. mit Silberlösung versetzt, schon in der Kälte in Cyansäure und Sulfoglykolsäure zerfällt. Der entstandene, in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlösliche Niederschlag erwies sich als stickstofffrei und war sulfoglykolsaures Silber.

Wässrige Lösungen der Säure mit kalter Bleiessigsäurelösung versetzt giebt anfangs keine Trübung. Sehr bald entsteht jedoch ein weisser Niederschlag, der schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, gelb wird. Es entsteht nunmehr die Bleisulfoglykolsäure  $\text{Pb}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$ . Beim fortgesetzten Erwärmen entweicht Cyansäure, resp. deren Zersetzungsprodukt Kohlensäure, und der amorphe gelbe Niederschlag wird weiss und krystallinisch. Es ist dies das kürzlich von Claesson<sup>1)</sup> dargestellte bleisulfoglykolsaure Blei,  $\text{Pb}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2\text{Pb}$ . Unter dem Mikroskope zeigte sich das Salz aus vollkommen gleichmässig, aus flachen, meistens concentrisch gruppirten Prismen bestehend.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 123.

Ueber  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet ergab das stickstofffreie Salz folgende Zahlen:

0,4158 Grm. gaben 0,124 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0279 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 8,13 % C und 0,74 % H.

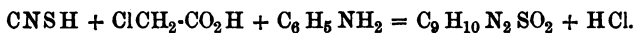
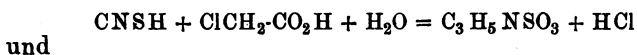
0,5356 Grm. mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt gaben 0,5412 Grm.  $\text{SO}_4\text{Pb}$  oder 69,03 % Pb und 10,65 % S. Das schwefelsaure Blei wurde nach Verjagung der Salpetersäure mit Alkohol angerührt und auf's Filter gebracht. Das Filtrat erwies sich sowohl vollkommen Pb-, als auch  $\text{SO}_4\text{H}_2$ -frei.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel  $\text{Pb}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2$  berechneten genau überein.

| Versuch. |         | Theorie. |         |
|----------|---------|----------|---------|
| C        | 8,13 %  | C        | 8,09 %  |
| H        | 0,74 „  | H        | 0,69 „  |
| Pb       | 69,03 „ | Pb       | 69,66 „ |
| S        | 10,65 „ | S        | 10,78 „ |
|          |         | O        | 10,78 „ |

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung zeigen zunächst, dass die Reaction zwischen Chloressigsäure und Sulfoeyansäure ganz anders verläuft, je nachdem die letztere als freie Säure oder in Form eines Salzes angewendet wird. Merkwürdigerweise ergiebt die nachfolgende Untersuchung des Herrn Dr. Jäger, dass die sulfoeyansauren Salze der aromatischen Monamine mit Chloressigsäure erwärmt im Wesentlichen ähnlich wie die freie Sulfoeyansäure sich verhalten.

Man hat nämlich:



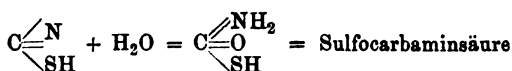
Im zweiten Falle übernimmt die aromatische Base die Rolle des Wassers im ersten, und da der Carbaminsulfoessigsäure die Structur  $\text{NH}_2\text{-CO-S-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$  zukommt, so ergiebt die Analogie für das Reactionsprodukt von Chloressigsäure auf rhodanwasserstoffsäures Anilin die Structurformel:



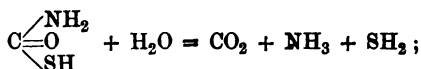
16 Nencki: Einwirk. d. Monochloressigs. auf Sulfoeyans.

d. h. der Körper ist Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure. Ueberdies zerfallen diese aromatischen Produkte analog der Carbaminsulfoessigsäure durch Wasseraufnahme in monosubstituirte Harnstoffe und Sulfoeykolsäure.

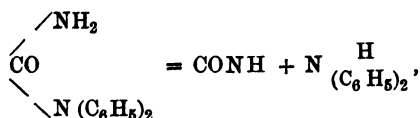
Nicht uninteressant ist der ausserordentlich leichte Zerfall der Carbaminsulfoessigsäure in Cyansäure und Sulfoeykolsäure. Man ersieht daraus, dass wenn die Sulfoeyansäure durch Wasseraufnahme nach der Gleichung  $CNSH + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + H_2S$  zerfällt, dies eigentlich in zwei Phasen geschieht:



und

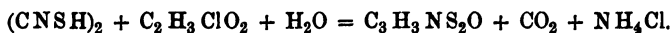


ferner da eine andere Strukturformel der Carbaminsulfoessigsäure nicht denkbar ist, ist die von mir beobachtete Spaltung ein Pendant zu der kürzlich von Michler<sup>1)</sup> gemachten Beobachtung, wonach der unsymmetrische Diphenylharnstoff bei der trocknen Destillation in Diphenylamin und Cyansäure zerfällt:



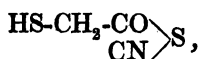
ein weiterer Beweis für die Carbimidnatur der Cyansäure.

Die Einwirkung der Chloressigsäure auf Rhodansalze ist ein etwas complicirter Process. Es treten hier zwei Moleküle Sulfoeyansäure in Reaction:



Berücksichtigt man nun, wie leicht die Chloressigsäure unter Austritt von Cl und OH in den zweiwerthigen Glykolyrest übergeht, so z. B. bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulfoharnstoff, so wird folgende Strukturformel der Rhodansäure sehr wahrscheinlich:

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 715.



d. h. sie ist ein Sulfoglykoläther der Rhodanwasserstoff-säure. Auch hier verläuft wohl die Reaction in 2 Phasen, indem zunächst Carbaminsulfoessigsäure entsteht, die aber gleich durch weitere Aufnahme von Wasser in Kohlen-säure, Ammoniak und Sulfoglykolsäure zerfällt, welche letztere mit einem zweiten Molekül der Sulfoeyansäure unter Wasseraustritt sich zu Rhodaninsäure vereinigt. Für die obige Structurformel der Rhodaninsäure spricht auch der Umstand, dass der durch Metalle in ihr vertretbare Wasserstoff jedenfalls mit S und nicht mit O verbunden ist. Es geht dies daraus hervor, dass die Rhodaninsäure mit Ammoniak kein Salz zu bilden im Stande ist, wohl aber mit Metallen, welche zu Schwefel grössere Affinität besitzen, als zu Sauerstoff. Schwieriger und wegen ihrer Mannichfaltigkeit jetzt nicht erklärbar ist der Entstehungs-modus der farbigen Derivate der Rhodaninsäure. Es bedarf dazu fortgesetzter, genauer Untersuchungen, die ich aber, gegenwärtig mit anderen Arbeiten beschäftigt, erst später wieder aufnehmen kann.

Bern, im Mai 1877.

---

## Die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monamine;

von

J. H. Jäger.

Im Anschluss an die Arbeit des Herrn Prof. Nencki erlaube ich mir im Nachstehenden einige Untersuchungen zu beschreiben, die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze aromatischer Monamine betreffend. Das unerwartete Resultat, das Nencki bei der Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodanammonium erhalten



hatte, liess es wünschenswerth erscheinen, diese Reaction weiter zu verfolgen und auch auf andere Rhodanverbindungen auszudehnen, zumal die Chloressigsäure gegen freie Sulfoeyansäure und gegen sulfoeyansaure Salze ein so ganz verschiedenes Verhalten zeigte.

Bei einer Vorprobe hatte Prof. Nencki beobachtet, dass wenn man anstatt nur Rhodanammonium und Monochloressigsäure, wie bei der Bildung der Rhodaninsäure, auf einander wirken lässt, noch Anilin zusetzt, die Reaction wohl eintritt, das Reactionsprodukt hingegen ein anderes ist.

Die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes überliess mir derselbe gütigst. Ausser dem Anilin zog ich noch das Toluidin in den Gang meiner Untersuchungen.

Zunächst musste ich mich überzeugen, ob die Reaction dieselbe ist bei Anwendung von Rhodananilin, wie bei Anilin und Rhodanammonium. Zu diesem Zweck stellte ich mir Rhodananilin dar. Ich verschaffte mir vorerst Rhodanwasserstoffsäure durch Destillation von Rhodanammonium mit verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift von Meitzendorf. Das wässrige Destillat wurde mit Anilin neutralisirt und verdampft. Rhodananilin mit Monochloressigsäure in alkoholischer Lösung zusammengebracht und erwärmt, lässt eine sichtbare Reaction kaum bemerken; verdampft man aber bis zum Syrup und setzt nach dem Erkalten Wasser zu, so fällt das entstandene Produkt krystallinisch aus. Dass dasselbe identisch ist dem aus Rhodanammonium und Anilin erhaltenen, davon überzeugte ich mich sehr bald. Auch einen Versuch mit Rhodankalium und Anilin habe ich angestellt, und hier ebenfalls das gleiche Produkt erhalten. — Für die nachfolgenden Versuche habe ich daher nur Rhodanammonium verwandt.

Nach mehrfachen Versuchen habe ich gefunden, dass die beste Ausbeute erzielt wird, wenn die zur Verwendung kommenden Reagentien in gleichen Aequivalenten angewendet werden. Die berechnete Menge Anilin wird in zwei Theilen absoluten Alkohols gelöst und dazu die nö-

thigen Quantitäten Rhodanammonium und Monochloressigsäure zugefügt, und in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit beginnt eine lebhafte Reaction, die Masse fängt an zu sieden und es entweicht Gas, das hauptsächlich aus Rhodanwasserstoffsäure zu bestehen scheint. Noch warm beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die beim Abkühlen zunimmt, bis zuletzt Alles zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird auf's Filter gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis aller Salmiak entfernt ist, also das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt. In dem Filtrat wurde nur Salmiak gefunden.

Der Filterrückstand wurde zwischen Fliesspapier ausgepresst und getrocknet. Er stellt so in diesem rohen Zustande eine gelblichweisse krystallinische Masse dar. Schwierigkeiten bereitete mir die Reinigung der Krystalle. Allerdings haben sie die gute Eigenschaft, in kaltem Wasser fast unlöslich zu sein, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem Wasser; jedoch ist es mir nie gelungen, sie aus Wasser rein zu erhalten. Nach noch so häufigem Umkrystallisiren erschienen dieselben unter dem Mikroskop doch immerhin nicht homogen, und es wurden bei der Analyse nie gut stimmende Zahlen erhalten. Ja, im Gegentheil, je öfter aus Wasser umkrystallisirt wurde, um so weniger gute Zahlen wurden erhalten. Möglich, dass die Substanz durch kochendes Wasser theilweise zersetzt wird. Da die Krystalle auch in Alkohol löslich sind, und beim Erkalten daraus krystallisiren, krystallisirte ich wiederholt aus absolutem Alkohol; aber auch so erhielt ich nicht gut stimmende Zahlen. Auch in heisser Essigsäure sind sie löslich und scheiden sich beim Erkalten in schönen glänzenden Nadeln ab; jedoch erhält man kein reines Produkt auf diesem Wege, was sich schon unter dem Mikroskop zu erkennen gab und durch die Analysen bestätigt wurde.

Schliesslich gelang es mir, ein Verfahren zu finden, um ein reines Produkt zu erhalten. Die Schwerlöslichkeit der Substanz in Aether wurde zur Reinigung benutzt. Ich krystallisirte das Rohprodukt mehrmals aus absolutem

## 20 Jäger: Einwirkung der Monochloressigsäure

Alkohol um, kochte dann die trocknen Krystalle mit Aether aus, filtrirte heiss und wusch mit heissem Aether nach. So gelang es mir, ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, allerdings unter grossen Verlusten, da viel der Substanz in Aether in Lösung geht.

Die Analysen so gereinigter Krystalle führten zu folgenden Resultaten:

I. 0,3903 Grm. der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,7416 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1743 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 51,81 % C und 4,96 % H.

0,3984 Grm. gaben 48 Cc. N-Gas bei  $13,5^\circ$  und 710 Mm. Bst. oder 13,24 % N.

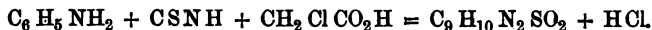
0,2424 Grm. nach der Methode von Carius im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure erhitzt, gaben 0,2695 Grm.  $\text{BaSO}_4$  oder 0,03701 Grm. S, entsprechend 15,30 % S.

II. 0,2818 Grm. gaben 0,5273 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1313 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 51,03 % C und 5,17 % H.

Aus diesen Zahlen berechnet sich eine Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2$ , dieselbe verlangt:

| Berechnet.           |         | Gefunden. |           |
|----------------------|---------|-----------|-----------|
|                      |         | I.        | II.       |
| $\text{C}_9 = 108$   | 51,42 % | 51,81 %   | 51,03 % C |
| $\text{H}_{10} = 10$ | 4,76 „  | 4,96 „    | 5,17 „ H  |
| $\text{N}_2 = 28$    | 13,33 „ | 13,24 „ N | — „       |
| $\text{S} = 32$      | 15,23 „ | 15,26 „ S | — „       |
| $\text{O}_2 = 32$    | 15,26 „ | — „       | — „       |
| <hr/>                |         |           |           |
| 100,00               |         |           |           |

Anilin plus Rhodanwasserstoffsäure plus Monochloressigsäure minus einem Molekül Salzsäure giebt die berechnete Formel:



Was die Eigenschaften der neuen Substanz betrifft, so ist sie, wie schon angeführt, in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Ist die Substanz nicht ganz rein, so trübt sich die heisse wässrige Lösung beim Erhalten milchig und erst später scheiden sich die Krystalle aus, während vollkommen reine Substanz ganz klar auskrystallisirt. Die aus Wasser, so wie auch aus Alkohol und Essigsäure erhaltenen Krystalle

erschieden unter dem Mikroskop in langen abgeplatteten Säulen, wie mir scheint, des rhombischen Systems. In Aether sind die Krystalle schwer löslich, jedoch nicht unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, irgend ein Salz darzustellen ist mir aber nicht gelungen.

Ich hatte gehofft, durch Kochen mit concentrirter Essigsäure ein Acetylsubstitutionsprodukt zu erhalten; dies ist aber nicht der Fall, die concentrirte Essigsäure ist ohne Einwirkung auf die Substanz. Ebenso auch Essigsäureanhydrid, damit gekocht, krystallisirt die Substanz auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Auch mit stärkeren Säuren, so wie mit Alkalien zersetzt sich die Substanz erst bei längerem Kochen. Mit Eisensalzen färbt sie sich tief gelb. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie heftig oxydirt, und man erhält in geringer Menge ein gelbes amorphes Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.

Ganz analog dem Anilin verhält sich, wie von vorn herein zu erwarten war, das Toluidin. Bringt man dasselbe — ich habe nur Versuche mit dem Paratoluidin, dem krystallinischen angestellt — in gleichen Verhältnissen, wie bei Anilin angegeben wurde, mit Rhodanammonium und Monochloressigsäure in alkoholischer Lösung zusammen und erwärmt, so tritt sehr bald Reaction ein. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, welcher durch Waschen mit Wasser von Salmiak befreit wurde.

Was die Reindarstellung dieser Substanz betrifft, so ist hier dasselbe zu bemerken, wie beim Anilinprodukt. Wie dort erhält man nur ein reines Präparat, wenn man nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol mit heissem Aether wäscht. So gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2817 Grm. der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5482 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1393 Grm. H<sub>2</sub>O oder 53,07% C und 5,49% H.

0,3677 Grm. gaben 42 Cc. N-Gas bei 13,5° und 718 Mm. Bst. oder 12,65% N.

## 22 Jäger: Einwirkung der Monochloressigsäure

0,3783 Grm., nach der Methode von Carius, gaben 0,3967 Grm. Ba SO<sub>4</sub> oder 0,05448 Grm. S entsprechend 14,40 % S.

0,4104 Grm. gaben 0,8093 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2008 Grm. H<sub>2</sub>O oder 53,72 % C und 5,43 % H.

Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> verlangt:

| Berechnet.            |                  | Gefunden. |           |
|-----------------------|------------------|-----------|-----------|
|                       |                  | I.        | II.       |
| C <sub>10</sub> = 120 | 53,57 % C        | 53,07 %   | 53,72 % C |
| H <sub>12</sub> = 12  | 5,35 „ H         | 5,49 „    | 5,43 „ H  |
| N <sub>2</sub> = 28   | 12,50 „ N        | 12,65 „ N | — „       |
| S = 32                | 14,28 „ S        | 14,40 „ S | — „       |
| O <sub>2</sub> = 32   | 14,30 „ O        | — „       | — „       |
|                       | <hr/> 224 100,00 |           |           |

In seinen Eigenschaften gleicht dieses Toluylprodukt ausserordentlich dem aus Anilin. Die Krystalle sind von dem letzteren kaum zu unterscheiden, wie dieses krystallisirt es in plattenförmigen Säulen des rhombischen Systems. Ist es nicht vollkommen rein, so trübt sich die wässrige Lösung ebenfalls ganz milchig, was bei reiner Substanz nicht der Fall ist. In Wasser sowohl, wie auch in Alkohol ist es schwerer löslich, als das Anilinprodukt. In Essigsäure und Essigsäureanhydrid löst es sich wie jenes unverändert und krystallisirt daraus in langen glänzenden Nadeln. Sein Schmelzpunkt schwankt zwischen 176 bis 182°, es scheint sich zu zersetzen und deshalb der Schmelzpunkt kein constanter zu sein. Darin gleicht ihm übrigens das Anilinprodukt auch, dessen Schmelzpunkt zwischen 148°—152° schwankt. Höher erhitzt entweichen bei beiden massenhafte Essigsäuredämpfe.

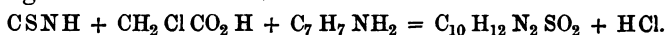
In Aether geht wie beim Anilinprodukt ein Theil in Lösung. Um mich zu überzeugen, ob das in Aether lösliche Produkt ein anderes sei oder nur dasselbe, aber unreinigt, habe ich eine Analyse davon gemacht. Der Aether wurde zum grössten Theile abdestillirt und dann die Substanz auskrystallisiren gelassen, abfiltrirt, zwischen Fließpapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

0,2814 Grm. der trocknen Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,5570 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1462 Grm. H<sub>2</sub>O, und hinterliessen 0,0014 Grm. Asche; dies entspricht nach Abzug der Asche 54,25 % C und 5,80 % N.

Aus diesen Zahlen, die sich nur um ein Geringes von denen der reinen in Aether nicht übergegangenen Substanz unterscheiden, so wie aus dem ganzen Verhalten und den Eigenschaften dieser in Aether übergegangenen Krystalle geht zur Genüge hervor, dass man hier in der Hauptsache dasselbe Produkt hat, nur verunreinigt mit einer kohlenstoffreicheren Verbindung. Möglich, dass diese Verunreinigungen von Spuren unveränderten Toluidins, resp. Anilins, herrühren, die auf andere Weise schwer zu entfernen sind.

Gegen Eisensalze, Salpetersäure verhält sich das Toluidinprodukt wie das Anilinprodukt. Seine wässrige Lösung reagiert ebenfalls sauer, Salze sind nicht zu erhalten.

Der Vorgang bei der Bildung der Substanz verläuft hier natürlich analog wie beim Anilin; es treten je ein Molekül der angewandten Reagentien zusammen zur Bildung der neuen Substanz unter Austritt von Salzsäure:



Auch hier konnte in der wässrigen Lauge nichts weiter als Salmiak nachgewiesen werden.

Was also die Entstehung dieser merkwürdigen schwefelhaltigen Substanzen anbelangt, so ist dieselbe, wie man sieht, sehr einfach, schwieriger ist die Frage nach der Constitution derselben. Dass diese Verbindungen in keiner Beziehung zur Rhodaninsäure stehen, ist klar.

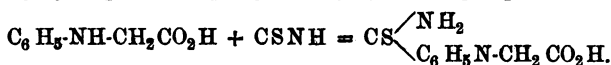
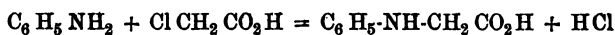
Man kann sich allerdings, gestützt auf die Entstehung der Körper, Vorstellungen von der Constitution derselben machen; jedoch ist sicher, dass, um die Struktur zu erkennen, erst das Verhalten der Substanzen gegen Reagentien, so wie ihre Spaltungsprodukte erforscht werden müssen.

Ich war nun in dieser Richtung hin bemüht, diese Verbindungen zu untersuchen, jedoch ist das ganze Verhalten dieser Substanzen nicht sehr günstig dafür. Ich hatte z. B. gehofft, durch Essigsäureanhydrid ein Acetylsubstitutionsprodukt zu erhalten, dass aber dadurch keine Acetylierung stattfindet, habe ich schon angeführt. So auch ist Chlor und Brom ohne Einwirkung auf dieselben. Durch

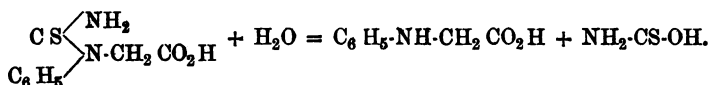
## 24 Jäger: Einwirkung der Monochloressigsäure

concentrirte Salpetersäure werden sie oxydirt, oder jedenfalls nitriert, jedoch ist die Zersetzung hier eine sehr weitgehende und dann das Oxydationsprodukt von so schlechten Eigenschaften, dass mir eine nähere Untersuchung desselben nicht möglich war.

Man könnte die Reaction so auffassen, dass in erster Instanz durch Einwirkung der Monochloressigsäure auf Anilin, resp. Toluidin, Phenylglycocoll entsteht, welches sich dann mit Sulfoeyanwasserstoffsäure umlagern könnte in Phenylglycocollsulfoharnstoff, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:



War meine Auffassung richtig, so musste sich die Substanz bei längerer Einwirkung verdünnter Säuren oder auch Alkalien unter Aufnahme von Wasser spalten in Phenylglycocoll und Sulfooxycarbaminsäure nach folgender Gleichung:



Die Sulfooxycarbaminsäure würde sich allerdings, wenigstens war dies anzunehmen, weiter zersetzt haben. Phenylglycocoll unter den Spaltungsprodukten nachzuweisen, dürfte jedenfalls keine Schwierigkeiten darbieten. Dasselbe ist ja schon dargestellt und beschrieben worden.

Zu diesem Zwecke wurde ein Theil des Anilinproduktes — natürlich verwandte man nur reines Präparat — mit zehn Theilen 20proc. Schwefelsäure in einem Kolben mit rückfliessendem Kühler ungefähr drei Stunden lang gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen. Wäre noch unveränderte Substanz zugegen gewesen, so hätte sie sich in Folge ihrer Schwerlöslichkeit abscheiden müssen. Dies war jedoch nicht der Fall, es krystallisirte durchaus nichts aus, die Flüssigkeit blieb vollständig klar.

Die Lauge wurde nun durch Verdampfen auf dem Wasserbade etwas concentrirt, alsdann mit Aetzbaryt bis fast zur Neutralisation versetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat von Neuem verdampft. Nachdem etwas mehr als die Hälfte verdampft war, bildete sich eine Krystallhaut. Man liess erkalten und auskrystallisiren. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Wasser etwas gewaschen, getrocknet und aus Wasser wieder umkrystallisirt. Da sie unter dem Mikroskop vollständig homogen erschienen, wurden sie direct der Analyse unterworfen.

0,2979 Grm. der trocknen Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt — ich hatte mich vorher überzeugt, dass die Substanz schwefelfrei war — 0,6765 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1668 Grm. H<sub>2</sub>O, und hinterliessen 0,0008 Grm. Asche, dies entspricht nach Abzug der Asche 62,10% C und 6,21% H.

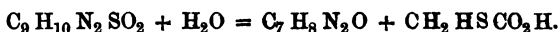
0,1503 Grm. gaben 28,5 Cc. N-Gas bei 14° und 707 Mm. Bst. oder 20,70% N.

Die gefundenen Zahlen stimmen nicht auf Phenylglycocoll, sondern auf eine Formel C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O. Wie man sieht, entspricht diese Formel einem Harnstoff, in welchem ein Wasserstoff durch die Phenolgruppe ersetzt ist, also dem Monophenylharnstoff.

Die Formel C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O verlangt:

|                     | Berechnet.  | Gefunden. |
|---------------------|-------------|-----------|
| C <sub>7</sub> = 82 | 61,76 %     | 62,10 % C |
| H <sub>8</sub> = 8  | 5,88 „      | 6,21 „ H  |
| N <sub>2</sub> = 28 | 20,58 „     | 20,70 „ N |
| O = 16              | 11,76 „     | — „ O     |
|                     | <hr/> 99,98 |           |

Nach diesem Ergebniss müsste die Spaltung im folgenden Sinne verlaufen:



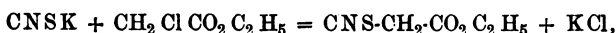
CH<sub>2</sub>HSCO<sub>2</sub>H wäre aber Sulfoglykolsäure. Dass dieselbe bei dieser Reaction allerdings entsteht, soll weiter unten gezeigt werden.

Auf Grund dieser Zersetzung ist nach meiner Ansicht folgende Erklärung der bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf rhodanwasserstoffsäures Anilin statt-



## 26 Jäger: Einwirkung der Monochloressigsäure

findenden Reaction die wahrscheinlichste. Heintz<sup>1)</sup> hat in seiner Arbeit über den Sulfocyanessigsäureäther gefunden, dass durch Einwirkung des Monochloressigäthers auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung der Aether der Sulfocyanessigsäure entsteht:



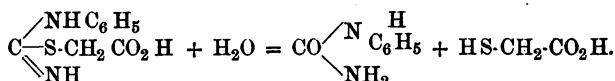
welcher durch Säuren oder Alkalien leicht in Alkohol und Sulfocyanessigsäurehydrat gespalten wird.

Der bei der Einwirkung der Monochloressigsäure auf rhodanwasserstoffsäures Anilin entstehende Körper hat die Zusammensetzung des sulfocyanessigsäuren Anilins. Dass er aber nicht einfach sulfocyanessigsäures Anilin sein kann, geht daraus hervor, dass die Lösung dieses Körpers mit Kalilauge versetzt kein Anilin abscheidet, auch beim Erwärmen nicht. Die Bildung dieser Substanz, so wie ihr Verhalten gegen Säuren berechtigen dagegen zu der An-

nahme, dass ihr die Strukturformel:  $\begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$  zu-

kommt, dass sie also eine Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure ist.

Diese Verbindung zersetzt sich also durch Einwirkung verdünnter Säuren unter Aufnahme von Wasser in Phenylcarbamid und Sulfglycolsäure:



A. W. Hofmann hat den Monophenylharnstoff zuerst dargestellt und beschrieben. Er erhielt ihn durch Vermischen von schwefelsaurem Anilin mit cyansaurem Kali<sup>2)</sup>, dann auch durch Einwirkung von Chlorecyan auf Anilin bei Gegenwart von Wasser und durch Einleiten des Dampfes von Cyansäurehydrat in wasserfreies Anilin<sup>3)</sup>. Er beschreibt diesen Körper als in Nadeln krystallisirend, wenig löslich

1) Heintz, Ann. Chem. Pharm. **136**, 223.

2) Hofmann, daselbst **57**, 265.

3) „ daselbst **70**, 130.

in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, von nicht basischen Eigenschaften, keine Salze bildend.

Die von mir erhaltene Substanz krystallisirt in breiten plattenförmigen Säulen, mit sehr gezackten Rändern, ist in kaltem Wasser schwer löslich, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt ohne Zersetzung bei  $135^{\circ}$  (uncorrig.). Hat keine basischen Eigenschaften. Alles dies würde mit dem von Hofmann dargestellten Phenylharnstoff übereinstimmen.

Das andere Spaltungsprodukt wurde aus der Lauge erhalten. Leider hatte ich zu wenig Material, um es genau zu untersuchen. Jedoch durch die Analyse des Barytsalzes desselben, so wie nach seinen Eigenschaften, glaube ich sicher annehmen zu dürfen, dass diese Substanz identisch ist der zuerst von Carius<sup>1)</sup> aus monochloressigsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat dargestellten Sulfolglykolsäure.

Die von den Krystallen des Phenylharnstoffs abfiltrirte Lauge wurde zur vollständigen Neutralisation mit kohlen-saurem Baryt gekocht, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft bis zum Syrup. Derselbe erstarrt beim Erkalten zu einer weissen amorphen Masse. Ich löste letztere von Neuem in wenig Wasser und versetzte die Lösung im Ueberschuss mit absolutem Alkohol. Dadurch entsteht ein amorpher weisser, unter dem Mikroskop völlig homogen erscheinender Niederschlag. Er wurde abfiltrirt, getrocknet und der Analyse unterworfen. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

0,4753 Grm. des trocknen Salzes, innig gemischt mit chromsaurem Blei, gaben 0,2630 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0700 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 15,09 % C und 1,63 % H.

0,3319 Grm. nach der Methode von Carius behandelt gaben 0,4715 Grm.  $\text{BaSO}_4$  oder 0,06475 Grm. S, entsprechend 19,52 % S.

0,3887 Grm. in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,2803 Grm.  $\text{BaSO}_4$  oder 0,1648 Grm. Ba, entsprechend 42,40 % Ba.

---

<sup>1)</sup> Carius, Ann. Chem. Pharm. 124, 46.

28 Jäger: Einwirk. d. Monochloressigs. auf Rhodansalze.

Das sulfoglykolsaure Barium ( $\text{CH}_2\text{HSCO}_2$ )<sub>2</sub>Ba verlangt:

|                     | Berechnet. | Gefunden.  |
|---------------------|------------|------------|
| C <sub>4</sub> = 48 | 15,05 %    | 15,09 % C  |
| H <sub>6</sub> = 6  | 1,85 „     | 1,63 „ H   |
| S <sub>2</sub> = 64 | 20,06 „    | 19,51 „ S  |
| Ba = 137            | 42,94 „    | 42,40 „ Ba |
| O <sub>4</sub> = 64 | 20,10 „    | — „        |
|                     | 100,00     |            |

Eine Lösung des Bariumsalzes gab mit essigsaurem Blei versetzt einen körnigen amorphen Niederschlag, sehr schwer, fast unlöslich in kaltem, wie auch in heissem Wasser. Mit salpetersaurem Silber giebt die Lösung des Bariumsalzes einen ähnlichen Niederschlag. Eine Probe des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff versetzt, die filtrirte Lauge zum grössten Theil auf dem Wasserbade verdampft, dann über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gestellt, lieferte eine zähe, fast gummiartige Masse, welche leicht löslich ist in Wasser und Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer. Alle diese Eigenschaften, sowohl die der Salze, als auch die der freien Säure stimmen mit denen von Carius angegebenen überein. Demnach, so wie nach den gefundenen Zahlen des Bariumsalzes ist wohl kein Zweifel an der Identität beider Substanzen.

Das Toluylprodukt in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, verhielt sich, wie vorauszusehen, analog dem Phenylprodukt. Der erhaltene Toluylharnstoff gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Phenylharnstoff. Wie dieser ist er in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, jedoch schwerer als der Phenylharnstoff. Er krystallisirt in dicken breiten gezackten Säulen, die schwach süß schmecken. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 182° (uncorr.). Sell<sup>1)</sup>, der den Toluylharnstoff durch Zersetzung des schwefelsauren Toluidins mittelst frisch bereiteter Lösung von cyansaurem Kalium erhielt, giebt an, dass derselbe, der trocknen Destillation unterworfen, bei 158° schmilzt.

<sup>1)</sup> Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 158.

Den Toluylharnstoff hat er, wie auch ich, aus dem festen Toluidin bereitet.

Ein aus Wasser einmal umkrystallisirtes Produkt führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen:

0,2282 Grm. der trocknen Substanz gaben 0,5354 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1394 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 63,98% C und 6,78% H.

0,2275 Grm. gaben 0,5332 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1484 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 63,91% C und 7,24% H.

0,2433 Grm. gaben 41 Co. N-Gas bei  $15^\circ$  und 721 Mm. Bst. oder 18,67% N.

Die Formel des Toluylharnstoffs  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  verlangt:

|                      | Berechnet. | Gefunden. |           |
|----------------------|------------|-----------|-----------|
|                      |            | I.        | II.       |
| $\text{C}_8 = 96$    | 64,00% C   | 63,98%    | 63,91% C  |
| $\text{H}_{10} = 10$ | 6,66 „ H   | 6,78 „    | 7,24 „ H  |
| $\text{N}_2 = 28$    | 18,66 „ N  | — „       | 18,67 „ N |
| $\text{O} = 16$      | 10,67 „ O  | — „       | — „       |
|                      | 99,99      |           |           |

Aus der Lauge wurde, wie beim Phenylprodukt, Sulfo-glykolsäure erhalten.

Ich hätte gern diese Untersuchungen weiter fortgesetzt, da ich aber gegenwärtig daran gehindert bin, wollte ich wenigstens die schon erhaltenen Resultate veröffentlichen. Später jedoch gedenke ich diese Untersuchungen wieder aufzunehmen.

Bern, Laboratorium des Herrn Prof. Nencki.

## Die Benzoylcarbonsäure;

von

H. Kolbe.

Im Jahre 1847 unterwarf ich in Gemeinschaft mit Frankland im Laboratium von Lyon Playfair in London die Frage einer experimentellen Prüfung, ob die Cyanüre der Alkoholradikale beim Erhitzen mit Kalilauge,

also unter den nämlichen Verhältnissen, wo die Cyanwasserstoffsäure sich in Ammoniak und Ameisensäure umwandelt, ähnliche Veränderungen erleiden wie diese. Wir fanden als erstes Ergebniss unserer Versuche und unserer Voraussetzung entsprechend, dass das Cyanäthyl beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Propionsäure (damals von uns Metacetonsäure genannt) übergeht.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Unser Bericht über diese kleine Untersuchung wurde der Londoner chemischen Gesellschaft im April 1847 vorgetragen, und sie ist einige Zeit nachher in den „Memoirs and Proceedings of the Chemical Society of London“, Bd. 3, S. 386 veröffentlicht, wo sich zugleich (S. 377) der 19. April als Datum der Sitzung angegeben findet, in welcher unter Vorsitz des Präsidenten Brande unsere Arbeit zum Vortrag kam. — Fast allgemein wird angenommen, dass unsere Entdeckung zu gleicher Zeit und von uns unabhängig auch von Dumas, Malaguti und Leblanc gemacht worden sei; Manche sind sogar geneigt, letzteren die Priorität zuzuerkennen. So steht im Jahresberichte von Liebig und Kopp pro 1847 und 1848 Bd. 1, S. 552: „Sie“ (Dumas, Malaguti und Leblanc) „stellten die Propionsäure durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl dar“, und wenige Zeilen weiter: „Auf dieselbe Art erhielten auch Frankland und Kolbe die Metacetonsäure“ (Propionsäure).

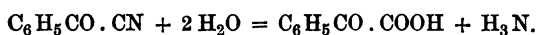
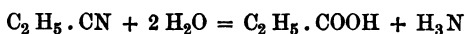
Kein Freund von Prioritätsstreitigkeiten, habe ich, obgleich mir seit Sommer 1847 wohl bekannt war, wie Dumas zu dieser Entdeckung kam, kein Wort darüber verloren. Auch jetzt beabsichtige ich mit Darlegung des Sachverhalts weniger, Frankland und mir die Priorität zu wahren, als bei dieser Gelegenheit die Geschichte der Chemie durch eine kleine Notiz zu bereichern.

Wie schon bemerkt, sind die Ergebnisse von Frankland's und meiner Untersuchung über das Cyanäthyl der Londoner chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 19. April 1847 vorgetragen worden. Ueber ein halbes Jahr später, am 8. November 1847, machten Dumas, Malaguti und Leblanc der Pariser Akademie der Wissenschaften die Mittheilung, dass sie Cyanäthyl durch Behandeln mit Kalilauge in Propionsäure umgewandelt hätten etc. (Comptes rend. 25, 656.)

Inzwischen war Dumas in London gewesen, wo ihm über Frankland's und meine Versuche berichtet worden ist.

Am 22. November 1847 (Comptes rend. 25, 734) gab Dumas die kurze Notiz, dass ihm bei seinem Besuche in England berichtet sei, dass auch ich die Umwandlung des Cyanäthyls in Metacetonsäure unter dem Einfluss von Kali beobachtet habe („que M. Kolbe avait reconnu, de son côté, la conversion de l'éther cyanhydrique en acide metacetonique, sous l'influence de la potasse“). Er verschwieg, dass

Jene Erfahrung liess mich vermuthen, dass die Cyanüre der Säureradikale bei entsprechender Behandlung die gleiche Veränderung, wie die Alkoholradikale erfahren möchten. In dieser Voraussetzung veranlasste ich im Jahre 1854 Hrn. Hermann Strecker (Bruder des verstorbenen Professor Adolf Strecker), welcher damals im Marburger Laboratorium bei mir arbeitete, zu prüfen, ob aus Cyanbenzoyl bei Behandlung mit Basen neben Benzoësäure und Blausäure eine Säure von der Zusammensetzung  $C_6H_5CO.COOH$  (Benzoylcarbonsäure) hervorgehe, welche zum Benzoylcyanür in der nämlichen Beziehung stehen würde, wie die Propionsäure (Aethylcarbonsäure) zum Aethylcyanür:



Es gelang H. Strecker, über dessen Versuche ich in den Annalen der Chemie Bd. 90, S. 62 berichtete, nicht, jene Säure zu gewinnen.

Ich erinnere mich, dass man mich damals einen Sanguiniker hiess, weil ich es für möglich erachtete, dass in den Säuren, welche wir jetzt als Carbonsäuren bezeichnen, Säureradikale dieselbe Rolle wie die Alkoholradikale spielen; ich bin daher nun doppelt erfreut darüber, dass, nachdem eben jetzt die Frage auf's Neue in experimentelle Bearbeitung genommen ist, durch die Versuche, über welche einerseits H. Hübner und K. Buchka<sup>1)</sup>, andererseits L. Claisen<sup>2)</sup> Mittheilungen gemacht haben (wie jetzt üblich, ohne analytische Belege), meine vor 23 Jahren ausgesprochene Idee volle Bestätigung erhalten hat.

Wenn auch die Ergebnisse, welche Hübner und Buchka und welche Claisen gewonnen haben, unter sich nicht übereinstimmen, jedenfalls deshalb, weil sie die Zer-

---

Frankland und ich von dieser Umwandlung ein volles halbes Jahr früher der Londoner chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht hatten.

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, 10, 479.

2) Daselbst 1877, 10, 429 und 844.

setzung des Cyanbenzoyls auf verschiedene Weise bewirkten, so lassen doch die, wenn auch nur dürftigen, Mittheilungen Claisen's über das chemische Verhalten des von ihm gewonnenen Produkts kaum einen Zweifel, dass dieses die von mir und H. Strecker vor 23 Jahren gesuchte Verbindung (Benzoylcarbonsäure) ist.

Claisen nennt diese Verbindung „Phenylglyoxylsäure“ und betrachtet sie als eine „wahre Ketonsäure“. — Ich kann nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass das Wort: „Ketonsäure“ zu den unklaren Bezeichnungen gehört, womit die moderne Chemie leider so freigebig ist, und hinter denen sich Mangel an Schärfe der Auffassung verbirgt. Eine solche Benennung würde eine Berechtigung haben, wenn einem jeden Keton eine Ketonsäure zugehörte. Das ist aber keineswegs der Fall. Denn wenn auch dem Keton der Essigsäure, dem Dimethylketon, von der Zusammensetzung  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{CO}$ , eine Ketonsäure von der Zusammensetzung:  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right\} \text{CO}$  oder  $\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{COOH}$  (die Acetylcarbonsäure) entspricht, so ist doch von allen den Ketonen, z. B. dem Keton der Benzoësäure:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{CO}$ , welche kein Methylatom enthalten, keine Ketonsäure abzuleiten, welche zu jenem Keton in gleicher oder ähnlicher Beziehung steht, wie die Acetylcarbonsäure zum gewöhnlichen Aceton.

Die Bezeichnung: Ketonsäure ist daher eben so bedeutungslos, als wenn man eine Säure, welche durch Umwandlung eines der drei Methylatome des Trimethylcarbinols in Carboxyl entstehen kann von der Zusammen-

setzung:  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right\} \text{COH}^1)$ , als eine „wahre tertiäre Alkoholsäure“ proclamiren wollte.

<sup>1)</sup> Ich bin damit beschäftigt zu versuchen, ob diese Säure, welche zum Isopropylalkohol in ähnlichem Verhältniss stehen würde,

Claisen nennt die Benzoylcarbonsäure ausserdem „Phenylglyoxylsäure“. — Wenn wir die Glyoxylsäure als Formylcarbonsäure =  $\text{HCO} \cdot \text{COOH}$  auffassen, so bedeutet „Phenylglyoxylsäure“ nichts Anderes als Formylcarbonsäure, welche an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Formyl ein Atom Phenyl enthält, wodurch aus dem Formyl Benzoyl, und wodurch die Phenylglyoxylsäure zu Benzoylcarbonsäure wird.

Die modernen Chemiker lieben es nicht, für eine zu benennende chemische Verbindung bloß einen leicht verständlichen Namen zu wählen, welcher eine bestimmte Auffassung ihrer chemischen Constitution ausdrückt; sie ziehen es vor, dieselbe statt mit einem, gleich mit einem halben Dutzend und oft mehr vieldeutiger Namen zu belegen, welche mehr oder weniger klare Beziehungen der betreffenden Verbindung zu anderen Verbindungen andeuten sollen, oft auch nur errathen lassen, und welche der betreffenden Abhandlung einen gelehrten Anputz geben.

Die citirten Mittheilungen von Hübner und Buchka und von Claisen liefern dazu ein Beispiel. Die Verbindung, deren Zusammensetzung diese Chemiker übereinstimmend durch die Formel:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOOH}$  ausdrücken, figurirt darin unter nicht weniger als fünf Bezeichnungen:

- 1) Phenoxyssäure (Hübner und Buchka),
- 2) Aromatische Brenztraubensäure (Claisen),
- 3) Phenylglyoxylsäure (Claisen),
- 4) Benzoylameisensäure (Claisen),
- 5) Wahre Ketonsäure (Claisen).

Ueber die Bedeutung der Bezeichnungen: „Phenylglyoxylsäure“ und „wahre Ketonsäure“ habe ich mich bereits ausgesprochen. Der Name „Benzoylameisensäure“ ist jedenfalls der verständlichste und fällt mit der Bezeichnung „Benzoylcarbonsäure“ nahe zusammen. Die Benennung „Phenoxyssäure“ ist ganz nichtssagend. Die Bezeichnung

---

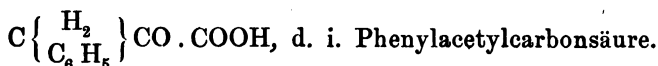
wie die Salicylsäure zum Phenol, bei Behandlung des Isopropoxyd-Natrons mit Kohlensäure unter gleichen Bedingungen entsteht, wie aus Phenoxyd-Natron und Kohlensäure Salicylsäure hervorgeht.



„aromatische Brenztraubensäure“, durch welche die Benzoylcarbonsäure mit der Brenztraubensäure in Vergleich gebracht wird, erscheint deshalb inexact und unzulässig, weil die chemische Constitution der Brenztraubensäure selbst noch durchaus nicht feststeht.

Claisen hat die vor neun Jahren, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochene<sup>1)</sup> Hypothese, dass die Brenztraubensäure als Acetylcarbonsäure (Acetylkohlensäure), d. h. als Essigsäure aufzufassen sei, welche an Stelle des Methyls Acetyl enthalte, wie es scheint, adoptirt, und will mit der Benennung „aromatische Brenztraubensäure“<sup>2)</sup> offenbar sagen, dass die in Rede stehende Säure an Stelle des Acetyls in der Brenztraubensäure Benzoyl enthalte.

Wozu diese unnöthige Umschreibung, welche eben so nichtssagend als undeutlich ist? denn unter aromatischer Brenztraubensäure kann man auch eine Brenztraubensäure verstehen, welche ein oder auch mehrere Wasserstoffatome ihres Acetyls etwa durch Phenyl substituiert enthält, so die Verbindung von der Zusammensetzung:



Zudem lässt die Zusammensetzung und das chemische Verhalten der Brenztraubensäure noch eine andere Deutung zu. Ich selbst hege gegenwärtig Zweifel, ob die mit dem Namen Brenztraubensäure belegte Verbindung wirklich Acetylcarbonsäure ist, neige vielmehr zu der Vorstellung hin, dass dieselbe als Formyllessigsäure aufzufassen sei, d. h. Substitutionsprodukt der Essig-

1) In meiner Abhandlung über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe, Vortrag, gehalten bei Eröffnung des neuen chemischen Laboratoriums zu Leipzig, 16. November 1868. — Dieselbe findet sich abgedruckt in meiner 1872 bei Vieweg und Sohn erschienenen Schrift: Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig etc. S. 152 ff.

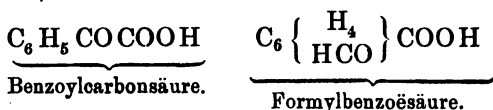
2) Eine Unterscheidung von fetten und aromatischen Brenztraubensäuren ist, abgesehen von der Vieldeutigkeit der Bezeichnung, gewiss nicht sachgemäss.

säure, welches ein Atom Formyl an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Methylradikal der Essigsäure enthält:



Zuverlässig existiren zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung der Brenztraubensäure, von denen die eine Acetylcarbonsäure, die andere Formylessigsäure ist.

Ich zweifle nicht, dass es auch zwei in gleichem Sinne isomere Verbindungen von der Zusammensetzung der Benzoylcarbonsäure giebt, deren eine „Benzoylcarbonsäure“ und deren andere „Formylbenzoësäure“ (Formylphenylcarbonsäure) ist.



Vielleicht ist die von Hübner und Buchka Phenoxyssäure benannte Verbindung eben diese Formylbenzoësäure.

Leipzig, 22. Mai 1877.

## Ueber Derivate der Paraoxybenzoësäure;

von

**Dr. Oscar Hartmann.**

Einige auf Veranlassung von Prof. Kolbe ausgeführte frühere Versuche<sup>1)</sup> über die Darstellung salicylsäurefreier Paraoxybenzoësäure aus Phenolkalium und Kohlensäure gaben mir den ersten Anstoss zu vorliegender Untersuchung.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 10, 99 ff.

### 36 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

Jene Versuche versprachen für die Gewinnung grösserer Mengen der Säure gleich günstige Erfolge wie die, welche Kolbe für die künstliche Bereitung der Salicylsäure bereits erreicht hatte.

Nächst der Darstellungsart der Paraoxybenzoësäure selbst studirte ich einige Salze, ferner das Amid und das Nitril der Säure. Letzteres sollte sowohl mit dem sogenannten Salicylimid Limpricht's,<sup>1)</sup> als auch mit dem Cyanphenol von Peter Griess<sup>2)</sup> verglichen werden.

Bei Beschaffung des Materials stellten sich unerwartete Schwierigkeiten ein. Die zu den Versuchen nöthigen Quantitäten an Phenolkalium liessen sich nicht ebenso leicht trocken und unzersetzt erhalten, wie das Phenolnatrium; auch verlief die Einwirkung der Kohlensäure auf das erhaltene Rohprodukt nicht besonders glatt. Es war daher geboten, erstens der Herstellung des Phenolkaliums eine besondere Sorgfalt zu widmen und zweitens die Einwirkung der Kohlensäure darauf in passender Weise zu modificiren.

#### Darstellung des Phenolkaliums.

Chemisch rein erhält man diese Substanz aus Kalium und Phenol. Man fügt in einer Wasserstoffatmosphäre zu einer bekannten Menge Phenol nach und nach die berechnete Menge Kalium unter allmählich steigender Erwärmung. Das Kalium löst sich dabei vollständig auf. Die abgekühlte compacte Masse hat ein radial-strahlig krystallinisches Gefüge und zeigt zum Theil schöne, in kleinen Drusen angeordnete Krystallnadeln. Sie ist ausserordentlich hygroskopisch und muss daher sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden.

1) Aus 0,267 Grm. Substanz erhielt ich durch einfaches Glühen 0,1375 kohlenstoffsaures Kali.

2) Aus 0,2064 Grm. Substanz in gleicher Weise 0,1061 Grm. kohlenstoffsaures Kali.

1) Ann. Chem. Pharm. 98, 261 u. 99, 249.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 859.

Also in Procenten:

|           | Berechnet. | Gefunden. |       |
|-----------|------------|-----------|-------|
|           |            | 1.        | 2.    |
| $C_6H_5O$ | —          | —         | —     |
| K         | 29,54      | 29,05     | 29,02 |

Von dem sonst so ähnlichen Phenolnatrium unterscheidet sich das Phenolkalium durch eine dunklere Farbe, durch grössere Hygroskopicität und ganz besonders noch durch eine weit grössere Zersetzbarkeit durch den Sauerstoff der Luft bei verhältnissmässig niederen Temperaturen.

Auf circa  $150^\circ$  erhitzt, stösst die Substanz reichliche Dämpfe von Phenol aus unter Hinterlassung einer schwarzen schmierigen Masse.

Diese Eigenschaft des Phenolkaliums macht sich besonders dann in unangenehmster Weise bemerkbar, wenn man dasselbe statt aus Phenol und Kalium, aus Phenol und Kalilauge darstellen will.

Dampft man nämlich die Mischung der beiden Substanzen ganz in der von Kolbe für das Phenolnatrium beschriebenen Weise<sup>1)</sup> ein, so kommt die Masse allerdings bald in den zäh teigigen Zustand und lässt sich selbst staubtrocken erhalten, aber dies geschieht nur, wenn die Temperatur nicht sehr hoch war; denn sie enthält in jenem Zustande noch Wasser. Erhitzt man stärker, so wird sie wieder teigig, giebt auf's Neue Wasser aus und kann nun nicht wieder ohne mehr oder weniger weitgehende Zersetzung vollständig getrocknet werden. Steigert man die Hitze allmählich, so verläuft die Zersetzung nur langsam, arbeitet man aber bei rasch wachsender Temperatur, so pflanzt sich dieselbe, nachdem sie einmal begonnen hat, unter erheblicher Wärmeentwicklung rapid durch die ganze Masse fort; dabei entweicht Phenol in Strömen.

Die staubige Trockene giebt also in diesem Falle kein Kriterium ab für die Reinheit der Substanz; auch lässt sich wegen der Nothwendigkeit des raschen Umkrückens

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 10, 89 f.

### 38 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

der Masse nicht wohl eine bestimmte Temperaturgrenze einhalten, bei welcher alles Wasser fortgeht, ohne dass Zersetzung eintritt. Zugleich aber bei Abschluss der Luft und bei höherer Temperatur zu arbeiten, ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, wenn man es mit grösseren Mengen zu thun hat.

Dennoch lässt sich, und zwar wesentlich bei möglichster Beschleunigung des Verfahrens, in folgender Weise ein gutes Produkt erhalten.

Anstatt der Lauge wende ich festes Kalihydrat an. Während sich die letzten Stückchen davon noch in dem in einer flachen, eisernen Schaafe erhitzten Phenol lösen, beginnt auch schon die Ausscheidung des Phenolkaliums. Man dampft bei ziemlich starkem Feuer unter stetigem Umrühren ein, bis die Masse anfängt, sich zu kleinen Knollen zusammen zu ballen. Die hellbräunliche Farbe des Präparates geht dann ins Röthliche über. Der Wassergehalt beträgt, wie ich mich durch eine Analyse überzeugte, in diesem Stadium circa 10 %.

Die Hauptschwierigkeit besteht nun darin, im richtigen Moment mit dem Erhitzen aufzuhören. Zu frühes Aufhören schadet, weil feuchtes Phenolkalium eine schlechte Ausbeute an Paraoxybenzoësäure liefert, zu spätes verursacht die gefährliche Zersetzung des Phenolkaliums selbst. Man wird diesen Punkt nach vielleicht einmaligem Misslingen ziemlich sicher treffen, wenn man bei Anwendung gleicher Geräthe und gleicher Mengen Substanz auch nach bereits erfolgtem Zusammenballen der Masse mit dem Eindampfen bei hoher Temperatur noch wenige Minuten fortfährt und dann die Flamme ganz entfernt. Während der Abkühlung zerreibt man die Masse tüchtig und füllt sie noch warm in Gefässe. Tritt unterdessen verstärkter Phenolgeruch auf (etwas Phenol entweicht stets), als Zeichen der beginnenden Zersetzung, so lässt sich derselben nur durch vollkommenen Luftabschluss, nicht aber durch Kühlung Einhalt thun.

Unter der Voraussetzung, dass Kalihydrat und Phenol richtig gemischt sind, ist die Farbe des Produktes maass-

gebend für dessen Güte. Dieselbe soll ziemlich hell rothbraun sein. Zu helle Farbe deutet auf Feuchtigkeit, zu dunkle (Chokoladenfarbe) auf theilweise Zersetzung.

Bei einiger Uebung nimmt die Verarbeitung von einem Pfund Phenol nur eine halbe Stunde in Anspruch.

Auf diese Weise dargestelltes Phenolkalium gab, nach dem Glühen mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt, aus 0,3355 Grm. Substanz 0,2185 Grm.  $K_2SO_4$ .

Die Formel  $C_6H_5OK$  verlangt:

|   | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| K | 29,54 %.   | 29,19 %.  |

### Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolkalium.

Da sich bei niederer Temperatur aus Phenolkalium und Kohlensäure immer nur Salicylsäure bildet, so ist es gerathen, mit dem Einleiten der Kohlensäure erst bei  $180^\circ$  zu beginnen.

Bei den Anfangs erwähnten Versuchen hatte die Luft vor dem Einleiten der Kohlensäure freien Zutritt zur Retorte gehabt. Dabei trat fast immer ein Zäherwerden des Retorteninhaltes ein, was die Einwirkung der Kohlensäure erschwerte; ich erklärte mir dies aus der inzwischen beobachteten leichten Zersetzlichkeit des Phenolkaliums an der Luft.

Zur näheren Aufklärung des Sachverhaltes stellte ich folgende Versuche mit chemisch reinem Phenolkalium an.

Die mit Phenolkalium und zur Abhaltung der Luft von Anfang an mit Kohlensäure gefüllte Retorte wurde direct durch plötzliches Einsenken in ein Metallbad der für die Bildung von Paraoxybenzoësäure günstigsten Temperatur ( $180^\circ$ ) ausgesetzt. Die Masse wurde sehr bald zähflüssig, ohne selbst bei lange im Kohlensäurestrom fortgesetztem Erhitzen wieder trocken und porös zu werden. Dabei gingen auch nur wenige Tropfen Phenol in die Vorlage über. Die Hauptmasse desselben scheidet sich nämlich bei der hierzu günstigen Temperatur und bei genügend vorhandener Kohlensäure plötzlich aus und

#### 40 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

wird dann von der dadurch zähflüssig gewordenen Masse hartnäckig zurückgehalten. Der schlimmste Uebelstand ist aber der, dass nun auch der Rest des Phenolkaliums durch die zähe Umhüllung der weiteren Einwirkung der Kohlensäure entzogen und so die Ausbeute an der gewünschten Säure sehr gering wird. Ich erhielt 1,47 Grm. statt 4,77 Grm. (entsprechend 30,8 %).

Dieser Versuch lehrt also, dass zu plötzliches Steigern der Temperatur auf die Reaction schädlich wirkt.

Bei einem zweiten Versuche erhitzte ich das Phenolkalium bis zu der Temperatur von 180° im Wasserstoffstrom und liess dann erst die Kohlensäure ganz allmählich zutreten. Durch diese Versuchsanordnung wurden die bisher erwähnten Uebelstände vermieden. Die Masse wurde nicht breiig noch zäh, sondern hatte schliesslich dieselbe helle Farbe und dieselbe lockere Beschaffenheit, wie rohes basisch-salicylsaures Natrium.

Die Ausbeute war recht gut; d. h. ich erhielt aus 8 Grm. Phenolkalium 4,1 Grm. wenig gefärbter Säure, statt der berechneten 4,7 Grm. (entsprechend 87,2 %). Beim Ausfällen derselben schied sich kein Phenol ab und Kohlensäure entwickelte sich nur sehr wenig.

Ein Parallelversuch, der bei Luftzutritt, statt wie im eben beschriebenen Falle im Wasserstoffstrom, sonst aber unter ganz gleichen Bedingungen angestellt wurde, verlief fast ebenso glatt, gab aber ein etwas unreineres Product. Die Ausbeute betrug hier nur 3,52 Grm. statt 4,7 Grm. (entsprechend 74,8 %).

Man sieht, dass an dem Anfangs beobachteten Zählerwerden der Masse nicht die bei Beginn der Reaction in der Retorte befindliche atmosphärische Luft schuld war, sondern das theilweise zersetzte Rohmaterial und die übermässige Beschleunigung der Reaction.

Verwendet man bei den Versuchen gewöhnliches, nach dem oben beschriebenen Verfahren aus Kalihydrat und Phenol dargestelltes Phenolkalium, so erhält man daraus bei anfänglicher Behandlung im Wasserstoffstrom circa 80 Procent der auf angewandtes Phenolkalium berechneten

Ausbeute an wasserfreier Säure; während reinstes Phenolkalium, in gleicher Weise verarbeitet, ca. 90 Procent liefert.

Zur Darstellung grösserer Mengen der Säure genügen die gewöhnlichen Apparate der Laboratorien nicht.

Herr Prof. Kolbe hatte die Güte, mir dazu die schon von Dr. Ost<sup>1)</sup> beschriebene Retorte mit Rührarmen zur Verfügung zu stellen, und diese leistete mir in der That sehr gute Dienste.

Als mir später die Benutzung dieses Apparates nicht mehr möglich war, construirte ich eine andere sehr einfache Vorrichtung, die ich hier kurz beschreiben will, da ihr Princip vielleicht für ähnliche Fälle verwertbar ist.

Der Apparat besteht aus einer röhrenförmigen Eisenretorte (von ca. 10 Cm. Lichtweite), in welche ein etwas kürzeres Siebrohr mit umgebogenen Rändern (von etwa 9 Cm. Durchmesser) passt, und welche an beiden Enden mit grossen doppelt-durchbohrten Stopfen verschliessbar ist. Wird nun von der einen Seite Kohlensäure zugeführt, so kann diese die mit Phenolkalium beschickten Siebröhren von allen Seiten umspülen und das gebildete Phenol kann auf der anderen Seite ungehindert in die Vorlage abdestilliren. Thermometer können von beiden Seiten eingeführt werden. Die Retorte, oder wenn man in grossem Maassstabe arbeiten will, mehrere solche, werden am besten nach der Seite der Vorlage hin etwas geneigt mit einer gewöhnlichen Feuerungsanlage eingemauert. Als Heizmaterial empfiehlt sich Torf, weil sich damit die Temperatur auch ohne Thermometer sehr leicht und bequem reguliren lässt.

Ist die berechnete Menge Phenol abdestillirt, so lässt man die Retorte im Kohlensäurestrom erkalten; die Siebröhren werden herausgenommen, entleert, und können sofort wieder mit neuem Phenolkalium beschickt werden. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Retorteninhaltes die Paraoxybenzoësäure als braunes krystallinisch körniges Pulver.

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 1876, 14, 99.



Wenn das Phenolkalium bei der Darstellung keinerlei Zersetzung erlitten hatte, so dürfen sich dabei keine schwarzen, schmierigen Zersetzungsproducte abscheiden. Zur Reinigung kocht man die wässrige Lösung der Säure entweder mit Zink und Salzsäure oder noch besser mit

Thierkohle. Auch kann man so gleich reinen Aethyläther darstellen und diesen verseifen. Spuren von beigemengter Salicylsäure gehen beim Umkrystallisiren in die Mutterlauge, können aber auch durch Chloroform ausgezogen werden. Ganz besonders gut ausgebildete Krystalle der Säure erhält man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

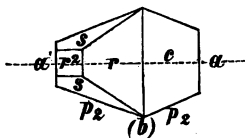
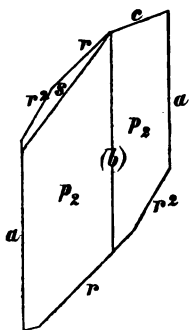
Herr Prof. Dr. von Reusch in Tübingen hat die Güte gehabt, die schon von Knop<sup>1)</sup> annähernd bestimmten Krystalle ein zweites Mal zu untersuchen. Ich verdanke ihm folgende freundliche Mittheilung darüber:

„Die Krystalle sind monoklin, wie schon Knop angegeben hat.

Ein vertical gedachtes, an (b) stumpfes rhombisches Prisma  $p_2$  (120) mit der Endfläche c (001) ist an den scharfen in der Medianebene liegenden Kanten durch a (100) gerade abgestumpft und es ist a zugleich ein deutlicher Blätterbruch, der sich besonders leicht herstellen lässt an Krystallen, welche dünn sind in der Richtung der Orthoaxe b. In der Zone ac liegen noch die Flächen r (101) und  $r^2$  (201). Ausserdem tragen einige Krystalle noch ein Flächenpaar s (211) aus der Zone  $r^2b$ .

Die Messungen ergaben zunächst folgende Normalenwinkel:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 127, 130.



$$ar = 43^{\circ}36', rc = 30^{\circ}58'$$

woraus  $ac = 74^{\circ}34'$ , oder  $105^{\circ}26'$  für den stumpfen Winkel der in der Medianebene liegenden Axen  $a$  und  $c$  folgt. Ferner ist der Normalenwinkel der verticalen Prismenflächen an  $b$ ,  $p_2p_2 = 41^{\circ}28'$ . Diese Werthe von  $ar$ ,  $rc$ ,  $p_2p_2$  führen auf das Axenverhältniss

$$a:b:c = 1,3703:1:1,0224.$$

Weiter wurde gemessen  $ar^2 = 28^{\circ}48'$ , während die Rechnung hierfür den Werth  $28^{\circ}44'55''$  verlangt. Zur Messung von  $sr^2$  und  $sc$  mussten auf  $s$  und  $r^2$  kleine Glasplättchen geklebt werden, was bei der Kleinheit der Flächen  $s$  misslich war; man fand  $r^2s = 25^{\circ}20'$ ,  $sc = 51^{\circ}$ , während das Symbol  $s$  (211) auf  $r^2s = 26^{\circ}11'25''$ ,  $sc = 49^{\circ}55'20''$  führt.

Eigenthümlich ist, dass die Endfläche  $c$  meist nur an einem, in der Figur oberen, Ende vorkommt, wodurch die Krystalle am unteren Ende sehr spitzig werden, ebenso scheint auch das Paar  $s$  nur am oberen Ende vorzukommen.

Durch die Fläche  $a$  sieht man im Polarisationsinstrument mit grossem Sehfeld eines der Ringsysteme, das andere liegt daher ebenfalls in der Medianebene, wie z. B. beim Zucker. Der Winkel der optischen Axen und der optische Character der Doppelbrechung konnte nicht wohl bestimmt werden.“

Beiläufig sei hier noch bemerkt, dass die ziemlich häufige Bezeichnung der Krystalle als rhombische, also nicht auf das System bezogen werden darf, sondern nur auf die scheinbare Gestalt kleiner Individuen unter dem Mikroskop. Wenn dieselben nämlich mit der Kante  $b$  aufliegen, so scheinen die sichtbaren Kanten der 3 Flächen  $c$ ,  $r$ ,  $r^2$  in einer Geraden zu liegen und bilden dann mit den Kanten des Orthopinakoides  $a$  scheinbar die Seiten eines Rhombus.

Das sonstige Verhalten der Säure stimmt vollständig mit den Angaben der bisherigen Beschreibungen überein,

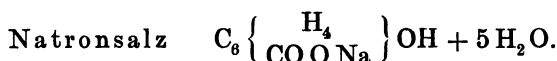
#### 44 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

so dass ich die Anführung einer Analyse für überflüssig erachte.

Von ihren Salzen habe ich die bisher als schwer krystallisirbar bezeichneten und daher theilweise noch unbekanntem Alkalisalze, sowie auch das Ammoniak-salz ganz gut krystallisirt erhalten. Einige andere Salze führe ich insoweit an, als meine Beobachtungen darüber sich ergänzend an ältere anschliessen.

#### Salze der Paraoxybenzoësäure.

Sie wurden sämmtlich dargestellt durch Neutralisiren der heissen wässerigen Säurelösung mit den betreffenden kohlen-sauren Metallsalzen.



Aus der stark eingeeengten Lösung des Salzes scheiden sich bei möglichst niedriger Temperatur schwach braun gefärbte durchscheinende Tafeln aus, die sehr leicht verwittern. Zur Analyse wurden die Krystalle rasch zwischen Filtrirpapier getrocknet.

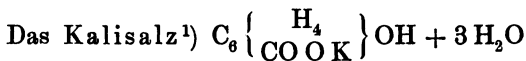
I. 0,5030 Grm. Substanz verloren beim Stehen an der Luft nach 5 Tagen 0,1720 Grm.  $H_2O$ , über Schwefelsäure nicht mehr, auf  $150^\circ$  erhitzt jedoch 0,1755 Grm.  $H_2O$ .

II. 0,320 Grm. der bei  $150^\circ$  getrockneten Substanz verkohlt und mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt gaben 0,1415 Grm.  $Na_2SO_4$ .

Die Formel  $C_6 \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ COONa \end{array} \right\} OH + 5 H_2O$  verlangt:

| Berechnet. | Gefunden. |       |
|------------|-----------|-------|
|            | I.        | II.   |
| Na         | 14,37     | —     |
| 5 $H_2O$   | 36,00     | 34,90 |
|            |           | 14,32 |
|            |           | —     |

Das analysirte Salz war etwas verwittert, was sich äusserlich nicht leicht erkennen lässt.



wurde wie das Natronsalz erhalten. Die Krystalle verändern sich an der Luft nicht, erfordern daher auch keine besondere Sorgfalt beim Trocknen. Das Krystallwasser lässt sich im Vacuum über Schwefelsäure nicht vollständig entfernen.

Analyse:

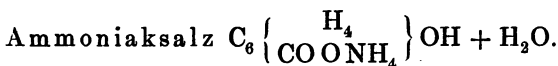
I. 0,8092 Grm. Substanz verloren bei 100° — 150° getrocknet 0,1875 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,6217 Grm. entwässertes Salz lieferten 0,3055 Grm. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Daraus berechnen sich in Procenten:

|                    | Berechnet. | Gefunden. |       |
|--------------------|------------|-----------|-------|
|                    |            | I.        | II.   |
| K                  | 22,15      | —         | 22,02 |
| 3 H <sub>2</sub> O | 23,47      | 23,17     | —     |

Das getrocknete Salz nimmt an der Luft das verlorene Wasser genau wieder auf; ich erhielt so statt der angewandten 0,8092 Grm. Salz 0,8107 Grm. Eine weitere Gewichts-differenz konnte in mehreren Tagen nicht nachgewiesen werden.



Die Lösung dieses Salzes giebt beim Eindampfen Ammoniak aus, sie muss daher vor der Krystallisation, die bei grosser Concentration und in der Kälte erfolgt, neutralisirt werden. Das Salz krystallisirt in grossen zolllangen Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser; es verwittert langsam.

Analyse:

I. 0,5227 Grm. verloren über Schwefelsäure im Vacuum 0,0564 Grm. H<sub>2</sub>O.

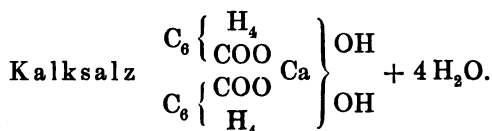
II. 0,4752 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspiralen im Kohlensäurestrom 36,5 Cc. N bei einer Temperatur von 20° und bei dem Barometerstand von 751,1 Mm.

<sup>1)</sup> Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 141, 244.

46 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

Die gefundenen Werthe entsprechen in Procenten:

| Berechnet.         |       | Gefunden. |      |
|--------------------|-------|-----------|------|
|                    |       | I.        | II.  |
| N                  | 8,68  | —         | 9,03 |
| 1 H <sub>2</sub> O | 10,40 | 10,79     | —    |



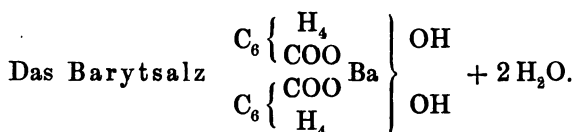
Die feinen Nadeln sind wiederholt<sup>1)</sup> beschrieben, aber ohne Angabe eines Krystallwassergehaltes.

I. Aus 0,2778 Grm. Salz erhielt ich durch Trocknen bei 100° bis 150°, 0,0515 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,3858 Grm. trockenes Salz gaben geglüht 0,0685 Grm. Ca O.

Der berechnete Procentgehalt beträgt:

| Berechnet.           |       | Gefunden. |       |
|----------------------|-------|-----------|-------|
|                      |       | I.        | II.   |
| Ca                   | 12,73 | —         | 12,68 |
| · 4 H <sub>2</sub> O | 18,65 | 18,54     | —     |



ist bekannt als flache glänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser<sup>2)</sup> und als krystallinische Salzmasse<sup>3)</sup>. Zufällig, aber jedenfalls im Zusammenhange mit Temperatur und Concentration der Lösung, bekam ich beide Formen. Die Nadeln habe ich nicht untersucht. Die Krystalle der zweiten Art sind wohl ausgebildete spitze Rhomboëder mit basischem Pinakoid.

Analyse: 0,8605 Grm. ergaben:

1) C. Saytzeff, Ann. Chem. Pharm. 127, 134. — Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. Pharm. 134, 272.

2) Ann. Chem. Pharm. 134, 272.

3) Ann. Chem. Pharm. 127, 134.

## Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure. 47

I. bei 150° entwässert 0,0639 Grm. Gewichtsverlust.

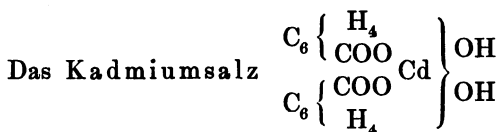
II. Bei 180° einen Verlust von 0,0772 Grm., aber unter merklicher Zersetzung.

III. geglüht 0,3795 Grm. Ba CO<sub>3</sub>.

Somit in Procenten:

| Berechnet.         |       | Gefunden. |     |       |
|--------------------|-------|-----------|-----|-------|
|                    |       | I.        | II. | III.  |
| Ba                 | 30,64 | —         | —   | 30,66 |
| 2 H <sub>2</sub> O | 8,05  | 7,8       | 8,9 | —     |

Das Strontiansalz erhielt ich nur einmal zufällig in schönen, ziemlich grossen Krystallen, sonst aber immer in feinen Nadeln.



bietet ähnliche Krystallisationsverschiedenheiten dar. Saytzeff<sup>1)</sup> fand darin 4 Mol. Krystallwasser, Hlasiwetz u. Barth<sup>2)</sup> beschreiben es mit 6 Mol. Die Vermuthung letzterer, dass Temperatur und Concentration der Lösungen dabei ins Spiel kommt, ist richtig. Aus heissen concentrirten Lösungen krystallisiren schöne Nadeln mit 4 Mol. Wasser, welche sich beim längeren Stehen mit der Mutterlauge in das Salz mit 6 Mol. Wasser verwandeln. Dies giebt sich sowohl durch die Analyse als auch äusserlich durch das Zerfallen der Nadeln kund. In der zweiten krystallinisch körnigen Form lässt sich das Salz auch direct durch langsames Erkalten verdünnter wässriger Lösungen darstellen.

Zur Analyse wurde das Salz mit 4 Mol. Wasser sehr rasch, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier, von der noch warmen Mutterlauge getrennt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 127, 134.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 134, 273.

## 48 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

I. 0,3857 Grm. Substanz gaben bei 100°–150° getrocknet 0,0625 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. Dieselben 0,3857 Grm. lieferten ferner 0,1740 Grm. Cd SO<sub>4</sub>.

Die Formel des Salzes verlangt in Procenten:

| Berechnet.         |       | Gefunden. |       |
|--------------------|-------|-----------|-------|
|                    |       | I.        | II.   |
| Cd                 | 24,45 | —         | 24,29 |
| 4 H <sub>2</sub> O | 15,72 | 16,24     | —     |

Das Salz hatte nach dem Abpressen noch Spuren von Feuchtigkeit festgehalten.

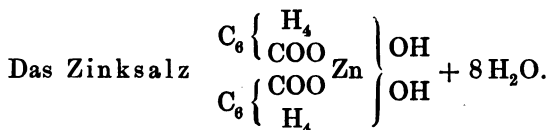
Das zweite Salz ergab aus 0,577 Grm. Substanz.

I. nach dem Trocknen bei 100° 0,1255 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. mit SH<sub>2</sub> gefällt und auf einem gewogenen Filter getrocknet 0,1706 Grm. CdS.

Also in Procenten:

| Berechnet.         |       | Gefunden. |       |
|--------------------|-------|-----------|-------|
|                    |       | I.        | II.   |
| Cd                 | 22,67 | —         | 22,99 |
| 6 H <sub>2</sub> O | 21,86 | 21,75     | —     |



krystallisirt nach Hlasiwetz u. Barth<sup>1)</sup> in breiten blät-  
terigen Formen, ich bekam körnige Krystalle mit 8 Mol.  
Krystallwasser.

0,9550 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,281 Grm. H<sub>2</sub>O = 29,42%  
(ber. 29,81%).

### Darstellung des Paraoxybenzamid.

Die trockene Destillation des paraoxybenzoësäuren  
Ammoniaks ist beim langsamen Verlauf von einer starken  
Ammoniakentwicklung begleitet; ein rascherer Verlauf hat  
weitergehende Zersetzung bis zur Bildung von Phenol,  
und schliessliche Verkohlung zur Folge. Nur wenige Tropfen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 272.

eines schwer flüchtigen Oeles von eigenthümlichem Geruch, wie ich ihn später dem Nitril eigen fand, zeigen nebenbei die spurenweise Bildung dieser Verbindung an. Die Mengen sind zu gering, um eine Darstellung des Körpers auf diesem Wege lohnend erscheinen zu lassen.

Mischt man das Ammoniaksalz innig mit Phosphorsäure-Anhydrid in einem gut verschlossenen Gefäss, so ballt sich das zuerst staubig trockene Gemisch schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit zu kleinen Klumpen zusammen unter merklicher Erwärmung der Masse; künstliche Erwärmung beschleunigt den Process. Das Hauptproduct der Reaction erweist sich aber nach dem Auswaschen der Phosphorsäure, in trockenem Zustande; als ein feines unkrystallinisches Pulver und vollständig frei von Stickstoff. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber wohl löst es sich in concentrirter Kalilauge unter Bildung von paraoxybenzoësaurem Salz.

Beim Lösen in concentrirtem Ammoniak entstehen geringe Mengen von Amid.

Die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen weisen auf eine Substanz hin, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zwischen dem eines ersten und eines zweiten Anhydrids der Paraoxybenzoësäure liegt.

Ein ähnliches Product der Einwirkung von Phosphorsäure-Anhydrid auf Paraoxybenzoësäure selbst konnte eben so wenig mit einem bestimmten Anhydrid identificirt werden.

Nächst dem versuchte ich das Amid aus dem Aethyläther der Säure mittelst Ammoniak darzustellen.

Ueber diesen Aether bemerke ich kurz folgendes:

Man erhält ihn durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung. Zu beachten ist dabei, dass das Gaszuleitungsrohr nicht zu eng gewählt werden darf, da es sonst leicht durch den sich fest abscheidenden Aether verstopft wird. Weniger ist dies zu befürchten, wenn man die Reaction und damit zugleich die Löslichkeit des Aethers durch Wärme unterstützt. Nach etwa eintägigem Einleiten von Salzsäure scheidet



50 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

sich der Aether beim Ausgiessen in Wasser als braune Krystallmasse ab; er wird ausgewaschen und durch Destillation genügend gereinigt. Kleinere Mengen für die Analyse etc. können durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser absolut rein und schneeweiss erhalten werden.

Aus 120 Grm. roher Paraoxybenzoësäure erhielt ich 107 Grm. Aether neben einigen Grammen unveränderter Säure.

Die Analyse ergab aus:

0,2635 Grm. Substanz 0,633 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,151 Grm. H<sub>2</sub>O.

Die Formel  $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ COO C_2 H_5 \end{matrix} \right\} OH$  verlangt:

|                 | Berechnet. | Gefunden.   |       |
|-----------------|------------|-------------|-------|
| C <sub>9</sub>  | 108        | 65,06       | 65,51 |
| H <sub>10</sub> | 10         | 6,02        | 6,32  |
| O <sub>3</sub>  | 48         | 28,91       | —     |
|                 | <hr/> 166  | <hr/> 99,99 |       |

Der Paraoxybenzoësäureäthyläther schmilzt unter Wasser beim Erwärmen und löst sich in kochendem Wasser in geringer Menge. Fast unlöslich ist er in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform und Benzin; Alkohol und Aether dagegen lösen ihn sehr leicht. Den Schmelzpunkt der reinen Verbindung fand ich bei 116°. Frühere Angaben schwanken zwischen 112° und 114°.

In concentrirtem Ammoniak löst sich der Aether leicht, ohne jedoch, selbst während längerer Zeit, erheblich dadurch verändert zu werden.

Die Ueberführung des Aethers in Amid gelingt am besten mit möglichst concentrirtem wässerigen Ammoniak, unter Druck und bei höherer Temperatur. Alkoholisches Ammoniak ist dazu nicht empfehlenswerth. Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn man 10 Grm. Aether mit 35 Grm. 33procentigem Ammoniak bei 130° etwa 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Verdünntes Ammoniak und besonders höhere Temperatur bewirken leicht eine vollständige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure. 63 Grm. Aether lieferten 31 Grm. Amid.

Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade von überschüssigem Ammoniak befreit. Etwa noch unersetzteter Aether scheidet sich dann als schwere Flüssigkeit ab, von welcher man das Amid in wässriger Lösung abgiessen oder abheben kann. Aus der stark eingeeengten Lösung krystallisiren beim Erkalten feine, noch bräunlich gefärbte Nadeln von Amid, die beim Umkrystallisiren aus Wasser schön rosaroth und erst durch Thierkohle farblos werden. Spuren beigemengten Aethers zieht man am besten mit Chloroform aus.

Analyse:

I. 1,9633 Grm. gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,2316 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 1,932 Grm. Substanz in gleicher Weise 0,2235 Grm. H<sub>2</sub>O.

III. 0,2063 Grm. Substanz mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupferspiralen zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,0988 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,4631 Grm. CO<sub>2</sub>.

IV. 0,4520 Grm. Substanz mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupferspiralen im Kohlensäurestrom verbrannt gaben 41 Cc. N bei der Temperatur von 22,3° und 752 Mm. Barometerstand.

Die Formel des Paraoxybenzamid<sub>s</sub>  $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ CO NH_2 \end{matrix} \right\} OH$   
+ 1 H<sub>2</sub>O verlangt:

|  |       | Berechnet. | Gefunden. |       |
|--|-------|------------|-----------|-------|
|  |       |            | III.      | IV.   |
| C <sub>7</sub>   | 84    | 61,31      | 61,22     | —     |
| H <sub>7</sub>   | 7     | 5,11       | 5,41      | —     |
| N  | 14    | 10,21      | —         | 10,20 |
| O <sub>2</sub>   | 32    | 23,35      | —         | —     |
|  | <hr/> | <hr/>      |           |       |
|  | 137   | 99,98      |           |       |
|  |       |            | I.        | II.   |
| $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ CO NH_2 \end{matrix} \right\} OH$ | 187   | 88,38      | —         | —     |
| 1 H <sub>2</sub> O   | 18    | 11,61      | 11,79     | 11,56 |
|  | <hr/> | <hr/>      |           |       |
|  | 155   | 99,99      |           |       |

Das reine Amid krystallisirt beim raschen Erkalten der wässrigen Lösungen in feinen haarähnlichen Nadeln, beim langsamen Erkalten aber in derberen, stark glänzenden, oft 3—4 Cm. langen Nadeln mit rhombischem Querschnitt. Das eine Molekül Krystallwasser geht bei 100°

## 52 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

rasch, über Schwefelsäure nur langsam fort. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser, fast ganz unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Sie schmilzt bei 162°. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Beim Erwärmen mit kaustischem Kali bildet sich, unter Ammoniakentwicklung, paraoxybenzoësaures Kali. In seinem sonstigen chemischen Character zeigt das Amid sowohl basische als auch saure Eigenschaften. Letztere verdankt es dem Hydroxyl, das es noch enthält.

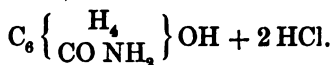
Natronsalz des Paraoxybenzamins  $C_6 \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ CO NH_2 \end{array} \right\} ONa$ .

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Amids in der Kälte mit wässriger Natronlauge, so fällt das Natronsalz als dicker weisser Niederschlag aus. Zieht man einen Ueberschuss von Amid mit Aether aus, so erhält man das Salz direct rein. Da es in feuchtem Zustande leicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, so musste es in einer Liebig'schen Trockenröhre im Wasserstoffstrom getrocknet werden, bevor es zur Analyse tauglich war.

0,2265 Grm. der trockenen Substanz gaben mit schwefelsaurem Ammoniak verkohlt 0,1005 Grm.  $Na_2 SO_4 = 14,37\%$  Na (ber. 14,47).

Das Salz ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Kohlensäure zersetztes Salz lässt sich daher mit absolutem Alkohol leicht von kohlensaurem Natron und mit Aether leicht von Amid reinigen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallinisch ab. Durch Säuren wird aus der Lösung des Salzes wieder Amid gefällt.

Zweifach salzsaures Paraoxybenzamid



Leitet man über eine bestimmte Menge wasserfreien Amids, in einer gewogenen Liebig'schen Trockenröhre,

trockenes Salzsäuregas, so wird dieses in einem constanten Verhältniss absorbirt. Bei den vorliegenden Versuchen wurde die Salzsäure nach mehrstündigem Durchleiten mittels Luft verdrängt, der Apparat gewogen und wiederholt Salzsäure durchgeleitet, bis keine Gewichtsänderung mehr eintrat.

1,0595 Grm. Amid nahmen 0,1485 Grm. HCl auf = 12,22 % HCl.

Die Formel  $C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ CO NH_2 \end{array} \right\} OH + 2 HCl$  verlangt 11,75 % HCl.

Zur Controle wurde noch eine Chlorbestimmung ausgeführt und zwar durch Fällen der kalten wässerigen Lösung einer gewogenen Menge der Verbindung mit salpetersaurem Silber.

0,4300 Grm. Substanz gaben 0,200 Grm. AgCl = 11,5 % Cl (ber. 11,4).

Der Körper löst sich in Wasser, zersetzt sich aber beim Erwärmen damit leicht unter Rückbildung von Amid. Er schmilzt bei 205—206°.

Auch mit Salpetersäure scheint sich das Amid zu einem wohl krystallisirten Körper zu verbinden.

### Darstellung des Nitrils der Paraoxybenzoësäure.

Für sich erhitzt zerfällt das Amid in Ammoniak, Phenol und Nitril. Letzteres verdichtet sich in schweren öligen Tropfen an den kälteren Stellen des Destillationsgefässes, aber in verhältnissmässig sehr geringer Menge. Etwas günstigere Resultate giebt die Destillation eines Gemisches von Amid mit Phosphorsäureanhydrid. Destillirt man aber grössere Mengen über freiem Feuer, so wird ein grosser Theil des hochsiedenden Nitrils an den einseitig überhitzten Wänden des Destillirgefässes zersetzt. Diesen Uebelstand vermeidet man durch Verarbeitung kleinerer Mengen von Substanz, welche eine gleichmässige rasche Erwärmung bis zu hohen Temperaturen gestatten. Die Destillation nimmt man vortheilhaft im indifferenten Gasstrom vor, sei es, dass dieser durch Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, oder nur mechanisch fortreissend und dadurch beschleunigend auf die Reaction

wirkt. Eine allmähliche, gleichmässige Steigerung der Temperatur, wie sie ein Paraffinbad zulässt, begünstigt die Zersetzung in Ammoniak und Phenol.

Ich benützte diese mit dem Amid gemachten Erfahrungen und ging wieder auf das Ammoniaksalz der Paraoxybenzoësäure zurück. Wie ich vermuthete, liefert dieses, auf ähnliche Weise wie das Amid behandelt, ein befriedigendes Resultat. Folgendes Verfahren hat sich für die Darstellung des Nitrils auf diesem Wege als das ergiebigste herausgestellt.

Das innige Gemisch von 30 Grm. Ammoniaksalz und 12 Grm. Phosphorsäureanhydrid wird rasch mit einem Fülltrichter in eine kleine Retorte mit Vorlage gebracht, alsdann der Apparat mit Wasserstoff oder mit Kohlensäure gefüllt und endlich die Retorte nach gelindem Anwärmen direct in ein ca. 400° heisses Metallbad gebracht. Kommt die Masse in Fluss, so mässigt man den Gasstrom, damit nicht Spuren von Nitril mechanisch durch die Vorlage fortgerissen werden. Die abziehenden Gase riechen stark nach Ammoniak und nach Phenol. In der Vorlage sammelt sich rasch eine gelbliche Flüssigkeit an, bestehend aus Nitril und Phenol, nebst einigen weissen Krystallen von sublimirtem Ammoniaksalz. Giesst man Wasser hinzu, so löst sich letzteres, während das Nitril mit Phenol gemischt als schweres Oel zu Boden sinkt. Zur Isolirung des Nitrils trennt man zunächst die Flüssigkeiten durch einen Scheidetrichter, fällt aus der leichteren Ammoniaksalzlösung durch Salzsäure die Paraoxybenzoësäure, und gewinnt die etwa mit niedergerissenen Spuren von Nitril durch Ausziehen des Niederschlags mit Chloroform.

Das schwere Oel kocht man mit Wasser stark auf; bis der Geruch nach Phenol verschwunden und das Oel selbst gelöst ist. Nach dem Filtriren setzen sich aus der zuerst milchig getrübbten Flüssigkeit beim Erkalten prachtvoll irisirende, papierdünne Blättchen von Nitril ab, die zum Theil eine beträchtliche Grösse erreichen. Zugleich scheidet sich meist noch ein Theil unreinen Nitrils als bräunliche Oeltropfen ab, die in der Kälte

gleichfalls erstarren und sich dann durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Bei dem Versuche, sie umzu-krystallisiren, schmilzt die Masse zuerst und löst sich dann bis auf einen stark braun gefärbten Tropfen auf, von welchem man rasch abfiltrirt, ehe auch er noch in Lösung geht. Die Krystalle presst man zwischen Filtrirpapier ab und trocknet sie vorsichtig, da sie in feuchtem Zustande beim Erwärmen schmelzen.

Man erhält aus 90 Grm. Ammoniaksalz nur 8—9 Grm. chemisch reines Nitril.

Die Analyse der Substanz ergab:

I. Aus 0,1730 Grm. Substanz mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom unter Vorlegung von Kupferspiralen verbrannt 0,072 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,4488 Grm. CO<sub>2</sub>.

II. 0,301 Grm. auf gleiche Weise verbrannt gaben 0,120 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,7780 Grm. CO<sub>2</sub>.

III. 0,3264 Grm. Substanz mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupferspiralen im Kohlensäurestrom verbrannt lieferten 34,0 Cc. N bei einer Temperatur von 20<sup>0</sup> und 760 Mm. Barometerstand.

Die Formel C<sub>8</sub> {  $\begin{matrix} H_4 \\ CN \end{matrix} \}$  OH verlangt:

|                | Berechnet. |       | Gefunden. |       |       |
|----------------|------------|-------|-----------|-------|-------|
|                |            |       | I.        | II.   | III.  |
| C <sub>7</sub> | 84         | 70,58 | 70,75     | 70,62 | —     |
| H <sub>5</sub> | 5          | 4,20  | 4,62      | 4,42  | —     |
| N              | 14         | 11,76 | —         | —     | 11,84 |
| O              | 16         | 13,44 | —         | —     | —     |
|                | 119        | 99,98 |           |       |       |

Der Körper hat einen Anfangs süssen, dann aber beissenden Geschmack, er löst sich in kaltem Wasser wenig, besser in heissem, ohne dabei Wasser aufzunehmen. Leicht löslich ist er in Alkohol, Aether und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 113<sup>0</sup>. Bei einem besonders gezüchteten Krystall konnte die Krystallform genauer bestimmt werden; auch diese Bestimmung verdanke ich der Güte des Herrn Professors Dr. von Reusch in Tübingen: „Die Krystalle sind rhombische kleine Tafeln und Plättchen, gebildet durch die verticalen Flächen p (110)

## 56 Hartmann: Derivate der Paraoxybenzoësäure.

und die horizontalen Endflächen  $c$  (001), mit Abstumpfung der horizontalen Kanten ( $pc$ ) durch  $o$  (111).

Die Winkelmessung ergab  $pp$  (an  $a$ ) =  $81^\circ 4'$  folglich  $98^\circ 56'$  als stumpfen Winkel des verticalen Prisma; ferner  $oc = 74^\circ 12'$ . Hiernach ist das Axenverhältniss

$$a:b:c = 0,8551:1:2,308.$$

Passender wird vielleicht für  $o$  das Zeichen  $o^2$  (221) angenommen, wo dann die dritte Axe den Werth 1,154 annähme.

Durch die Endfläche  $c$  sieht man das volle Ringsystem; die Axe  $c$  ist erste Mittellinie. Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Axenebene  $ca$  zusammen, enthält daher die kleine Diagonale der rhombischen Plättchen. Die Dispersion der Axen ist recht merklich;  $\rho > \nu$  d. h. der Axenwinkel für rothes Licht (etwa  $49^\circ$  in der Luft) grösser als für violettes Licht. Endlich sind die Krystalle optisch negativ.“

Beim Kochen mit ätzenden Alkalien giebt das Nitril Ammoniak aus, und es entsteht paraoxybenzoësaures Salz. Auch beim längeren Digeriren mit concentrirter Salzsäure nimmt die Verbindung Wasser auf; beim Erkalten sind die rhombischen Plättchen in feine Nadeln umgewandelt, die, mit Aether ausgewaschen, den Schmelzpunkt des oben beschriebenen zweifach salzsauren Amids besitzen. Nur wenig Paraoxybenzoësäure lässt sich daneben nachweisen.

Das Nitril hat vermöge seines alkoholischen Hydroxyls auch die Fähigkeit, Salze zu bilden.

Zersetzt man seine ätherische Lösung in der Kälte mit wässriger Natronlauge, so entsteht sofort eine Fällung von Natronsalz. Man vermeidet einen Ueberschuss von Natron, zieht das unveränderte Nitril mit Aether aus, filtrirt und befreit die Verbindung von etwa beigemengtem hohlensauren Natron durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Die Lösung wird über Schwefelsäure verdunstet und das Salz im Wasserstoffstrom bei  $100^\circ$  getrocknet und analysirt.

0,274 Grm. Substanz gaben mit schwefelsaurem Ammoniak ge-  
glüht 0,1850 Grm.  $Na_2 SO_4$ .

Die Formel  $C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ CN \end{array} \right\} ONa$  verlangt in Procenten:

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Na | 16,31      | 15,84     |

Das Salz wird durch Kohlensäure zersetzt. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus wahrscheinlich mit 3 Mol. Krystallwasser. Eine zuverlässige Wasserbestimmung konnte nicht mehr ausgeführt werden. Auch von Alkohol wird das Salz gelöst. In Aether ist es unlöslich.

Die Entstehungsweise, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des zuletzt beschriebenen Körpers sprechen dafür, dass er als das Nitril der Paraoxybenzoësäure oder als Paracyanphenol zu betrachten ist. Seine Isomerie mit dem von Peter Griess<sup>1)</sup> aus salpetersaurem Diazocyanbenzol dargestellten Cyanphenol, sowie mit dem sogenannten Salicylimid von Limpricht<sup>2)</sup> forderte zu einem Vergleiche mit diesen Körpern auf. Mit dem letzteren nun hat die neue Verbindung, ausser der Fähigkeit Salze zu bilden, nichts gemein, sie unterscheidet sich vielmehr davon wesentlich durch ihr brillantes Krystallisationsvermögen, durch ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, durch den niederen Schmelzpunkt und dadurch, dass sie sich destilliren lässt.

Gerade in diesen Eigenschaften und überdies noch in mehreren anderen zeigt sie aber eine grosse Aehnlichkeit mit dem Cyanphenol von Peter Griess. Dieses krystallisirt auch rhombisch, schmeckt eben so süss beissend, schmilzt auch unter Wasser, lässt sich destilliren, ist ebenso löslich in Alkohol und Aether; nur der Schmelzpunkt liegt um 31° niedriger und der Uebergang in Oxybenzoësäure beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure beweist, dass es wie diese Säure der Metareihe angehört. Man darf es wohl als Oxybenzoësäurenitril ansehen.

Nach den heutigen Ansichten über die Constitution

1) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 859.

2) Ann. Chem. Pharm. 98, 261 und 99, 249.



der Salicylsäure wird das Salicylimid Limpricht's als Nitril der Salicylsäure betrachtet. Damit steht im Widerspruch, dass diese Verbindung so wenig Analogie mit den zwei Isomeren bietet, die doch unter einander überraschende Aehnlichkeit zeigen. Zieht man nun noch die Gründe in Betracht, welche auch anderweitig, besonders von Grimeaux<sup>1)</sup>, gegen die Natur der Verbindung als eigentliches Nitril der Salicylsäure ausgesprochen sind, so namentlich ihre ausserordentliche Beständigkeit und besonders die Thatsache, dass sie sich nur beim Schmelzen mit Kali in Salicylsäure und Ammoniak verwandelt, so gewinnt die Ansicht Grimeaux's bedeutend an Wahrscheinlichkeit, welcher das Salicylimid für eine, dem eigentlichen Salicylsäure-Nitril polymere Verbindung erklärt. Er will dasselbe aus Salicylamid mit Phosphorsäure-Anhydrid dargestellt haben. Leider erhielt er aber den Körper nicht genügend rein, so dass eine scharfe Vergleichung der beiden vorderhand noch ganz unmöglich ist.

Die Resultate der vorstehenden Abhandlung, kurz zusammengefasst, sind im wesentlichen folgende. Der Beschaffung grösserer Mengen von Paraoxybenzoësäure aus Phenol-Kalium und Kohlensäure, nach dem Verfahren von Kolbe, stand bisher als Hinderniss der Umstand im Wege, dass die nöthigen Mengen von Phenolkalium sich nicht ohne ziemlich weitgehende Zersetzung darstellen liessen. Ich habe gezeigt, wie durch rasches, im richtigen Moment unterbrochenes Eindampfen der Mischung von Phenol und Kali, in kurzer Zeit grössere Mengen von ziemlich reinem Phenolkalium erhalten werden können.

Für die Einwirkung der Kohlensäure sind die schädlichen Einflüsse aufgeklärt und zugleich die günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute derart festgestellt

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 13, 25. Im Auszuge Zeitschr. f. Ch. 1870, S. 252.

worden, dass die Methode der Paraoxybenzoësäuregewinnung dem Verfahren, die Salicylsäure darzustellen, an praktischer Brauchbarkeit kaum nachsteht.

Von den Salzen dieser Säure sind die bisher als nur schwer krystallisirbar bezeichneten Alkalisalze, sowie das Ammoniaksalz in schönen Krystallen dargestellt. Frühere Angaben über andere Salze wurden ergänzt, und namentlich wurde in Betreff des Cadmiumsalzes gezeigt, welchen Einfluss Temperatur und Concentration der Lösungen auf seinen Krystallwassergehalt ausüben.

Das Paraoxybenzamid wird aus dem Aethyläther der Säure mittelst Ammoniak erhalten, als ein gut krystallisirter Körper, der sich mit Basen und Säuren verbindet.

Das Paraoxybenzonitril oder Paracyanphenol bildet sich aus dem Amid und besser noch aus dem Ammoniaksalz der Säure durch rasche Destillation mit Phosphorsäureanhydrid. Auch dieser Körper ist sehr gut krystallisirt, er vereinigt die Eigenschaften der Nitrile und der Phenole. Er hat grosse Aehnlichkeit mit dem Metacyanphenol von Peter Griess, dagegen nur wenig mit dem sogenannten Salicylimid Limpricht's. Aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf andere oben angeführte Thatsachen scheint es mindestens zweifelhaft, ob dieser Körper als Nitril der Salicylsäure aufgefasst werden darf. Wahrscheinlich wird sich aus der Salicylsäure, vielleicht in ähnlicher Weise, wie aus der Paraoxybenzoësäure, ein drittes Cyanphenol gewinnen lassen, das nach seinem allgemeinen Verhalten seine Verwandtschaft mit den beiden bereits bekannten Nitrilen voraussichtlich nicht verläugnen wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern, Herrn Geh. Rath. Prof. Dr. Kolbe und Herrn Dr. von Meyer für die freundliche Unterstützung, welche mir dieselben stets und insbesondere bei der Ausführung dieser Arbeit gewährt haben, den herzlichsten Dank auszusprechen.

---

## Ueber die Einwirkung des Cyans auf Albumin;

von

Oscar Loew.

Wiederholt hat man die Spaltungen der Albuminate durch Alkalien und Säuren zum Gegenstand der Untersuchung gemacht und ist auf Körper gestossen, deren verhältnissmässig einfache Constitution im grossen Gegensatz zum complicirten Albuminmolekül steht. Doch lässt sich mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, dass zwischen dem Albumin auf der einen und dem Tyrosin und Leucin auf der anderen Seite eine Reihe von Uebergangsprodukten existirt, deren Kenntniss von unbedingter Nothwendigkeit für ein Verständniss der Constitution des Albumins ist.

Entweder sind jene Uebergangsprodukte leicht veränderlicher Natur, so dass sie nach den jetzt gebräuchlichen Spaltungsmethoden nicht isolirt erhalten werden, oder sie sind syrupöse Körper, deren chemische Individualität schwierig festzustellen ist.

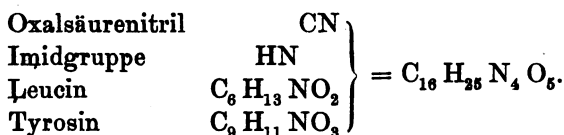
Eines der geeignetsten Mittel, langsam progressive Veränderungen herbeizuführen, schien sich mir im Cyan darzubieten, von welchem man weiss, dass es sich zu vielen stickstoffhaltigen Körpern direct addirt und Verbindungen liefert, die durch Alkalien und Säuren auf eine einfache Weise zersetzt werden. Es lag nahe, zu vermuthen, dass bei der Behandlung mit verschiedenen grossen Mengen Cyan sich entsprechende Zwischenstufen der Addition erhalten lassen, da das Albumin wohl den grössten Theil seines Stickstoffs in Form von Amidverbindungen enthält, und so viel wir aus den bis jetzt bekannten Thatsachen schliessen können, jedes Amid-Atom 2 Atome Cyan aufzunehmen vermag.

Knop<sup>1)</sup> schliesst aus seinen Versuchen über die Einwirkung des Broms auf Albumin, dass diesem eine ein-

---

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1875.

fache Constitution zukomme, indem er folgende Gruppen darin annimmt:



Letztere Formel, vier Mal genommen, sollte dem Molekül des Eiweisses entsprechen. Indessen spricht gegen diese Auffassung vor Allem die Thatsache, dass bei den Spaltungen stets nur 4—5 pCt. Tyrosin, dagegen 20—24 pCt. Leucin erhalten werden.

Nach Hlasiwetz und Habermann<sup>1)</sup> liefert das Casein bei Behandlung mit Salzsäure und Zinnchlorür als ausschliessliche Zersetzungsprodukte:

Glutaminsäure,  
Asparaginsäure,  
Leucin,  
Tyrosin,  
Ammoniak.

Diese Autoren nehmen an, dass die Unterschiede der Proteinstoffe in abweichenden Mengenverhältnissen der einzelnen Componenten begründet, dass aber allen dieselben Bestandtheile gemeinsam seien, eine Idee, die schon von Bopp<sup>1)</sup> i. J. 1849 ausgesprochen wurde. Von Erlenmeyer<sup>2)</sup> wurden in der That verschiedene Mengen Leucins und Tyrosins aus verschiedenen Proteinstoffen erhalten.

Ueber die Art und Weise, in welcher der Schwefel der Albuminate gebunden ist, sind wir noch immer im Unklaren, obgleich es an Hypothesen darüber nicht fehlt; nach Mulder soll er als Sulfamid, nach Knop als Sulfocarbaminsäure vorhanden und gar nicht zur Constitution des Albumins gehörig sein. Wenn man, wie ich fand,<sup>3)</sup> Albumin in rauchender Salpetersäure auflösen kann und das entstandene Nitroprodukt die ganze Menge des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 69, 34.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie etc. 1859, S. 315.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. 1870 [2] 2, 289.

## 62 Loew: Einwirkung des Cyans auf Albumin.

Schwefels noch enthält, so ist der Schluss auf eine innige Bindung des Schwefels gerechtfertigt, trotzdem es noch nicht gelungen ist, bei weitgehenden Spaltungen schwefelhaltige Derivate aufzufinden. Bopp (l. c.) meint in Bezug auf diese Frage: „das eigenthümliche Verhältniss des Schwefels zu den übrigen Atomgruppen der eiweissartigen Körper möchte wohl erst dann genauer aufgefasst werden können, wenn der eigentliche Kern, die stickstoffhaltige Gruppe, erforscht sein würde.“

Die werthvollsten Beiträge hat in neuester Zeit Schützenberger<sup>1)</sup> geliefert; er fand bei der Spaltung der Albuminate mit Baryhydrat nicht weniger als 18 Körper, von denen freilich fünf bis sechs als secundäre Zersetzungsprodukte aufgefasst werden können und einige noch nicht im reinen Zustande erhalten wurden; auf ihre Gegenwart wurde aus Elementaranalysen von Gemengen geschlossen. Jene 18 Körper sind:

- |      |   |                        |
|------|---|------------------------|
|      | { | Leucin,                |
|      | { | Amidovaleriansäure,    |
|      | { | Amidobuttersäure,      |
| I.   | { | Amidopropionsäure,     |
|      | { | Capronsäure-Leucein,   |
|      | { | Valeriansäure-Leucein, |
|      | { | Buttersäure-Leucein,   |
| II.  | { | Tyrosin,               |
|      | { | Tyroleucin,            |
| III. | { | Glutaminsäure,         |
|      | { | Glutaminsäure,         |
|      |   | Asparaginsäure,        |
|      |   | Essigsäure,            |
|      |   | Oxalsäure,             |
|      |   | Kohlensäure,           |
|      |   | Schweflige Säure,      |
|      |   | Ammoniak               |

und ein flüchtiger Körper von fäcesartigem Geruch. (Indol?)

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1875, 1876 und 1877.

Will man die Beziehungen des Albumins zu ihm nahe stehenden Derivaten verstehen, so ist es unumgänglich nöthig, wenigstens die empirische Formel des Albumins zu kennen. Durch seine ausführlichen Arbeiten wurde Lieberkühn<sup>1)</sup> zur Formel  $C_{72} H_{112} N_{18} SO_{22}$  geführt, welche sich in der That den analytischen Resultaten besser anschliesst, als irgend eine andere. Ob indess diese Formel nicht verdoppelt oder verdreifacht werden muss, darf als noch immer nicht entschieden betrachtet werden. Die zweifache Rolle, die der Schwefel der Proteinkörper bei der Behandlung mit Alkalien spielt, und die geringe Menge desselben, die in manchen Proteinstoffen (im Leim nur 0,6%) enthalten ist, mag wohl schon Liebig<sup>2)</sup> veranlasst haben, eine andere Formel aufzustellen, nämlich  $C_{216} H_{338} N_{54} S_3 O_{68}$ , welcher er indess keinen anderen als einen Vergleichwerth zuschreibt. Ritthausen,<sup>3)</sup> welcher die Verbindungen der Proteinstoffe mit Kupferoxyd einer eingehenden Untersuchung unterwarf, lässt die Frage über die Molekulargrösse des Albumins ebenfalls noch unentschieden.

Wie dem auch sein mag, so viel steht fest, dass die Lieberkühn'sche Formel der kleinste der überhaupt möglichen Ausdrücke für das Albumin ist, und wenn auch das wahre Molekül das 2- oder 3-fache davon sein sollte, so bleibt sie doch immerhin eine werthvolle Hilfsbasis bei der Vergleichung des Albumins mit seinen nächsten Derivaten; nur darf man dabei nicht ausser Acht lassen, dass von den für diese Derivate aufgestellten Formeln dasselbe gilt, wie für die Lieberkühn'sche Albuminformel.

---

Leitet man durch Erhitzen von Cyanquecksilber bereitetes Cyan in eine Lösung von Albumin,<sup>4)</sup> so bemerkt

1) Pogg. Ann. 86, 117, 298. — Dies. Journ. 7, 352.

2) Jahresbericht 1851, S. 576.

3) Dies. Journ. 1873 [2] 7, 361.

4) Das zu diesen Versuchen dienende Eiweiss war aus Hühnereiern dargestellt, als „purissimum“ von E. Merk in Darmstadt bezogen und ein in jeder Hinsicht untadelhaftes Präparat.

## 64 Loew: Einwirkung des Cyans auf Albumin.

man die allmähliche Abscheidung eines flockigen Körpers, dessen Menge nach eintägigem Stehen nicht über 4,8% des Albumins beträgt, und der sich bei fortgesetztem Einleiten von Cyan wieder löst. Die überstehende Flüssigkeit wird durch Alkohol und Salpetersäure coagulirt, und würde darin nicht Essigsäure einen bedeutenden Niederschlag erzeugen, so könnte man nur unverändertes Albumin darin vermuthen.

Der Cyangeruch verschwindet nach 1—2 Tagen, die Flüssigkeit riecht nunmehr nach Blausäure und hat eine bräunliche Färbung angenommen. Beim ersten Versuche wurden angewandt:

50 Grm. Albumin, gelöst in 200 Cc. Wasser,  
20 Grm. Cyanquecksilber.

Die nach Cyan riechende Flüssigkeit blieb 2 Tage in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen; dann wurde das Sediment (a) abfiltrirt und gut ausgewaschen, das Filtrat aber mit Essigsäure versetzt, und der erzeugte flockige Niederschlag (b) durch nochmaliges Lösen in schwach alkalischem Wasser und Füllen mit Essigsäure gereinigt und nach sorgfältigstem Waschen bei 100° getrocknet.

Dieser Körper ist bei der ersten Fällung löslich in einem Ueberschuss von Essigsäure, verliert jedoch diese Eigenschaft durch nochmaliges Lösen in schwach alkalischem Wasser.

Die Analyse von a und b, welche amorphe, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlösliche, in Alkalien leicht lösliche Substanzen darstellen, führte unerwarteter Weise zu nahezu demselben Resultat.

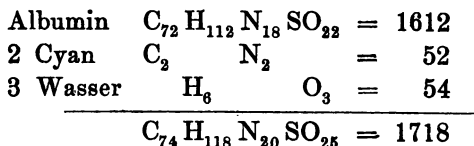
### Analyse von a.

0,400 Grm. gaben 0,250 H<sub>2</sub>O und 0,757 CO<sub>2</sub>.  
0,290 Grm. gaben 40,7 Cc. N bei 11° und 747,3 Mm.  
0,473 Grm. gaben 0,051 Ba SO<sub>4</sub>.

### Analyse von b.

0,444 Grm. gaben 0,280 H<sub>2</sub>O und 0,836 CO<sub>2</sub>.  
0,268 Grm. gaben 37,9 Cc. N bei 9° und 747 Mm.  
0,413 Grm. gaben 0,052 Ba SO<sub>4</sub>.

Diese Verhältnisse entsprechen nahezu einem Albumin, zu welchem sich 2 Atome Cyan und 3 Atome Wasser addirten: 1)



|   | Verlangt. | Gefunden. |       |
|---|-----------|-----------|-------|
|   |           | a.        | b.    |
| C | 51,68     | 51,61     | 51,33 |
| H | 6,87      | 6,91      | 7,00  |
| N | 16,30     | 16,40     | 16,66 |
| S | 1,86      | 1,50      | 1,72  |
| O | 28,29     | —         | —     |

Um zu entscheiden, ob hier das eingetretene Cyan in ähnlicher Weise gebunden sei, wie im Amidobenzoësäurecyanid von Griess, welches einen Theil desselben bei Behandlung mit Alkalien als Oxalsäure und Ammoniak verliert, wurden 5 Grm. des Körpers (b) mit 30 Cc. concentrirter Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt, dann noch 15 Minuten auf directer Flamme erhitzt, und das sich entwickelnde Ammoniak durch einen langsamen, zwei Salzsäure enthaltende Fläschchen passirenden Luftstrom übergeführt und als Salmiak gewogen.

Erhalten wurden 0,384 Grm. Salmiak. Der Kolbeninhalt wurde nun mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei schmutzig grüne Flocken ausfielen, nach deren Entfernung durch Filtration Chlorcalcium zugefügt, und ein weisser feinpulveriger Niederschlag von oxalsaurem Kalk erhalten, er wog 0,095 Grm.

Nun wurde genau unter denselben Verhältnissen ein Parallelversuch mit reinem Albumin gemacht und so erhalten:

$$\text{Salmiak} = 0,301 \text{ Grm.}$$

1) Wie mit Cyan, so scheint auch mit Cyanamid eine directe Addition stattzufinden.



66 Loew: Einwirkung des Cyans auf Albumin.

Der Kolbeninhalt gab, mit Essigsäure angesäuert, keine grünen, sondern weisse Flocken, ferner keine Spur oxalsauren Kalks.<sup>1)</sup>

Berechnet man aus dem vom Cyanalbumin gelieferten Mehrbetrag von Ammoniak die entsprechende Menge Cyan, so erhält man 0,041 Grm., eine Zahl, welche sich nahezu auch aus der gleichzeitig erhaltenen Menge des oxalsauren Kalks berechnet. Da die angewandten 5 Grm. Cyanalbumin 0,153 Cyan enthalten, so wird also nur etwa der vierte Theil derselben als Oxalsäure und Ammoniak abgeschieden, während die Hauptmenge andere Verbindungen eingeht, wozu auch die oben erwähnten grünen Flocken einen Beleg liefern.

Beim zweiten Versuch wurde die Menge des Cyanquecksilbers vermehrt, nämlich angewandt:

50 Grm. Albumin, gelöst in 550 Cc. Wasser,  
35 Grm. Cyanquecksilber.

Die Erscheinungen waren wesentlich die oben beschriebenen, allein die Analysen des Sedimentes (a') und des mit Essigsäure gefüllten Körpers (b') ergaben — zwar wieder unter sich übereinstimmende — doch abweichende Resultate von dem erst beschriebenen Cyanalbumin.

a'.

0,311 Grm. gaben 0,197 H<sub>2</sub>O und 0,562 CO<sub>2</sub>.

0,245 Grm. gaben 35,5 Cc. N bei 15° und 752 Mm.

0,601 Grm. gaben 0,068 Ba SO<sub>4</sub>.

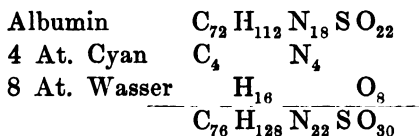
b'.

0,370 Grm. gaben 0,228 H<sub>2</sub>O und 0,672 CO<sub>2</sub>.

0,366 Grm. gaben 53,0 Cc. N bei 12° und 744 Mm.

0,521 Grm. gaben 0,060 Ba SO<sub>4</sub>.

Diese Resultate stimmen annähernd auf ein Albumin, welches 4 Atome Cyan und 8 Atome Wasser aufgenommen hat:



<sup>1)</sup> Schützenberger fand unter den Spaltungsprodukten des Albumins (mit Barythydrat) auch Oxalsäure, jedoch nicht immer; manche Sorten Hühnereiweiss gaben bloß leise Spuren.

|   | Verlangt. | Gefunden. |       |
|---|-----------|-----------|-------|
|   |           | a'        | b'    |
| C | 49,03     | 49,29     | 49,54 |
| H | 6,88      | 7,03      | 6,84  |
| N | 16,56     | 16,68     | 16,79 |
| S | 1,72      | 1,56      | 1,58  |
| O | 25,81     | —         | —     |

Es schien mir von Interesse zu entscheiden, ob das Cyan sich an die Tyrosin- und Leucingruppe des Albumins angelagert habe, oder an andere. Im ersten Falle waren bei der Spaltung mit Salzsäure entsprechende Derivate des noch nicht dargestellten Leucincyandes und Tyrosincyandes zu erwarten gewesen, vorausgesetzt, dass nicht eine völlige Regeneration der Amidosäuren aus ihren Cyaniden stattfindet.

Zu diesem Zwecke behandelte ich 10 Grm. dieses Cyanalbumins mit Salzsäure 30 Stunden auf dem Wasserbade, dampfte ab, entfernte die noch anhängende Salzsäure durch Kochen mit Bleioxydhydrat und engte ein. Leucin wie Tyrosin waren leicht an ihren Gestalten — ersteres durch seine kugelartige Ausscheidung, letzteres durch die besenartige Gruppierung seiner Nadeln — ferner durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, so wie durch ihre charakteristischen sonstigen Reactionen\* (Leucin durch Sublimation, Tyrosin durch Millon's Reagens, durch Färbung der Tyrosinschwefelsäure mit Eisenchlorid) zu erkennen. Die Menge des Leucins betrug 21 % des angewandten Cyanalbumins. — Beim nächsten Versuch wurde nun die Menge des Cyans bedeutend erhöht, und ein Körper von sehr verschiedenem Verhalten gewonnen; denn derselbe wird beim Erwärmen seiner Lösung in schwacher Natronlauge unter Abspaltung eines gelben amorphen Pulvers zersetzt.

Es wurde diesmal eine Lösung von 30 Grm. Albumin in 300 Cc. Wasser vier Mal mit Cyan behandelt, welches aus je 25 Grm. Cyanquecksilber entwickelt wurde. Das entstandene Sediment löste sich allmählich wieder, die Flüssigkeit erlangte einen Gehalt an Cyanammonium und färbte sich braun. Essigsäure fällte einen voluminösen, dunkel gefärbten Körper (B), während das davon ablaufende

68 Loew: Einwirkung des Cyans auf Albumin.

fende Filtrat weingelb war, viel Blausäure enthielt und beim Concentriren einen gelben, kugelige und undeutlich krystallinische Massen bildenden Körper absetzte. Daneben waren Oxalsäure, Ammoniak und Spuren von Ameisensäure vorhanden (aus dem Cyan entstanden), ferner die im angewandten Albumin enthaltenen Salze. Nachgewiesen wurden: Kali, Natron, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelsäure. Die vorhandene Essigsäure war die zum Fällen von B verwendete. Nach Harnstoff wurde vergebens gesucht.

Der Körper B ist leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten, woraus ihn Säuren wieder fällen. Concentrirte Salzsäure löst ihn langsam und zersetzt ihn beim Erwärmen.

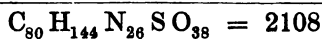
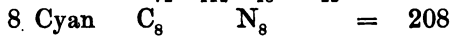
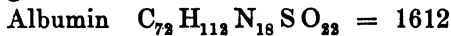
Da die braune Färbung durch kein Mittel zu entfernen war, ohne Zersetzung herbeizuführen, und dieselbe ihm eigenthümlich zu sein schien, würde er nach lange anhaltendem Waschen, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,457 Grm. gaben 0,295 H<sub>2</sub>O und 0,767 CO<sub>2</sub>.

0,325 Grm. gaben 48,8 Cc. N bei 10° und 752 Mm.

0,907 Grm. gaben 0,078 Ba SO<sub>4</sub>.

Diese Verhältnisse nähern sich der Zusammensetzung eines Albumins, welches 8 Atome Cyan und 16 Atome Wasser aufgenommen hat:



|   | Verlangt. | Gefunden. |
|---|-----------|-----------|
| C | 45,54     | 45,77     |
| H | 6,83      | 7,17      |
| N | 17,27     | 17,53     |
| S | 1,52      | 1,18      |
| O | 28,84     | —         |

In Folge des Eintretens so bedeutender Mengen Cyan und Wassers scheint nun der Zusammenhang der einzelnen Atomgruppen des Albumins gelockert zu sein; denn schon beim längeren Stehen der alkalischen Lösung, rascher beim

Aufkochen, tritt eine Zersetzung ein: Oxalsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und Kohlensäure werden abgespalten, und aus der mit Essigsäure übersättigten, heiss filtrirten Flüssigkeit fällt nun beim Erkalten ein gelbes amorphes Pulver aus. Dieses ist sehr wenig in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkalien löslich, wie auch in essigsauerm Natron.

Seine ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersauerm Silberoxyd einen rothbraunen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag, der sich in heisser Salpetersäure löst und beim Erkalten sich theilweise wieder (amorph) abscheidet. Da ich diesen Körper in grösseren Mengen darzustellen beabsichtigte, so begnügte ich mich hier mit einer Stickstoffbestimmung.

0,286 Grm. gaben 55,0 Cc. N bei 8° und 735 Mm. = 22,42 pCt. N.

Um mich zu überzeugen, ob man denselben Körper auch beim Einleiten von etwas geringeren Cyanmengen erhalten könne, unternahm ich den nächsten Versuch mit abgeänderten Verhältnissen. Dabei stellte sich nun heraus, dass ebenfalls ein gelber, obigem in vielen Beziehungen ähnlicher Körper gewonnen wird; dieser enthält jedoch weniger Stickstoff und ermangelt jenes charakteristischen Verhaltens gegen salpetersaures Silberoxyd.

Es wurden diesmal 200 Grm. Albumin in 3500 Cc. Wasser gelöst und an fünf auf einander folgenden Tagen mit Cyan aus je 100 Grm. Cyanquecksilber behandelt. Der anfänglich gebildete flockige Niederschlag löste sich gegen Ende der Operation, jedoch entstand bei mehrtägigem Stehen ein neues schweres Sediment, weshalb die Flüssigkeit 8 Tage lang sich selbst überlassen blieb.

Das Sediment (A) wurde von der Lösung getrennt und nach anhaltendem Waschen getrocknet. Zur Flüssigkeit setzte man verdünnte Essigsäure so lange, als noch ein Niederschlag entstand, welcher abfiltrirt und gut ausgewaschen wurde (B). Das weingelbe Filtrat (C) und die Waschwässer rochen stark nach Blausäure; beim Stehenlassen der auf ein kleines Volum eingeeengten Flüssigkeiten schied sich (wie beim 3. Versuch) ein Körper in

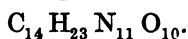
## 70 Loew: Einwirkung des Cyans auf Albumin.

kugeligen Aggregaten ab, welcher in Alkohol und kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Auch in heissem Wasser ist die Löslichkeit nicht bedeutend, dieselbe wird jedoch durch manche Säuren und Salze erhöht. Beim Abdampfen scheidet er sich in dünnen Krusten und Häuten aus. Die gelbliche Farbe scheint ihm eigenthümlich zu sein, wenigstens gelingt Entfärbung mit Thierkohle nicht. Beim Erhitzen liefert er neben Blausäure ein weisses Sublimat und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Er löst sich langsam in kalter concentrirter Schwefelsäure, Wasser fällt hieraus ein gelbes Pulver. Seine Lösung in concentrirter Salzsäure liefert beim Verdunsten gelbe amorphe Häute nebst etwas Salmiak. Die wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und basisch essigsaurem Bleioxyd hellgelbe Niederschläge. Beim Kochen mit Natronlauge erleidet er eine Spaltung, wobei Oxalsäure und Ammoniak in bedeutenden Mengen frei werden, weshalb ich dem Körper den Namen Oxamoidin gebe, der an Oxamid erinnert.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren lieferte der Körper folgende Zahlen:

0,2855 Grm. gaben 0,128 H<sub>2</sub>O und 0,348 CO<sub>2</sub>.  
 0,3265 Grm. gaben 0,140 H<sub>2</sub>O und 0,398 CO<sub>2</sub>.  
 0,275 Grm. gaben 71,2 Cc. N bei 9° und 759 Mm.  
 0,276 Grm. gaben 71,0 Cc. N bei 8° und 758 Mm.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Verhältniss:



|   | Verlangt. | Gefunden. |       |
|---|-----------|-----------|-------|
|   |           | I.        | II.   |
| C | 33,27     | 33,24     | 33,24 |
| H | 4,56      | 4,99      | 4,76  |
| N | 30,49     | 30,80     | 30,91 |
| O | 31,68     | —         | —     |

Da es mir von Interesse schien zu erfahren, wie viele jener Stickstoff- und Kohlenstoffatome als Ammoniak und Oxalsäure austreten, wurden 0,786 Grm. Oxamoidin in einem Kölbchen mit 20 Cc. Wasser und 1 Grm. Aetznatron gekocht und das Ammoniak in titrirter Schwefel-

säure aufgefangen, es betrug 0,21 Grm. Der Kolbeninhalt, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium gefällt, gab 1,006 Grm. oxalsauren Kalk, woraus sich ergibt, dass aus dem Oxamoidin  $C_9H_{19}N_9O_9$  abgespalten wird; es bliebe also ein Körper übrig:  $C_6H_5N_2O$ , oder, wenn derselbe ein Mol. Wasser bei seiner Abspaltung aufnimmt:  $C_6H_7N_2O_2$ .

In der That ist ein stickstoffreiches Spaltungsprodukt, schwer löslich in Alkohol, vorhanden, zu dessen Isolirung und Reindarstellung mir indess das Material nicht ausreichte; denn die Menge des Oxamoidins beträgt nicht mehr als höchstens 4 % des angewandten Albumins. Weitere Versuche werden nöthig sein, zu entscheiden, welcher Atomcomplex zur Entstehung des Oxamoidins Veranlassung giebt, indem er 9 Atome Cyan und 9 Mol. Wasser aufnimmt.

Die Flüssigkeit (C), aus der sich das Oxamoidin abgeschieden hatte, lieferte bei weiterem Eindampfen noch eine geringe Menge davon. Im Uebrigen gilt von der letzten Mutterlauge wesentlich das beim Versuch III Erwähnte. Die Umwandlungsprodukte des Albumins waren grösstentheils durch die Körper (A) und (B) repräsentirt.

Die Menge von (A) betrug 24 Grm. Dieser Körper stellt ein gelblichbraunes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar. Alkalien lösen ihn, essigsäures Natron aber nicht.

0,337 Grm. gaben 50 Cc. N bei 8° und 762 Mm. = 17,99 % N.

0,2595 Grm. gaben 0,151  $H_2O$  und 0,480  $CO_2$  = 6,42 % H und 50,39 % C.

0,824 Grm. gaben 0,097  $BaSO_4$  = 1,62 % S.

Bei Zersetzung mit Salzsäure lieferte er ziemlich viel Leucin, dagegen nur sehr geringe Mengen Tyrosin. In der Mutterlauge des Leucins blieb jedoch ein syrupöser, stark stickstoffhaltiger Körper, der mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen voluminösen Niederschlag erzeugte.

Zersetzungsprodukte des Cyanalbumins B. Wird dieses Cyanalbumin im frisch gefällten Zustande mit viel Wasser angerührt, so erfolgt eine allmähliche Schwel-

lung und langsame Selbstzersetzung, wobei Blausäure, Kohlensäure und oxalsaures Ammoniak als Hauptprodukte auftreten.

Wird es mit Natronlauge bis zum Syrup eingekocht, und dieser mit verdünntem Alkohol angerührt, so lassen sich im Filtrat nach Fällung des Natrons als Sulfat, beim Eindampfen Tyrosin und Leucin erkennen; zugleich findet sich ein weiteres, Gerbsäure fällendes Derivat des Cyanalbumins vor. Beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlösung ist jedoch die Zersetzung verschieden, und weniger weit gehend. Es entwickelt sich Ammoniak, und bei nachheriger Uebersättigung mit Essigsäure, Kohlensäure, Blausäure und Schwefelwasserstoff, während bedeutende Mengen Oxalsäure sich in der Flüssigkeit nachweisen lassen. Filtrirt man nun die stark angesäuerte Flüssigkeit (D) heiss von dem gelben Coagulum (welches nochmals mit Natron behandelt wird) ab, so scheidet sich beim Erkalten ein canariengelbes Pulver aus, welches durch Auflösen in schwach alkalischem Wasser und nochmaliges Fällen gereinigt wird. Ich nenne diesen Körper Cyalbidin, um durch die Wortähnlichkeit an Cyanalbumin zu erinnern. Er besitzt folgende Eigenschaften:

Beim Kochen mit Wasser ballt er zusammen, schmilzt und löst sich in geringer Menge mit gelber Farbe. In alkalischen Flüssigkeiten, so wie manchen Salzen löst er sich leicht — besonders in essigsaurem Natron,<sup>1)</sup> woraus ihn merkwürdiger Weise Essigsäure wieder fällt. Letztere Abscheidung geht jedoch aus heissen Lösungen langsam vor sich und bedarf einer grossen Menge Essigsäure, was bei der eben erwähnten Darstellung in Berücksichtigung kommen muss. Die alkalischen Lösungen besitzen eine starke Fluorescenz und werden durch Alkohol gefällt. Die Lösung in concentrirter Salzsäure (kalt bereitet) dagegen wird durch Wasser, nicht aber durch Alkohol gefällt.

---

<sup>1)</sup> Nach Bopp (Ann. Chem. Pharm. 1849, 68, 23) wird auch die Löslichkeit des Leucins und Tyrosins durch Gegenwart von essigsaurem Natron bedeutend vermehrt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cyalbidin langsam auf; die Lösung in heisser Salpetersäure scheidet beim Erkalten ein gelbes Pulver aus.

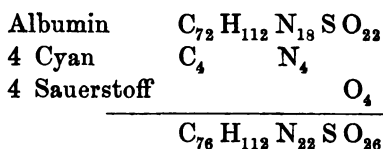
Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,3455 Grm. gaben 0,200 H<sub>2</sub>O und 0,643 CO<sub>2</sub>.

0,3905 Grm. gaben 58,5 Cc. N bei 7° und 758,8 Mm.

1,008 Grm. gaben 0,094 Ba SO<sub>4</sub>.

Vergleichen wir diese Resultate mit den von (A) gelieferten, so gewahren wir bis auf den Schwefelgehalt eine nahe Uebereinstimmung. Ein Albumin, an welches 4 Atome Cyan und 4 Atome Sauerstoff sich angelagert haben, entspricht nahezu den Verhältnissen:



Gefunden.

|   | Verlangt. | Cyalbidin. | Körper (A). |
|---|-----------|------------|-------------|
| C | 50,57     | 50,75      | 50,39       |
| H | 6,38      | 6,43       | 6,42        |
| N | 17,54     | 18,14      | 17,99       |
| S | 1,82      | 1,28       | 1,62        |
| O | 23,79     | —          | —           |

Da somit eine nahe Beziehung zwischen (A) und Cyalbidin wahrscheinlich war, so versuchte ich, ob ersteres nicht in letzteres durch Erwärmen mit schwacher Natronlauge übergeführt werden könne. In der That tritt hierbei ein Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff aus, was leicht (beim Ansäuern) durch Bleipapier erkennbar ist, und die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit lässt einen canariengelben Körper fallen, der vom Cyalbidin nicht zu unterscheiden ist. Es erhellt daraus also, dass (A) auf ähnliche Weise aus der Selbstersetzung des Cyanalbumins hervorgeht, wie das Cyalbidin durch Behandlung mit Alkalien, und dass der Hauptunterschied beider im verschiedenen Gehalt an Schwefel besteht.

Die Flüssigkeit D, aus welcher sich das Cyalbidin



abgeschieden hatte, wurde bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Nach einigen Tagen hatte sich eine weisse, theilweise krystallinische, oxalsaures Natron enthaltende Masse abgeschieden, welche von der Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere, mit Natron neutralisirt, gab mit Bleiessig einen copiösen Niederschlag; ein zweiter wurde durch salpetersaures Quecksilberoxyd erhalten. Ersterer enthielt neben Oxalsäure einen durch Gerbsäure fällbaren, amorphen, stickstoffhaltigen Körper, letzterer einen ähnlichen, gemischt mit einer eigenthümlichen syrupösen Säure. Nach manchen vergeblichen Versuchen, einen gut charakterisirten Körper aus diesen Niederschlägen zu gewinnen, wurde von weiterer Untersuchung Abstand genommen; da jedoch die Möglichkeit vorhanden war, dass die übrig bleibende Mutterlauge noch Körper enthielt, die weder durch Blei- noch Quecksilbersalze fällbar sind, wurde die geringe Menge des noch gelösten Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat eingeeengt und mit Schwefelsäure der grösste Theil des Natronacetats in Sulphat übergeführt, wobei mit vieler Vorsicht verfahren wurde, um aus dem vorhandenen Nitrat (durch die Ausfällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entstanden) keine Salpetersäure frei zu machen, dann mit Alkohol vermischt, von dem ausgeschiedenen Nitrat und Sulphat abfiltrirt, eingedampft und die letzten Mengen Acetat vollends in Sulphat verwandelt. Hierbei zeigte sich, dass nunmehr der alkoholische Auszug nach Verjagung der freigewordenen Essigsäure nur Spuren organischer Materie enthielt.

Als allgemeines Endresultat obiger Versuche ergibt sich Folgendes:

- 1) Cyan wird direct vom Albumin aufgenommen, unter gleichzeitiger Bindung von Wasser.
- 2) Die Additionsprodukte verlieren bei Einwirkung der Alkalien einen Theil des Cyans und das Wasser wieder, wobei stickstoffreiche eigenthümliche Körper entstehen.

- 3) Eine Atomgruppe von geringem Molekulargewicht löst sich vom Albumin los, indem sie eine relativ bedeutende Quantität Cyan und Wasser aufnimmt (Oxamoidin).

Weitere Mittheilungen sind vorbehalten.

Physiologisches Institut zu Leipzig,  
im Februar 1877.

---

### N a c h t r a g.

Bei meinen weiteren Versuchen, welche auf die vollständige Sättigung des Albumins mit Cyan abzielten, machte ich kürzlich einige Wahrnehmungen, welche ich im Anschluss an vorstehende Abhandlung mitzutheilen mir erlaube.

Ich behandelte 100 Grm. Albumin, gelöst in 2000 Cc. Wasser, so lange mit Cyangas, als noch Absorption bemerkbar war, und verbrauchte hierzu etwas über 700 Grm. Cyanquecksilber, welche in abgewogenen Portionen in einer Verbrennungsröhre zersetzt wurden. Wegen der beträchtlichen Schaumbildung wurde die Operation nicht continuirlich, sondern an fünf auf einander folgenden Tagen vorgenommen.

Dass jene bedeutende Menge Cyan sich nicht direct zum Albumin addirte, sondern theilweise in jene Umwandlungsprodukte überging, die aus der Einwirkung von Cyan auf Wasser hervorgehen, liess sich a priori annehmen, und in der That fand ich neben Blausäure diesmal Harnstoff und Azulminsäure in der gegen Ende der Operation dicklich und schwarz werdenden Lösung vor. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurde die ausgeschiedene schwarze flockige Masse auf ein Seihetuch gebracht und ausgewaschen (A). Das hellgelbe Filtrat setzte nach mässiger Concentration gelbe Warzen (B) und einen amorphen braungelben Körper (C) ab, während die zur Trockne eingedampfte Mutterlauge beim Auskochen mit Alkohol Harnstoff an letzteren abgab, welchen ich auf die Weise rein erhielt, dass ich Salpetersäure zu dem zur Trockne

gebrachten und wieder in etwas Wasser aufgenommenen alkoholischen Auszug gab, die ausgeschiedene Krystallmasse, nach Waschen und Pressen, mit kohlensaurem Baryt zersetzte, und nach dem Eintrocknen der Lösung mit starkem Alkohol den Harnstoff vom Barytnitrat trennte. Der Schmelzpunkt ( $120^{\circ}$ ), Krystallgestalt, Verhalten in der Hitze, ferner gegen Salpetersäure und Kali liessen keinen Augenblick über die Natur der vorliegenden Substanz Zweifel aufkommen.

0,380 Grm. mit dem 4fachen Gewicht Zucker gemischt, mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,665 Grm. Salmiak = 45,8 % N.

Harnstoff verlangt 46,6; die Differenz ist wesentlich der angewandten Methode zuzuschreiben, welche für stickstoffreiche Körper stets etwas zu niedrige Zahlen liefert.<sup>1)</sup>

Die erwähnten Warzen (B) glichen nach wiederholtem Umkrystallisiren völlig dem oben beschriebenen Oxamoidin. Da mir diesmal grössere Mengen (5,6 Grm.) zu Gebote standen, so konnte ich die Untersuchung weiter ausdehnen, als mir dies früher möglich war, und so meine anfängliche Vermuthung bestätigen, dass nämlich jener Körper eine Verbindung von Oxamid mit einem zweiten stickstoffhaltigen Körper sei. Die Trennung gelang mir auf die Weise, dass ich die heisse wässrige Lösung mit Silbernitrat so lange versetzte, als ein gelber flockiger Niederschlag sich bildete, dann heiss filtrirte, wobei nach dem Erkalten reines weisses Oxamid<sup>2)</sup> in kleinen Nadelchen ausfiel. Jener Silberniederschlag ist unlöslich in Ammoniak, löslich in heisser Salpetersäure, und fällt hieraus beim Erkalten theilweise wieder aus.

Der oben erwähnte Körper (C) entwickelt beim Erhitzen einen Geruch nach Cyanammonium und hinterlässt voluminöse Kohle; er löst sich in Alkalien und wird

<sup>1)</sup> Dass die Elemente dieses Harnstoffs wesentlich aus dem Cyan, nicht aus dem Albumin stammen, dürfte als ziemlich sicher angenommen werden. Harnstoff findet sich ja stets in Cyanwasser vor, das sich längere Zeit selbst überlassen blieb.

<sup>2)</sup> In einem der neuesten Lehrbücher der organischen Chemie (von Richter) ist irrthümlich angegeben, Oxamid sei in Wasser unlöslich.

daraus durch Säuren in rothbraunen Flocken gefällt; mit Kalilauge gekocht, liefert er Ammoniak, aber keine Oxalsäure. In kaltem Wasser ist er wenig, in heissem leichter löslich, und Silbernitrat fällt hieraus eine gelbe, in Ammoniak unlösliche Verbindung.

Das Hauptprodukt war die Masse (A), ein Gemenge von cyanirtem Albumin mit Azulminsäure. Ein Theil wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und eine halbe Stunde gekocht, mit Essigsäure vermischt und von den ausgeschiedenen schwarzen Flocken (die Azulminsäure enthaltend) abfiltrirt. Beim Erkalten des Filtrats schied sich ein gelber flockiger Körper ab, welcher in vieler Beziehung dem früher beschriebenen Cyalbidin ähnlich war. Ein anderer Theil von A wurde mit concentrirter Salzsäure zersetzt, und unter den Zersetzungsprodukten eine bedeutende Menge Leucin, aber kein Tyrosin, gefunden. Ich hoffe, später Weiteres hierüber mittheilen zu können.

---

## Ueber Osmiumoxysulfide;

von

**Ernst von Meyer.**

In einer Abhandlung über das „oxydirte Schwefelplatin“<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass dieses, in geeigneter Weise dargestellt, ein Hydrat des für sich nicht beständigen oder, wie es scheint, überhaupt nicht darstellbaren Platinsulfoxyds,  $PtSO$ , ist. Die Frage drängt sich auf, ob andere Metalle ähnliche, Schwefel und Sauerstoff enthaltende, Verbindungen zu bilden im Stande sind.

Oxysulfide einiger nicht-metallischen Elemente sind bekannt: z. B. das Kohlenoxysulfid,  $CSO$ ; von Arsen und Antimon existiren analoge Verbindungen, so das Ka-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 15, 1 ff.

liumsalz der einfach-geschwefelten Arsensäure,  $(\text{AsSO})\text{OK}$ ; die Säure selbst,  $(\text{AsSO})\text{OH}$ , zerfällt, sobald sie aus dem Salz frei gemacht wird.

Die spärlichen Angaben über schwefelhaltige Osmium- und Ruthenium-Verbindungen, und zwar über die Produkte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Ueberosmium- resp. Ueberrutheniumsäure,  $\text{OsO}_4$  resp.  $\text{RuO}_4$ , weisen auf das Bestehen von Oxysulfiden hin. Zur Prüfung der Frage, ob solche Verbindungen sich bilden, bin ich von der Ueberosmiumsäure ausgegangen und habe die Zusammensetzung einiger auf verschiedene Weise erhaltenen sauerstoff- und schwefelhaltigen Abkömmlinge, so wie deren Verhalten festzustellen gesucht.

Die Schwierigkeiten, auf welche man bei dieser Untersuchung stösst, sind mehrfache. Zunächst ist es sehr schwierig, ein Produkt von ganz bestimmter Zusammensetzung zu gewinnen, da — wie ich nachweisen werde — eine grosse Zahl von Osmiumoxysulfiden existirt, und da alle Kriterien für ihre Reinheit fehlen. Sodann sind die zu Gebote stehenden Methoden zur analytischen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile unvollkommen, ja unter Umständen (bei Untersuchung stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Oxysulfide) scheint eine genaue Ermittlung derselben unmöglich zu sein.

Endlich zeichnen sich alle Osmiumoxysulfide durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Unbeständigkeit, durch die Neigung aus, an der Luft sich zu oxydiren. In Folge dieser erschwerenden Umstände ist es nur in beschränktem Maasse möglich gewesen, Oxysulfide des Osmiums von bestimmter Zusammensetzung darzustellen; doch bietet ihr chemisches Verhalten einiges Interesse; daher soll eine kurze Mittheilung der bez. Versuche nicht unterbleiben.

Die Ueberosmiumsäure ist durch Erhitzen von Osmium im Sauerstoffstrome dargestellt worden. Zur Gewinnung der Oxysulfide werden mässig concentrirte wässrige Lösungen der Säure mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die entstandenen Niederschläge wurden nach sorgfältigem

Auswaschen entweder direct untersucht oder bei Temperaturen zwischen  $70^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  dem Einfluss der Luft ausgesetzt und nach dem Auswaschen analysirt. Alle der Analyse zu unterwerfenden Produkte müssen im Kohlensäurestrom eingetrocknet werden, da sie bei höherer Temperatur ziemlich schnell durch den Sauerstoff der Luft Zersetzung erleiden.

Nach den Angaben von Claus enthält der aus wässriger Lösung von Ueberosmiumsäure erhaltene Niederschlag auf 1 Atom Osmium 3 Atome Schwefel; aus der mit Salzsäure versetzten Lösung soll durch Schwefelwasserstoff Vierfach-Schwefelosmium,  $\text{OsS}_4$ , gefällt werden.

Für die Anwendung geeigneter Methoden zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile in den Osmiumoxysulfiden: Osmium, Schwefel, Sauerstoff und Wasser ist das Verhalten aller der in Rede stehenden Verbindungen gegen Wasserstoff, so wie beim Erhitzen in Kohlensäure von Bedeutung.

Werden dieselben vorsichtig in einem Strom von Kohlensäure auf etwa  $200^{\circ}$  erhitzt, so wird alles Hydratwasser ausgetrieben und kann sowohl direct (mittelst Chlorcalciums), als aus dem Gewichtsverlust ermittelt werden; um die etwa auftretende schweflige Säure zu bestimmen, wird die Kohlensäure, nachdem sie das Chlorcalciumrohr passirt hat, in Chlorwasser geleitet, diese Lösung sodann mit Chlorbarium gefällt.

Wirkt nun auf die entwässerte Substanz (welche sich in einem stumpfwinklig gebogenen, schwer schmelzbaren, gewogenen Rohre befindet) Wasserstoffgas ein, so wird bei gewöhnlicher Temperatur oder nach gelindem Erwärmen Wasser gebildet; durch vorsichtiges Erhitzen wird die Entziehung von Sauerstoff vollendet, und man treibt alles Wasser im Wasserstoffstrome in das Chlorcalciumrohr. Da bei dieser ersten Einwirkung des Wasserstoffs kleine Mengen Schwefelwasserstoff entstehen können, wird mit dem Chlorcalciumrohr ein Fläschchen mit ammoniakalischer Silberlösung verbunden. Ist keine Wasserbildung mehr wahrzunehmen, so wird das nun zu wägende Chlorcalcium-

rohr ausgeschaltet, und dann das Rohr mit der Substanz stärker erhitzt; erst nach stundenlangem Glühen werden dem Osmium die letzten Spuren Schwefel entzogen; der austretende Schwefelwasserstoff wird in jener Silberlösung aufgefangen, das Schwefelsilber geglüht und aus der Menge Silber die des Schwefels berechnet. Schliesslich wird das wieder mit Kohlensäure gefüllte, nur Osmium enthaltende Rohr gewogen.

Durch diese Reihe analytischer Operationen, welche zum Theil grosse Vor- und Aufsicht erheischen, und bei denen Sauerstoff auf das Peinlichste auszuschliessen ist, lassen sich in einer Gewichtsmenge alle Bestandtheile mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. — Versuche, den Sauerstoffgehalt der Oxysulfide volumetrisch durch Einführung einer bestimmten Menge derselben in ein gemessenes Volum Wasserstoff etc. zu bestimmen,<sup>1)</sup> habe ich angestellt, jedoch nur mit theilweisem Erfolg, da der Sauerstoff durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam und nicht immer vollständig entzogen wird.

#### Versuch I.

Der durch Sättigen einer mässig concentrirten wässrigen Lösung von Ueberosmiumsäure erhaltene Schwefelwasserstoffniederschlag wurde nach dem Auswaschen bei 120—130° getrocknet; da durch eine vorläufige volumetrische Bestimmung mittelst Wasserstoffs ein Gehalt an 15,0 pCt. Sauerstoff angezeigt wurde, demnach die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs sehr unvollständig geblieben war, wurde die sehr lockere, in Wasser suspendirte Masse noch längere Zeit mit letzterem behandelt, dann wieder ausgewaschen und bei 125° getrocknet. Das Produkt ist eine Masse von lockerer krystallinischer Beschaffenheit, an der Luft leicht oxydirbar, indem der Schwefel allmählich in Schwefelsäure übergeführt wird. — Durch Einwirkung von Wasserstoff kann der Sauerstoff ziemlich

<sup>1)</sup> Nach der für das oxydirte Schwefelplatin ermittelten Methode, dies. Journ. [2] 15, 6.

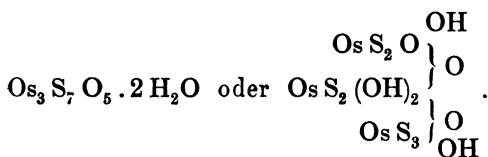
leicht und vollständig, auch in der Kälte, herausgenommen werden. Die analytischen Bestimmungen ergaben Folgendes:

1) 0,4098 Grm. gaben bei 220° im Kohlensäurestrom 0,0151 Grm. H<sub>2</sub>O = 3,70 pCt. ab; durch Behandeln mit H wurden erhalten = 0,0393 Grm. H<sub>2</sub>O entsprechend 0,0349 O = 8,51 pCt., nach dem Glühen etc. 0,6669 Grm. Ag, entsprechend 0,0988 Grm. S = 24,10 pCt., endlich im Rückstande 0,2616 Grm. Os = 63,83 pCt.

2) 0,042 Grm. in H eingeführt absorbirten 5,5 Cc. = 2,75 Cc. O = 0,00386 Grm. = 9,2 pCt.

3) 0,0553 Grm. wurden zuerst in CO, dann unter Quecksilber in Wasserstoff eingeführt; die sehr geringe Menge Kohlensäure, welche nach 2 tägiger Einwirkung entstanden war, betrug 1,92 Cc. = 0,96 Cc. O = 0,00137 Grm. = 2,45 pCt., der absorbirte H = 4,86 Cc. = 2,43 Cc. O = 0,003475 Grm. = 6,28 pCt., zusammen 8,73 pCt. O.

Die erhaltenen Resultate führen zu der Formel:



|              | Gefunden.     |     |      | Berechnet.    |
|--------------|---------------|-----|------|---------------|
|              | 1.            | 2.  | 3.   |               |
| Os           | 63,83         | —   | —    | 63,71         |
| O            | 8,51          | 9,2 | 8,73 | 8,54          |
| S            | 24,10         | —   | —    | 23,91         |
| Hydratwasser | 3,70          | —   | —    | 3,84          |
|              | <u>100,14</u> |     |      | <u>100,00</u> |

Trotz der lange fortgesetzten Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ueberosmiumsäure ist also in letzterer nur wenig mehr, als die Hälfte des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt worden.

### Versuch II.

Der aus der wässrigen Lösung erhaltene Schwefelwasserstoffniederschlag wurde 7 Stunden lang bei 70—80°, dann noch 12 Stunden bei 20° der Einwirkung der Luft ausgesetzt; unter Bildung reichlicher Mengen von schwefeliger Säure und Schwefelsäure ging die Oxydation von



Statten; der nach dem sorgfältigsten Auswaschen bei 125° im Kohlensäurestrom getrocknete Niederschlag wurde zur Analyse verwendet.

1) 0,7316 Grm. verloren bei 180° 0,0618 Grm. H<sub>2</sub>O = 8,45 pCt. Nach dem Behandeln mit Wasserstoff trat ein Gewichtverlust von 0,1087 Grm. ein = 14,90 pCt. O; nach dem Glühen im H wurden erhalten 0,4788 Grm. Os = 65,50 pCt. und 0,5426 Grm. Ag, entsprechend 0,0804 Grm. S = 11,00 pCt.

2) 0,5263 Grm. verloren bei 205° 0,0482 Grm. H<sub>2</sub>O = 9,15; Menge des durch Einwirkung von Wasserstoff erhaltenen Wassers = 0,0875 Grm. entsprechend 0,0778 Grm. O = 14,80 pCt. Menge des Silbers = 0,3986 Grm., entsprechend 0,05904 Grm. S = 11,22 pCt.

Diese Analysen stimmen einigermassen mit der For-

mel  $(Os SO_3)_2 (H_2O)_3$  oder  $\left. \begin{array}{l} Os SO (OH)_3 \\ O \\ Os SO (OH)_3 \end{array} \right\}$  überein; die bei 180° bis 200° getrocknete Verbindung ist also einfach geschwefelte Ueberosmiumsäure, Os SO<sub>3</sub>.

|                    |        |       |       |
|--------------------|--------|-------|-------|
| Os <sub>2</sub>    | 65,03  | 65,50 | —     |
| S <sub>2</sub>     | 10,46  | 11,00 | 11,22 |
| O <sub>6</sub>     | 15,69  | 14,90 | 14,80 |
| 3 H <sub>2</sub> O | 8,82   | 8,45  | 9,15  |
|                    | <hr/>  | <hr/> |       |
|                    | 100,00 | 99,85 |       |

Von dem Hydratwasser scheinen 2 Mol. bei 150° fortzugehen (berechn. 5,90 pCt., gef. 5,41 pCt.). — Volumetrisch lässt sich der Sauerstoff der Verbindung nicht vollständig bestimmen; die Einwirkung ist eine sehr träge. Von Interesse ist der Umstand, dass annähernd  $\frac{2}{3}$  des Sauerstoffs durch Wasserstoff entfernt werden (gefunden 10,7 und 10,85 pCt. O, berechnet 10,46 pCt.). — Dieser Beobachtung entspricht die Wahrnehmung, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff, auch nach gelindem Erwärmen, nur ein Theil des Sauerstoffs als Wasser eliminiert wird, während der Rest erst bei erhöhter Temperatur durch Wasserstoff entzogen wird.

## Versuch III.

Der Niederschlag war ebenso behandelt, wie der des vorigen Versuchs, nur noch länger der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt; die Analyse ergab Zahlen, welche sich am besten mit der obigen Formel:  $(OsSO_3)_2 \cdot 3H_2O$  in Einklang befinden:

|        | Berechnet. | Gefunden. |       |
|--------|------------|-----------|-------|
| $Os$   | 65,03      | 64,50     | 64,84 |
| $S$    | 10,46      | —         | —     |
| $O_3$  | 15,69      | 16,00     | —     |
| Wasser | 8,82       | 8,24      | —     |

Die Verbindung  $(OsSO_3)_2 \cdot 3H_2O$  scheint demnach durch eine gewisse Beständigkeit ausgezeichnet zu sein; wird jedoch die Oxydation an der Luft, selbst bei niederen Temperaturen, zu lange fortgesetzt, so wird der Schwefel allmählich eliminirt und schliesslich Ueberosmiumsäure gebildet. Bei zu starkem Erwärmen tritt diese Reaction unter Verglimmen (Bildung von schwefliger Säure und von Ueberosmiumsäure) ein. —

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass das an die Stelle eines Sauerstoffatoms der Ueberosmiumsäure tretende Schwefelatom eine totale Aenderung in den Eigenschaften der letzteren Verbindung hervorruft. Aus der sehr beständigen, stark riechenden, in Wasser löslichen Ueberosmiumsäure ist eine ziemlich unbeständige, geruchlose, unlösliche Verbindung entstanden.

Das Verhalten von Ammoniak zu den Osmiumoxysulfiden verdient besondere Beachtung; durch Einwirkung von Ammoniakgas erfolgt unter starker Temperaturerhöhung reichliche Wasserbildung; das Produkt hält, auch nach dem Erhitzen auf  $200^\circ$ , Stickstoff fest gebunden, welcher erst nach langem Kochen mit Natronlauge als Ammoniak frei gemacht wird. — Aehnlich verhält sich wässriges Ammoniak zu den Osmiumoxysulfiden; man gewinnt ein braunes Produkt, welches Stickstoff und Osmium im Atomverhältniss 1:1 enthält; die genaue Ermittlung der vollständigen Zusammensetzung dieser Verbindungen

ist mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, die trotz aller Bemühungen nicht zu beseitigen waren. Höchst wahrscheinlich ist bei der Einwirkung des Ammoniaks ein mit Osmium vereinigt Sauerstoffatom in Verbindung mit Wasserstoff als Wasser abgelöst und durch das zweiwerthige Imid (NH)“ ersetzt worden.

Die letzteren Beobachtungen haben mich veranlasst, die Einwirkung von Ammoniak auf das Platinsulfoxydhydrat (oxydirte Schwefelplatin) gründlicher zu untersuchen, als in der citirten Abhandlung S. 20 geschehen ist.

Der Gedanke liegt nahe, dass der in dem oxydirten Schwefelplatin so lose gebundene Sauerstoff durch Imid substituirt werde, dass somit das Hydrat einer Verbindung

$$\text{Pt} \begin{cases} \text{S} \\ \text{NH} \end{cases}^{\text{IV}}$$

entstehe; diese Vermuthung scheint sich in solcher Einfachheit nicht zu bestätigen. Ich werde bald über die bez. Versuche berichten.

Aus obigen Mittheilungen über Osmiumoxysulfide er giebt sich zunächst, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf (wässrige) Ueberosmiumsäure der Sauerstoff der letzteren successiv ersetzt wird, so jedoch, dass sich durch Zusammentreten mehrerer Moleküle Osmiumoxysulfide mit mehreren Atomen Osmium bilden können. Selbst bei lange fortgesetzter Einwirkung des Schwefelwasserstoffs findet nur eine partielle Substitution des Sauerstoffs statt.

Die Funktion des in den neu entstandenen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs ist eine wesentlich andere, als in der ursprünglichen Ueberosmiumsäure. Während diese in ziemlich hohem Grade beständig ist, sich sogar im Wasserstoffstrome verdampfen lässt, bewirkt der Eintritt von Schwefel eine vollständige Veränderung. Die Beständigkeit der entstehenden Verbindungen nimmt ab mit der Zunahme des Schwefelgehalts; der Sauerstoff der erzeugten Oxysulfide wird durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur oder durch gelindes Erwärmen entzogen, und

zwar um so leichter und vollständiger, je mehr Schwefel in der Verbindung enthalten ist. Die Affinität des Osmiums zum Sauerstoff wird also durch den Eintritt von Schwefel erheblich abgeschwächt. — Andererseits zeigen die Oxysulfide des Osmiums, wenn sie bei höherer Temperatur mit Sauerstoff zusammentreffen, die Neigung, in Ueberosmiumsäure überzugehen, indem Schwefel als schwefelige, resp. Schwefelsäure abgespalten wird. Am grössten ist die Oxydirbarkeit der am meisten Schwefel enthaltenen Verbindungen.

Vergleicht man das durch obige, wenn auch nicht erschöpfende Versuche festgestellte Verhalten einiger Osmiumoxysulfide mit dem des Platinsulfoxydhydrats (oxydirten Schwefelplatin), so stösst man auf bemerkenswerthe Verschiedenheiten, welche wohl vorwiegend bedingt sind durch die verschiedene Natur des Osmiums einer-, des Platins andererseits.

Osmium besitzt grosse Affinität zum Sauerstoff, Platin nur eine geringe. Aus dem lockeren Zusammenhang der Elemente im Platinoxid,  $\text{PtO}_2$ , (welches ja beim Erhitzen geradeauf in seine Componenten zerfällt) erklärt sich die Thatsache, dass der Sauerstoff durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd leicht entzogen wird, während die höchste Oxydationsstufe des Osmiums,  $\text{OsO}_4$ , gegen diese Agentien selbst bei erhöhter Temperatur beständig ist. Durch Eintritt von Schwefel in das Platinoxidhydrat (an Stelle eines Atoms Sauerstoff) wird die Unbeständigkeit vermehrt; auch bei den Osmiumoxysulfiden ist dies der Fall. Diese können im wasserfreien Zustande bestehen, während das Platinsulfoxyd,  $\text{PtSO}$ , nicht darstellbar ist. Man erkennt auch in dieser Thatsache eine Analogie jener Verbindungen mit der beständigen Ueberosmiumsäure, des bisher nicht darstellbaren Platinsulfoxyds mit dem relativ unbeständigen Platinoxid. — Andererseits muss hervorgehoben werden, dass die Osmiumoxysulfide mit Vorliebe Hydrate bilden, welche das Wasser sehr fest gebunden enthalten, während ein Hydrat der Ueberosmiumsäure bisher nicht bekannt ist; vielleicht existirt ein solches in der wässrigen Lösung der Säure.

Nach obigen Versuchen, welche das Bestehen von Osmiumoxysulfiden dargethan haben, darf man vermuthen, dass das dem Osmium so nahe stehende Ruthenium ganz analoge sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen bildet.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Mai 1877.

## Mineraluntersuchungen;

von

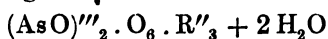
Clemens Winkler.

### 1. Roselith.

Die im Jahre 1874 von mir vorgenommene Analyse des Schneeberger Roseliths hatte die chemische Zusammensetzung:

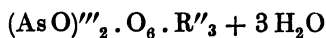
|               |        |
|---------------|--------|
| Calciumoxyd   | 23,72  |
| Magnesiumoxyd | 4,67   |
| Kobaltoxydul  | 12,45  |
| Arsensäure    | 49,96  |
| Wasser        | 9,69   |
|               | 100,49 |

und somit die allgemeine Formel



ergeben.<sup>1)</sup>

A. Schrauf (Monographie des Roseliths, Wien 1874) erhebt, gestützt auf eigene Untersuchungen, hiergegen den Einwand, dass es richtiger sei, im Roselith drei Moleküle Wasser anzunehmen, seine Formel also



zu schreiben.

Bei der Seltenheit und Kostbarkeit des Materials war es mir nicht möglich, dieser Meinungsverschiedenheit durch

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 10, 191, woselbst übrigens irrthümlicher Weise nur 1 Mol. angegeben ist.

eine Wiederholung der Roselith-Analyse so bald zu begegnen, wie ich dies gewünscht hätte, und erst als durch die Gefälligkeit der Herrn Bergverwalters Tröger in Neustädte! eine verhältnissmässig beträchtliche Quantität von Roselithkrystallen in meinen Besitz kam, welche im Laufe mehrerer Jahre bei der Erzscheidung gesammelt worden war, vermochte ich eine abermalige Untersuchung des Minerals vorzunehmen.

Es handelte sich hierbei in erster Linie um eine thunlichst genaue Bestimmung des Wassergehalts. Die Krystalle des Roseliths wurden zunächst zum feinsten Pulver zerrieben und dieses sodann 48 Stunden lang im Exsiccator über entwässertem Chlorcalcium stehen gelassen. Hierbei trat keine Gewichtsabnahme ein.

Die Wasserbestimmung erfolgte durch allmähliches Erhitzen des Roselithpulvers bis zum vollen Rothglühen. Die Erhitzung geschah in einem in ein Verbrennungsrohr eingeschobenen Porzellanschiffchen unter gleichzeitigem Ueberleiten eines sorgfältig getrockneten Luftstroms, welcher die sich entwickelnden Wasserdämpfe einem gewogenen Chlorcalciumrohr zuführte. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs entsprach dem vorhanden gewesenen Wasser; anderseits musste sich dessen Menge aus der Gewichtsabnahme ergeben, welche der Roselith beim Glühen erlitt, und die Wasserbestimmung war somit eine directe und eine indirecte.

Es muss hierzu bemerkt werden, dass sich, trotz der zum vollen Glühen gesteigerten Erhitzung des Roseliths, nicht die mindeste Arsenverflüchtigung bemerken liess. Uebrigens entweicht das Wasser schon in ziemlich niedriger Temperatur, wenigstens zeigt sich schon vor Eintritt des Glühens Wasserbeschlag, während gleichzeitig das rosenrothe Pulver des Roseliths violblau wird. Der geglühte Roselith löst sich rasch und vollständig in Chlorwasserstoffsäure, und es dürften deshalb die nicht ganz verständlichen Bemerkungen Schrauf's, dass der Roselith bei heftigem Glühen „eine geringe Veränderung der Arsensäure erleide und heftig geglühtes Roselithpulver nicht völlig

in Salzsäure löslich sei, sondern minutiöse, wasserhelle, durchsichtige Krystalle einer Arsen-Kalk(?) - Verbindung hinterlasse“, hinfällig werden.

Eine Beschreibung des weiteren Untersuchungsganges erscheint deshalb überflüssig, weil derselbe den üblichen, allgemein bekannten Regeln entsprach. Es wurden zwei vollständige Analysen durchgeführt und für dieselben a) 0,3491 Grm., b) 0,3392 Grm. reinstes Material verwendet.

Die erhaltenen Zahlenergebnisse waren folgende:

|               | a.     | b.     |
|---------------|--------|--------|
| Calciumoxyd   | 24,93  | 25,17  |
| Magnesiumoxyd | 3,98   | 4,22   |
| Kobaltoxydul  | 10,56  | 10,03  |
| Arsensäure    | 52,93  | 52,41  |
| Wasser        | 8,35   | 8,22   |
|               | 100,75 | 100,05 |

Die eingesetzten Wassergehalte sind diejenigen, welche durch directe Wägung gefunden wurden; aus dem Glühverlust berechnete sich der Wassergehalt

- a) zu 8,33 pCt.  
b) „ 8,04 „

Stellt man die Sauerstoffgehalte der einzelnen Bestandtheile vergleichend zusammen, und setzt man den in der Arsensäure vorhandenen Sauerstoff = 5, so gestaltet sich das Verhältniss zwischen Basis, Säure und Wasser wie

- a) 2,97 : 5,00 : 2,01  
b) 3,01 : 5,00 : 2,00

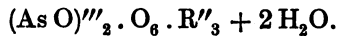
oder rund

$$3 : 5 : 2.$$

Die Formel des Roseliths ist also zweifellos:



oder



Dass das Quantitätsverhältniss, in welchem die als R'' fungirenden Basisradikale zu einander stehen, ein verschiedenes sein kann, ist erklärlich und geht schon aus der bald helleren, bald dunkleren Färbung des Roseliths hervor, welche auf einen wechselnden Kobaltgehalt deutet. Meine frühere Analyse führte auf das Verhältniss



$$18 : 5 : 7.$$

Schrauf fand

$$7 : 2 : 3.$$

Die vorstehenden neuesten Analysen ergeben

$$10 : 2 : 3,$$

woraus hervorgeht, dass zuletzt eine lichtere Varietät des Roseliths untersucht wurde.

Setzt man diese (abgerundeten) Verhältnisszahlen ein, so erhält man zwischen Rechnung und Befund folgenden Vergleich:

|   | Berechnet. | Gefunden. |        |
|---|------------|-----------|--------|
|   |            | a.        | b.     |
| 10 CaO = 560                            | 25,51      | 24,93     | 25,17  |
| 2 MgO = 80                              | 3,65       | 3,98      | 4,22   |
| 3 CoO = 225                             | 10,25      | 10,56     | 10,03  |
| 5 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1150 | 52,39      | 52,93     | 52,41  |
| 10 H <sub>2</sub> O = 180               | 8,20       | 8,35      | 8,22   |
|   | 2195       | 100,00    | 100,05 |

Aus vorstehenden Analysen geht mit Sicherheit hervor, dass der Roselith, analog dem normalen phosphorsauren Kobaltoxydul, zwei Moleküle Krystallwasser enthält und nicht, wie Schrauf annimmt, deren drei. Die Behauptung des Letzteren ist um so gewagter, als er mit sehr wenig Material operirt hat. Zu einer seiner Analysen (A, b) verwendete derselbe nur 0,01335 Grm. und der Glühverlust betrug noch nicht  $1\frac{1}{2}$  Mgrm. Wie kann aber von einer zuverlässigen Wasserbestimmung die Rede sein, wenn  $\frac{1}{10}$  Mgrm. beinahe einem Procent Wasser entspricht?

## 2. Kobaltspath.

A. Weisbach fand in Gesellschaft des Roseliths von der Grube Daniel bei Schneeberg, in spärlicher Menge auftretend, ein äusserlich schwarzes, sammtartiges, innerlich aber erythrinrothes Kobaltmineral, welches in seinen äusseren Eigenschaften so wesentlich von Roselith und Kobaltblüthe abwich, dass sich in demselben mit ziemlicher



Sicherheit eine neue Mineralspecies vermuthen liess. Es ergab denn auch wirklich die chemische Untersuchung die interessante Thatsache, dass dieses Mineral ein natürliches kohlen-saures Kobaltoxydul sei, welches sich hinsichtlich seiner Constitution, wie seiner Krystallgestalt dem Sphärosiderit zur Seite stellt und somit ein neues Glied der grossen Kalkspathgruppe bildet. Es hat deshalb die Bezeichnung „Kobaltspath“ oder „Sphärocobaltit“ erhalten.

Der Kobaltspath wird von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure in der Kälte wenig angegriffen, beim Erwärmen aber unter lebhafter Kohlensäureentwicklung aufgelöst. Sein Pulver ist rosenroth; schon bei gelindem Erhitzen verliert er seinen Kohlensäuregehalt und geht in schwarzes Kobaltoxyduloxyd über.

Die Analyse des Minerals ergab:

|              |       |
|--------------|-------|
| Kobaltoxydul | 58,86 |
| Calciumoxyd  | 1,80  |
| Eisenoxyd    | 3,41  |
| Kohlensäure  | 34,65 |
| Wasser       | 1,22  |

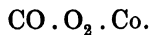
---

99,94

Da das gefundene Eisen als Oxyd vorhanden war, so dürfte es nicht zur Constitution des Minerals gehören; es lässt sich vielmehr annehmen, dass es in Gestalt von Hydroxyd eine Verunreinigung derselben bildete. Dagegen fungirt das Calcium als Vertreter des Kobalts, und wenn man die geringe Menge gefundenen Calciumoxyds auf Kobaltoxydul umrechnet, so ergibt sich die Zusammensetzung des Kobaltspathes, wie folgt:

|                        | Berechnet.  | Gefunden.   |
|------------------------|-------------|-------------|
| CoO = 75,0             | 63,06       | 61,27       |
| CO <sub>2</sub> = 44,0 | 36,94       | 34,65       |
|                        | <hr/> 119,0 | <hr/> 95,92 |

Die Formel ist demgemäss:



### 3. Bismuthosphärit.

Das von A. Weisbach mit der Bezeichnung „Bismuthosphärit“ belegte Mineral<sup>1)</sup> ist das ehemalige „Arsenwismuth“ Werner's, von dem die chemische Untersuchung ergeben hat, dass es ein sehr reines kohlen-saures Wismuthoxyd ist.

Das graue Pulver des Minerals verliert beim Erhitzen Kohlensäure und verwandelt sich in rein gelbes Wismuthoxyd.

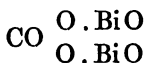
Die Analyse, zu welcher 0,3234 Grm. sorgfältig ausgesuchten Bismuthosphärits dienten, ergab:

|             |       |
|-------------|-------|
| Wismuthoxyd | 88,58 |
| Kohlensäure | 8,97  |
| Quarz       | 0,28  |
|             | 97,83 |

Es würde hiernach auf 1 Mol. Wismuthoxyd 1 Mol. Kohlensäure kommen, was folgender vergleichender Berechnung entspricht:

|                                      | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------------------------|------------|-----------|
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 464 | 91,34      | 88,58     |
| CO <sub>2</sub> = 44                 | 8,66       | 8,97      |
| Quarz = —                            | —          | 0,28      |
|                                      | 508        | 100,00    |
|                                      |            | 97,83     |

Das Mineral stellt eine gesättigte Verbindung dar, und vielleicht wäre für dasselbe die Formel



zulässig. Die Atomgruppe BiO hätte man sich demgemäss als einwerthig fungirend zu denken.

### 4. Uranocircit.

Der Name Uranocircit<sup>1)</sup> ist von A. Weisbach dem bekannten gelben Uranglimmer von Falkenstein im Voigtlande beigelegt worden, demselben, welchen man bisher,

<sup>1)</sup> Vergl. Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen 1877.

und zwar irrthümlicher Weise, für Calcium-Uran-Phosphat, für einen sogenannten Kalkuranit, gehalten hatte.

Die Beobachtung, dass der Falkensteiner Uranglimmer keine Calciumverbindung sei, sich vielmehr durch einen auffallenden Bariumgehalt auszeichne, wurde durch den hiesigen Studirenden Herrn Max Georgi aus Grimma gemacht, welcher das Mineral auch der quantitativen Analyse unterwarf und dabei fand, dass dasselbe ein neues Glied der Uranglimmergruppe bilde, dass es die dem Kalk- und Kupferuranit entsprechende Bariumverbindung sei. Mit gleichem Ergebniss nahm der Studirende Herr Uwao Imai aus Fukni in Japan die Untersuchung des Falkensteiner Uranglimmers vor. Es wurden gefunden durch:

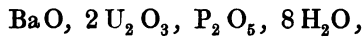
|               | Georgi.     | Imai.       |
|---------------|-------------|-------------|
| Bariumoxyd    | 14,18       | 13,77       |
| Uranoxyd      | 55,01       | 55,34       |
| Phosphorsäure | 12,13       | 13,50       |
| Wasser        | 13,11       | 13,09       |
| Kieselsäure   | 4,88        | 3,88        |
|               | <hr/> 99,31 | <hr/> 99,08 |

Ausserdem waren Spuren von Kalk vorhanden.

Durch Herrn Bergrath Weisbach in Besitz einer Partie ausgesucht reiner grosser Krystallblätter des Uranocircits gekommen, nahm auch ich noch eine Analyse des Minerals vor, welche ergab:

|               |             |
|---------------|-------------|
| Bariumoxyd    | 14,57       |
| Uranoxyd      | 56,86       |
| Phosphorsäure | 15,06       |
| Wasser        | 13,39       |
|               | <hr/> 99,88 |

Diese Zusammensetzung führt auf das Molekularverhältniss

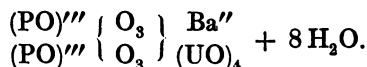


welches erfordert:

|                                       | Berechnet. | Gefunden.   |
|---------------------------------------|------------|-------------|
| BaO = 153                             | 15,07      | 14,57       |
| 2 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 576 | 56,75      | 56,86       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 142   | 14,00      | 15,06       |
| 8 H <sub>2</sub> O = 144              | 14,18      | 13,39       |
|                                       | <hr/> 1015 | <hr/> 99,88 |

## Nilson: Ueber ein Oxysulfarsenit von Barium. 93

Die Strukturformel des Uranocircits würde hiernach, analog derjenigen des Kalk- und Kupferuranits, sein ( $U = 120$ ):



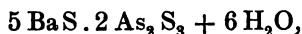
Freiberg, den 20. Mai 1877.

## Ueber ein Oxysulfarsenit von Barium;

von

L. F. Nilson.<sup>1)</sup>

Unter mehreren anderen Bariumverbindungen habe ich in diesem Journal [2] 14, 48 ein Sulfarsenit beschrieben, das beim Kochen derjenigen Mutterlauge sich abschied, woraus das Salz  $2 \text{BaS} \cdot 2 \text{As}_2 \text{S}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  vorher erhalten war. Da indessen, wie a. a. O. schon bemerkt ist, die Annahme, welche in Hinsicht auf die Zusammensetzung der ersteren Verbindung daselbst gemacht ist, dass die Formel derselben möglicher Weise wäre:



bei Weitem nicht befriedigt, weil die aus dieser Formel berechneten Werthe von den durch die Analyse gefundenen hinsichtlich des Schwefelgehalts bedenklich differiren, so erlaube ich mir, hier eine, wie aus dem Folgenden hervorgehen dürfte, vollkommen befriedigende Deutung der Constitution dieses Salzes zu geben.

Das fragliche Bariumsalz schied sich während des Kochens der genannten Lösung in Form eines gelben Niederschlags aus, welcher unter dem Mikroskop sich aus kleinen, strahlig gruppirten Nadeln zusammengesetzt

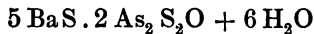
<sup>1)</sup> Aus Öfversigt af svenska Vetensk. Akad. Förhandlingar 1877, No. 5, vom Verf. in Uebersetzung mitgetheilt.

94 Nilson: Ueber ein Oxysulfarsenit von Barium.

zeigte. In Wasser war es sehr schwer löslich und, wie es schien, an der Luft unveränderlich. Nach zwei, am a. O. mitgetheilten und unter einander genau übereinstimmenden Analysen ist die procentische Zusammensetzung des Salzes im Mittel:

|          |        |
|----------|--------|
| Barium   | 48,17  |
| Arsen    | 20,01  |
| Schwefel | 21,61  |
| [Verlust | 10,21] |
|          | 100,00 |

Nach diesen Zahlen kommen auf 1 Atom Arsen 1,27 Barium und 2,44 Schwefel. Da aber aus Gründen, die allzu bekannt sind, um hier wiederholt zu werden, die Analyse den Schwefelgehalt [als Bariumsulfat bestimmt] etwas zu hoch und den Arsengehalt [als Magnesiumammoniumarsenat bestimmt] etwas zu niedrig angegeben hat, so dürfte man statt der angeführten Zahlen 4,5 und 9 setzen können. In Folge dessen muss das Salz ein Oxysulfid von Arsen enthalten, der Verlust bei der Analyse muss theils aus Sauerstoff und theils aus Wasser bestehen, und die Formel der Verbindung muss



sein, welche erfordert:

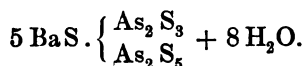
|                    |      |        |
|--------------------|------|--------|
| Ba <sub>5</sub>    | 685  | 48,48  |
| As <sub>4</sub>    | 300  | 21,23  |
| S <sub>9</sub>     | 288  | 20,38  |
| O <sub>2</sub>     | 32   | 2,27   |
| 6 H <sub>2</sub> O | 108  | 7,64   |
|                    | 1413 | 100,00 |

womit die obigen durch die Analyse gefundenen Werthe nahe übereinstimmen.

Als eine Stütze für diese Zusammensetzung des Salzes kann ich noch einige analytische Ergebnisse anführen. Die Verbindung wurde nämlich mit rauchender Salpetersäure oxydirt und dabei der Bariumgehalt unmittelbar als Sulfat abgeschieden; die darüber hinaus gebildete Schwefelsäure befand sich im Filtrate und wurde daraus mit Chlor-

barium gefällt. Diese verschiedenen Mengen des Bariumsulfats verhalten sich zu einander beinahe wie 9:8. Eine Bestimmung gab nämlich unmittelbar 0,413 Grm. und dann aus dem Filtrate 0,387 Grm., eine andere unmittelbar 0,3915 Grm. und aus dem Filtrate 0,354 Grm. Bariumsulfat. Die oben angenommene Formel erfordert das Verhältniss 5:4. Berücksichtigt man nun den Umstand, dass das unmittelbar nach der Oxydation erhaltene Bariumsulfat sich kaum abfiltriren liess, ohne mit dem Filtrate durchzugehen und dasselbe zu trüben, und zugleich die Eigenschaft des fraglichen Salzes, aus der Flüssigkeit mit sich andere Salze zu reissen, die nur mit genauer Noth vollständig entfernt werden können, so dürfte man berechtigt sein, die kleine Correction zu machen, die erforderlich ist, um das gefundene Verhältniss mit dem geforderten in vollkommene Uebereinstimmung zu bringen.

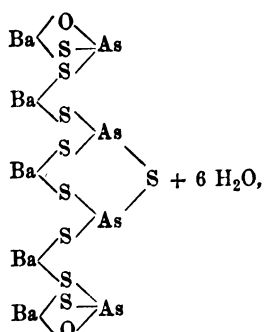
Noch eine Stütze für die hier ausgesprochene Auffassung des Salzes kann man darin finden, dass aus seiner Mutterlauge ein Bariumsulfarsenitarsenat<sup>1)</sup> auf ganz derselben Sättigungsstufe krystallisirte, nämlich:



Das dreiwerthige Arsen hatte darin seine Werthigkeit theilweise erhöht. Offenbar hat dies gerade durch die Bildung des Oxysulfarsenits stattgefunden, denn erst dadurch wurde der zur Entstehung des Sulfarsenitarsenats erforderliche Schwefel zugänglich.

Unter den von mir untersuchten Sulfarseniten giebt es zwar keine Verbindung auf derselben Sättigungsstufe wie dieses Oxysulfarsenit; aber in der eben erwähnten Verbindung, die zugleich drei- und fünfatomiges Arsen enthält, und den Sulfarsenaten von Calcium und Magnesium  $5 \text{ RS} \cdot 2 \text{ As}_2 \text{S}_5$  hat man doch eine gewisse Analogie. Das Bariumoxysulfarsenit lässt sich auch nach der herrschenden Valenztheorie durch folgende Formel erklären:

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 49.



und ist in so fern von Interesse, als jene die einzige bisher bekannte Thatsache ist, welche für die Existenz eines bestimmten Oxysulfids von dreiatomigem Arsen spricht. Von Arsensäure kennt man zwei derartige Substitutionsprodukte, eine Disulfarsensäure, welche in Cloëz<sup>1)</sup> Salz  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  existirt, ohne daraus isolirt werden zu können, und eine von mir,<sup>2)</sup> auch als Anhydrid  $\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2$ , erhaltene Trisulfarsensäure; hinsichtlich dergleichen Produkte von arseniger Säure hatte man aber bisher nur einige Andeutungen, z. B. in dem Umstande, dass ein zusammengeschmolzenes Gemisch arseniger und sulfarseniger Säure sich mehrmals destilliren lässt und nur äusserst schwierig als Endprodukte metallisches Arsen und schweflige Säure liefert.<sup>3)</sup> Es lag in der Natur der Sache, dass auf diese Weise keine bestimmte chemische Verbindung sich darstellen liess. Von Antimon kennt man indessen ein Oxysulfid  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ , das sowohl als Mineral — Pyrantimonit oder Rothspiessglanz — angetroffen, wie auch künstlich dargestellt ist, und mit diesem ist das von mir im Bariumoxysulfarsenite angenommene Oxysulfid  $\text{As}_2\text{S}_2\text{O}$  vollkommen analog.

Upsala, Universitätslaboratorium, 14. Mai 1877.

1) Ann. ch. phys. [3] 13, 44.

2) A. a. O. S. 13.

3) Dies. Journ. [2] 12, 297 u. f.

## Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

### XXV. Ueber Magnesium, Calcium, Strontium und Barium.

Schon vor mehreren Jahren habe ich in diesem Journal [2] 11, 233 ff., in der Abhandlung XVI, meine Untersuchung über das Magnesium mitgeteilt, werde aber am Schluss dieser Abhandlung die Resultate, welche ich für dieses Metall erhalten habe, mit denen vergleichen, welche die vorliegende Untersuchung über die übrigen Metalle der Gruppe der alkalischen Erdmetalle gegeben hat.

#### A. Calcium.

Aus meinen älteren Untersuchungen (Pogg. Ann. 143, 354 ff.) ist die Neutralisationswärme des Calciumhydrats in wässriger Lösung bekannt, sie ist für Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$\overline{(\text{Ca} \text{ Aq}, \text{SO}_3 \text{ Aq})} = 31140^\circ$$

$$\overline{(\text{Ca} \text{ Aq}, 2\text{HCl} \text{ Aq})} = 27900,$$

und für Brom- und Jodwasserstoffsäure, wie auch für Salpetersäure, ist sie derjenigen für Chlorwasserstoffsäure gleich zu setzen.

Ferner hat Hr. Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 4, 531) die Wärmetönung bei der Bildung des Hydrats aus Anhydrid und Wasser, so wie auch die Lösungswärme des Hydrats gemessen, sie beträgt:

$$(\text{Ca O}, \text{H}_2\text{O}) = 15100^\circ$$

$$(\text{Ca O}^2\text{H}_2, \text{Aq}) = 3000.$$

In der vorliegenden Untersuchung habe ich nun die für die Berechnung der Affinitätsphänomene des Calciums wichtigste Grösse, nämlich die Oxydationswärme des Metalls, so wie auch die Lösungswärme der Haloid-



verbindungen gemessen. Die Bestimmung der Oxydationswärme wurde durch die Wärmetönung bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch das Metall gemessen; ich werde diese Versuche zuerst beschreiben.

### 1. Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Calciummetall.

Das Calciummetall zersetzt bekanntlich sowohl das Wasser als die verdünnte Chlorwasserstoffsäure mit grosser Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, und eine Messung der diesem Process entsprechenden Wärmetönung bietet demnach theoretisch keine Schwierigkeit dar; anders verhält es sich aber mit der praktischen Durchführung des Versuches. Das für den Versuch benutzte Gewicht Metall lässt sich nämlich nicht mit Genauigkeit direct bestimmen; denn selbst elektrolytisch ausgeschieden ist das Metall nicht rein, es enthält eingemengtes metallisches Eisen, und fast jeder Metallklumpen hinterlässt beim Auflösen in schwacher Chlorwasserstoffsäure ein Stück Eisendrath. Ferner können die Metallkörner oberflächlich oder in Höhlungen eingeschlossen, eine geringe Menge Chlormetall enthalten, was ebenfalls auf das Gewicht einen Einfluss übt, und eine Bestimmung des Gewichtes des gelösten Metalls aus demjenigen des gebildeten Salzes ebenfalls ungenau macht.

Es stand mir demnach nur der Ausweg offen, die Quantität des benutzten Metalls durch Messung des durch die Reaction entbundenen Volumen Wasserstoffs zu bestimmen. Schon früher habe ich diese Methode aus anderen, näher angegebenen Gründen bei der Bestimmung der Oxydationswärme des Nickels und des Kobalts (Abhandl. XXII, dies. Journal [2] 14, 413) benutzen müssen, und ich habe dort die für diesen Zweck nöthige Construction des Calorimeters und den Gang der Untersuchung beschrieben. Eine Zeichnung des benutzten Apparates wird meiner Abhandlung über die Stickstoffoxyde beigelegt werden.

Der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters betrug

Ueber Magnesium, Calcium, Strontium u. Barium. 99

1855,5 Grm.; das Volumen der benutzten Säure,  $\text{HCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ , 18 Cubikcentimeter, und das Volumen des entwickelten Wasserstoffs war 5—600 Cubikcentimeter. In der folgenden Tafel bezeichnen nun:

- $t_1$  und  $t_2$  die Temperatur des Calorimeters vor und nach der Reaction;
- $t$  die Temperatur des gemessenen Wasserstoffs;
- $b$  den Luftdruck;
- $v$  das Volumen des entwickelten feuchten Wasserstoffs bei der Temperatur  $t$  und dem Druck  $b$  in Cubikcentimetern;
- $v_0$  das auf Null Grad und 760 Mm. Druck reducirte Volumen trocknen Wasserstoffs in Cubikcentimetern;
- $r_1$  die aus dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge, berechnet nach der Formel

$$r_1 = 1855,5 (t_2 - t_1).$$

Wenn  $\beta$  die Dampfspannung bei der Temperatur  $t$  und  $\alpha$  den Ausdehnungscoefficient der Luft bezeichnet, so wird

$$v_0 = \frac{b - \beta}{760} \cdot \frac{v}{1 + \alpha t}.$$

Die Zahlenwerthe der Versuche waren folgende:

(Ca, 2 HClAq)

| No. | $t_1$  | $t_2$  | $b$   | $t$  | $v$   | $v_0$ | $r_1$ |
|-----|--------|--------|-------|------|-------|-------|-------|
| 240 | 19,310 | 20,585 | 759,1 | 19,1 | 534,4 | 488,1 | 2366° |
| 241 | 18,777 | 20,235 | 759,5 | 19,8 | 611,1 | 556,5 | 2706  |

Nach Beendigung des Versuchs ist die Temperatur der entstandenen Chlorcalciumlösung etwas höher als diejenige des Calorimeters, und dieser Umstand muss demnach beachtet werden. Bezeichnet nun

- $t_3$  und  $t_4$  die Temperatur der Säure vor und nach der Reaction,
- $m$  das Volumen der Säure in Cubikcentimetern,
- $r_2$  die dieser Temperaturerhöhung entsprechende Wärmemenge,

# 100 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

dann wird

$$r_2 = 0,811 \cdot m (t_4 - t_3),$$

denn die specifische Wärme der Säure,  $\text{HCl} + 10 \text{H}_2\text{O}$ , ist 0,749, das specifische Gewicht derselben 1,083, und die specifische Wärme für 1 Cubikcentimeter wird demnach 0,811. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

|            | m               | $t_3$ | $t_4$ | $r_2$             |
|------------|-----------------|-------|-------|-------------------|
| ad No. 940 | 18 <sup>o</sup> | 17,6  | 21,4  | 50,0 <sup>o</sup> |
| „ „ 941    | 18              | 19,1  | 22,2  | 45,3              |

Die totale an das Calorimeter abgegebene Wärme ist dann  $r_1 + r_2$ , und da ein Molekül Wasserstoff 22327 Cubikcentimeter beträgt, so wird die Wärmemenge auf 1 Molekül Wasserstoff berechnet:

$$r = (r_1 + r_2) \frac{22327}{v_0}.$$

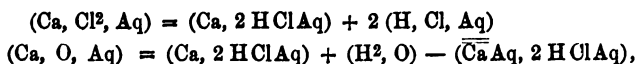
Nach diesen Formeln findet man für

$$\left. \begin{array}{l} \text{No. 940} \quad r = 110520^{\circ} \\ \text{„ 941} \quad r = 110370 \end{array} \right\} 110445^{\circ}.$$

Wie ich es l. c. S. 416 besprochen habe, kann dieser Werth nicht direct benutzt werden, denn er erfordert noch eine Berichtigung, theils wegen der Benutzung einer Säure von grösserer Concentration als diejenige, für welche meine übrigen Reactionen berechnet sind, theils wegen der mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdämpfe. Die letzte Correction beträgt 244<sup>o</sup> und die erste 424<sup>o</sup>—2112<sup>o</sup>, wenn die Reaction für die Säure  $\text{HCl} + 200 \text{H}_2\text{O}$  berechnet wird. Die ganze Berichtigung ist demnach —1444<sup>o</sup>, wodurch der gesuchte Werth folgender wird:

$$(\text{Ca}, 2 \text{HClAq}) = 109000^{\circ}.$$

Aus diesem Werth berechnet man nun leicht die Wärmetönung bei der Bildung einerseits des Chlorcalciums, andererseits des Calciumhydrats in wässriger Lösung. Es wird nämlich:

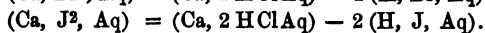
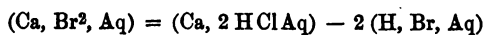


## Ueber Magnesium, Calcium, Strontium u. Barium. 101

indem  $\overline{\text{Ca}}$  nach meiner abgekürzten Schreibart  $\text{Ca O}^2\text{H}^2$  bedeutet. Da nun, wie ich es früher bewiesen habe, die Wärmeentwicklung bei der Lösung eines Metalls unter Wasserstoffentwicklung für alle Säuren mit gleich grosser Neutralisationswärme denselben Werth erreicht, und da für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure die Neutralisationswärme dieselbe ist, so wird:



und folglich:



Nach meinen publicirten Untersuchungen ist nun

$$2 (\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq}) = 78640^\circ$$

$$2 (\text{H}, \text{Br}, \text{Aq}) = 56760$$

$$2 (\text{H}, \text{J}, \text{Aq}) = 26340$$

$$(\text{H}^2, \text{O}) = 68360$$

$$(\overline{\text{Ca}}\text{Aq}, 2 \text{HClAq}) = 27900,$$

und es folgen demnach folgende Werthe für die Bildungswärme der Calciumverbindungen in wässriger Lösung:

$$(\text{Ca}, \text{Cl}^2, \text{Aq}) = 187640^\circ$$

$$(\text{Ca}, \text{Br}^2, \text{Aq}) = 165760$$

$$(\text{Ca}, \text{J}^2, \text{Aq}) = 135340$$

$$(\text{Ca}, \text{O}, \text{Aq}) = 149460.$$

Um die Bildungswärme für diese Verbindungen im festen Zustande zu berechnen, ist die Lösungswärme derselben zu messen.

### 2. Lösungswärme der Haloidverbindungen des Calciums.

Ich habe die Lösungswärme des wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodcalciums, so wie auch des mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirten Chlorcalciums gemessen. Die wasserfreien Verbindungen wurden alle vor der Benutzung in einem gedeckten Platintiegel geschmolzen und unmittelbar vor dem Versuche gepulvert. Das krystallisirte Chlorcalcium wurde in der Luft getrocknet; es ist nämlich luftbeständig,

## 102 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

wenn die Luft nicht zu feucht ist; in trockner Luft und besonders über Kalk verwittert das Salz dagegen stark. Die Analyse zeigte einen Wassergehalt von 6,07 Mol. Wasser.

Die zur Lösung benutzte Wassermenge war für 1 Mol. der Verbindungen 400 Moleküle. In der folgenden Tafel bezeichnet

- n das Gewicht der Substanz in Granimen;
- a die Wassermenge;
- a + p den Wasserwerth des gefüllten Calorimeters;
- t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> die Temperatur vor und nach dem Versuche;
- T die Temperatur der Luft;
- r die Wärmetönung auf's Molekül berechnet.

### (Ca Cl<sup>2</sup>, Aq)

| No. | n     | a   | a+p | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r      |
|-----|-------|-----|-----|------|----------------|----------------|--------|
| 942 | 12,54 | 600 | 608 | 18,3 | 17,725         | 20,960         | 17409* |
| 943 | 11,14 | 900 | 908 | 18,3 | 17,525         | 19,450         | 17416  |

### (Ca Br<sup>2</sup>, Aq)

|     |       |     |     |      |        |        |       |
|-----|-------|-----|-----|------|--------|--------|-------|
| 944 | 16,67 | 600 | 606 | 20,0 | 19,500 | 22,875 | 24544 |
| 945 | 16,67 | 600 | 606 | 20,0 | 19,400 | 22,765 | 24470 |

### (Ca J<sup>2</sup>, Aq)

|     |       |     |     |      |        |        |       |
|-----|-------|-----|-----|------|--------|--------|-------|
| 946 | 24,50 | 600 | 606 | 19,2 | 18,545 | 22,360 | 27743 |
| 947 | 24,50 | 600 | 606 | 19,2 | 18,600 | 22,400 | 27634 |

### (Ca Cl<sup>2</sup> . 6 H<sup>2</sup>O, Aq)

|     |       |     |     |      |        |        |        |
|-----|-------|-----|-----|------|--------|--------|--------|
| 948 | 18,25 | 591 | 606 | 19,4 | 19,260 | 18,660 | — 4363 |
| 949 | 18,25 | 591 | 606 | 19,4 | 19,945 | 19,850 | — 4926 |

Die Berechnung der Wärmeentwicklung geschieht nach der Formel

$$r = \frac{m}{n} (a + p) (t_2 - t_1),$$

wenn m das Molekulargewicht der Substanz bezeichnet.

Die Lösungswärme der Chlor-, Jod- und Bromverbindungen des Calciums ist demnach folgende:

$$\begin{aligned}(\text{Ca Cl}^2, \text{Aq}) &= 17410^\circ \\(\text{Ca Br}^2, \text{Aq}) &= 24510 \\(\text{Ca O}^2, \text{Aq}) &= 27690 \\(\text{Ca Cl}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) &= - 4340;\end{aligned}$$

sie ist für die wasserfreien Haloidverbindungen positiv, und zwar am kleinsten für die Chlorverbindung, am grössten für die Jodverbindung. Für das 6 Mol. Wasser enthaltende Calciumchlorid ist sie dagegen negativ. Die Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Mol. Wasser beträgt nach diesen Zahlen:

$$(\text{Ca Cl}^2, 6 \text{H}^2\text{O}) = 21750^\circ.$$

### 3. Die Bildungswärme der Haloidverbindungen des Calciums.

Aus den unter 1 und 2 gefundenen Werthen erhält man die Bildungswärme der wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Es ist nämlich:

$$(\text{Ca}, \text{Cl}^2) = (\text{Ca}, \text{Cl}^2, \text{Aq}) - (\text{Ca Cl}^2, \text{Aq}),$$

und ebenso für die Brom- und Jodverbindung. Die gesuchten Werthe sind die Differenzen zwischen den unter 1 und 2 gefundenen. Es wird dann:

$$\begin{aligned}(\text{Ca}, \text{Cl}^2) &= 170230^\circ \\(\text{Ca}, \text{Br}^2) &= 141250 \\(\text{Ca}, \text{J}^2) &= 107650 \\(\text{Ca}, \text{Cl}^2, 6 \text{H}^2\text{O}) &= 191980.\end{aligned}$$

Wie wir später sehen werden, steht das Calcium bezüglich der Affinität zum Chlor zwischen Lithium und Magnesium; ich werde die Werthe unten näher besprechen.

### 4. Die Bildungswärme des Calciumoxyds und seiner Verbindungen.

Die Lösungswärme des Calciumoxyds, so wie auch des Calciumhydrats ist von Hrn. Berthelot gemessen worden. Sie beträgt l. c.:

$$\begin{aligned}(\text{CaO}, \text{Aq}) &= 18100^\circ \\(\text{Ca O}^2 \text{H}^2, \text{Aq}) &= 3000.\end{aligned}$$

104 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Werden diese Werthe mit den von mir oben bestimmten Werthen der Oxydationswärme des Calciumoxyds in wässriger Lösung verbunden, so erhält man die Bildungswärme des Calciumoxyds und dessen Hydrat. Es ist nämlich

$$\begin{aligned}(\text{Ca}, \text{O}) &= (\text{Ca}, \text{O}, \text{Aq}) - (\text{CaO}, \text{Aq}) \\ (\text{Ca}, \text{O}, \text{H}^2\text{O}) &= (\text{Ca}, \text{O}, \text{Aq}) - (\text{Ca O}^2 \text{H}^2, \text{Aq}),\end{aligned}$$

und aus den angegebenen Zahlenwerthen dann:

$$\begin{aligned}(\text{Ca}, \text{O}) &= 131360^\circ \\ (\text{Ca}, \text{O}, \text{H}^2\text{O}) &= 146460.\end{aligned}$$

Letzterer Werth nähert sich stark demjenigen, welchen ich früher l. c. für Magnesiumhydrat gefunden habe:

$$(\text{Mg}, \text{O}, \text{H}^2\text{O}) = 148960^\circ.$$

Aus der gefundenen Oxydationswärme des Calciums in wässriger Lösung lässt sich leicht die Bildungswärme der Calciumsalze berechnen. Um nicht die Abhandlung mit Berechnungen zu überladen, die ein Jeder leicht selbst durchführen kann, werde ich hier nur ein Beispiel wählen. Es wird die Wärmetönung bei der Bildung des Calciumsulfats aus 1 Atom Metall, 1 Mol. Sauerstoff und 1 Mol. Schwefeldioxyd gesucht. Es ist alsdann

$$\begin{aligned}(\text{Ca}, \text{O}^2, \text{SO}^2) &= (\text{Ca}, \text{O}, \text{Aq}) + (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) + (\overline{\text{Ca}} \text{Aq}, \text{SO}^3 \text{Aq}) \\ &\quad - (\text{Ca SO}^4, \text{Aq}),\end{aligned}$$

und die Berechnung erfordert demnach, dass man ausser der Oxydationswärme des Metalls und derjenigen des Schwefeldioxyds auch die Neutralisationswärme und die Lösungswärme kennt. Nach meinen publicirten Untersuchungen ist nun:

$$\begin{aligned}(\text{Ca}, \text{O}, \text{Aq}) &= 149460^\circ \\ (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) &= 71330 \\ (\overline{\text{Ca}} \text{Aq}, \text{SO}^3 \text{Aq}) &= 31140,\end{aligned}$$

und benutzen wir ferner für die Lösungswärme des Calciumsulfats den von Hess gefundenen Werth

$$(\text{Ca SO}_4, \text{Aq}) = 2960^\circ,$$

dann wird die gesuchte Bildungswärme des wasserfreien Sulfats

$$(\text{Ca}, \text{O}^2, \text{SO}^2) = 248970^\circ.$$

Ganz in derselben Weise wird die Bildungswärme anderer Kalksalze berechnet. Ich werde einige derselben am Schluss dieser Abhandlung mittheilen.

### B. Strontium.

Die Untersuchung über die Bildungswärme der Strontiumverbindungen habe ich ganz in derselben Weise, wie diejenige über die Calciumverbindungen durchgeführt. Aus meinen älteren citirten Untersuchungen geht hervor, dass die Neutralisationswärme des Strontiumhydrats in wässriger Lösung für Schwefelsäure

$$(\overline{\text{Sr Aq}}, \text{SO}^3\text{Aq}) = 30710^\circ$$

ist, ziemlich dieselbe, ob das Sulfat gelöst bleibt oder sich niederschlägt, weil die Lösungswärme des Sulfats so gering ist, dass sie nur schwierig bestimmt werden kann, und dass die Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure

$$(\overline{\text{Sr Aq}}, 2 \text{HClAq}) = 27630^\circ$$

beträgt und derjenigen der Brom- und Jodwasserstoffsäure, so wie auch der Salpetersäure gleich zu setzen ist.

Ferner ist nach Hrn. Berthelot's citirter Untersuchung die Lösungswärme des Strontiumoxyds und dessen Hydrat

$$(\text{SrO}, \text{Aq}) = 26800^\circ$$

$$(\text{Sr O}^2\text{H}^2, \text{Aq}) = 9600.$$

In diesem Abschnitt gebe ich nun meine Messung der Oxydationswärme des Strontiums, der Bildungswärme der Chlor- und Bromverbindung, derjenigen des Sulfats und des Nitrats, sowohl für die wasserfreien, als auch für die wasserhaltigen Verbindungen.

#### 1. Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Strontium.

Die zur Bestimmung der Wärmetönung bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Strontium benutzte Methode ist ganz dieselbe, wie diejenige, welche ich in den entsprechenden Versuchen mit Calcium benutzt



106 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

habe. Auch hier war es nothwendig, die Quantität des gelösten Strontiums durch Messung des entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen. In den folgenden Tafeln sind die Berechnungen dieselben, wie die oben benutzten, ebenfalls die Formeln für die Berechnung der Versuche; ich werde sie deshalb nicht hier wiederholen. Das Detail der Versuche selbst ist Folgendes:

(Sr, 2 HClAq)

| No. | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | b     | t    | v     | v <sub>0</sub> | r <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|-------|------|-------|----------------|----------------|
| 950 | 18,462         | 19,885         | 762,1 | 19,4 | 355,5 | 325,5          | 1712,4         |
| 951 | 18,505         | 19,650         | 762,1 | 19,5 | 439,6 | 402,3          | 2124,5         |

Ebenso wie beim Calcium sind verschiedene Berichtigungen dieser Werthe nöthig. Diejenige für die Temperaturerhöhung der Säure resultirt aus folgenden Daten:

|            | m                | t <sub>3</sub> | t <sub>4</sub> | r <sub>2</sub>    |
|------------|------------------|----------------|----------------|-------------------|
| ad No. 950 | 12 <sup>cc</sup> | 19,0           | 20,8           | 17,5 <sup>c</sup> |
| „ „ 951    | 12               | 19,2           | 21,4           | 21,3              |

Da nun die totale Wärmezunahme des Calorimeters wie oben:

$$r = (r_1 + r_2) \frac{22327}{v_0}$$

beträgt, so erhalten wir für

$$\begin{array}{l} \text{No. 950 } r = 118670^\circ \\ \text{„ 951 } r = 119100 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{No. 950 } r = 118670^\circ \\ \text{„ 951 } r = 119100 \end{array}} \right\} 118885^\circ.$$

Ebenso wie oben sind noch zwei Berichtigungen nöthig, erstens für den fortgeführten Wasserdampf 244°, ferner wegen der benutzten Concentration der Säure 32° — 2112°. Die ganze Berichtigung beträgt demnach — 1836, und das endgültige Resultat wird alsdann

$$(\text{Sr, 2 HClAq}) = 117050^\circ.$$

Aus diesem Werthe berechnet man nun ebenso wie oben:

# Ueber Magnesium, Calcium, Strontium u. Barium. 107

$$(\text{Sr, Cl}^2, \text{Aq}) = 195690^\circ$$

$$(\text{Sr, Br}^2, \text{Aq}) = 173810$$

$$(\text{Sr, J}^2, \text{Aq}) = 143390$$

$$(\text{Sr, O, Aq}) = 157780,$$

d. h. die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodstrontiums und des Strontiumoxyds in wässriger Lösung.

## 2. Lösungswärme der Haloidverbindungen des Strontiums.

Ich habe mich auf die Bestimmung der Lösungswärme des Chlor- und des Bromstrontiums im wasserfreien und wasserhaltigen krystallisirten Zustande beschränkt. Das krystallisirte Chlorstrontium zeigte genau einen Wassergehalt von 6 Molekülen, für das Bromstrontium gab die Analyse 6,18 Mol. Wasser. Die Versuche sind ganz wie diejenigen unter A, 2 besprochenen ausgeführt; die Bezeichnungen in der folgenden Tafel, so wie auch die Formel zur Berechnung der Versuche sind dieselben wie dort.

(Sr Cl<sup>2</sup>, Aq)

| No. | n      | a   | a+p | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r      |
|-----|--------|-----|-----|------|----------------|----------------|--------|
| 952 | 13,225 | 600 | 606 | 19,4 | 18,130         | 19,665         | 11162° |
| 953 | 13,225 | 600 | 606 | 19,4 | 17,900         | 19,430         | 11126  |

(Sr Br<sup>2</sup>, Aq)

|     |        |     |     |      |        |        |       |
|-----|--------|-----|-----|------|--------|--------|-------|
| 954 | 20,630 | 600 | 606 | 18,1 | 17,425 | 19,640 | 16110 |
|-----|--------|-----|-----|------|--------|--------|-------|

(Sr Cl<sup>2</sup> . 6 H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |        |     |     |      |        |        |        |
|-----|--------|-----|-----|------|--------|--------|--------|
| 955 | 22,220 | 591 | 606 | 18,8 | 18,867 | 17,835 | — 7504 |
| 956 | 22,220 | 591 | 606 | 18,8 | 19,010 | 17,980 | — 7490 |

(Sr Br<sup>2</sup> . 6 H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |        |     |     |      |        |        |        |
|-----|--------|-----|-----|------|--------|--------|--------|
| 957 | 29,580 | 591 | 606 | 17,7 | 18,480 | 17,485 | — 7236 |
| 958 | 29,580 | 591 | 606 | 17,7 | 18,950 | 17,960 | — 7200 |

Die Lösungswärme der Chlor- und Bromverbindungen des Strontiums ist demnach:

$$(\text{Sr Cl}^2, \text{Aq}) = 11140^\circ$$

$$(\text{Sr Br}^2, \text{Aq}) = 16110$$

$$(\text{Sr Cl}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = -7500$$

$$(\text{Sr Br}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = -7200.$$

Ebenso wie beim Calcium beobachten wir hier, dass die Lösungswärme für die Bromverbindung grösser ist, als für die Chlorverbindung. Die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme der 6 Mol. Wasser beträgt nach den gefundenen Zahlen

$$(\text{Sr Cl}^2, 6 \text{H}^2\text{O}) = 18640^\circ$$

$$(\text{Sr Br}^2, 6 \text{H}^2\text{O}) = 23310.$$

### 3. Die Bildungswärme der Strontiumverbindungen.

Aus den jetzt gewonnenen Werthen lässt sich die Bildungswärme der Strontiumverbindungen im isolirten Zustande leicht berechnen. Im Abschnitte über das Calcium habe ich den Gang der Berechnung mitgetheilt, und werde deshalb hier, da ich jetzt alle Grundlagen für die Berechnung mitgetheilt habe, nur das Endresultat angeben. Für die wasserfreien und wasserhaltigen Chlor- und Bromverbindungen, für das Oxyd, das Hydrat und das Sulfat des Strontiums wird die Bildungswärme:

$$(\text{Sr}, \text{Cl}^2) = 184550^\circ$$

$$(\text{Sr}, \text{Br}^2) = 157700$$

$$(\text{Sr}, \text{Cl}^2, 6 \text{H}^2\text{O}) = 203190$$

$$(\text{Sr}, \text{Br}^2, 6 \text{H}^2\text{O}) = 181010$$

$$(\text{Sr}, \text{O}) = 130980$$

$$(\text{Sr}, \text{O}, \text{H}^2\text{O}) = 148180$$

$$(\text{Sr}, \text{O}^2, \text{SO}^2) = 259820$$

Ich werde auch diese Werthe gleich näher besprechen.

### C. Barium.

In meiner Abhandlung X (Pogg. Ann. 153, 354 ff.) habe ich die Neutralisationsphänomene des Bariumhydrats untersucht und die Neutralisationswärme für mehrere Säuren bestimmt. Wird eine Lösung von Barythydrat mit einer wässrigen Lösung einer Säure neutralisirt, so beträgt die Wärmetönung für 1 Mol.  $\text{Ba O}^2\text{H}^2\text{Aq}$ :

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| für Schwefelsäure        | 36900° |
| „ Chlorwasserstoffsäure  | 27780  |
| „ Salpetersäure          | 28260  |
| „ Dithionsäure           | 27760  |
| „ Chlorsäure             | 28050  |
| „ unterphosphorige Säure | 30930  |
| „ Aethylschwefelsäure    | 27560  |
| „ Essigsäure             | 26900  |
| „ Schwefelwasserstoff    | 15750. |

Der letzte Werth gilt für die Reaction ( $\overline{\text{Ba}}\text{Aq}, 2\text{SH}^2\text{Aq}$ ), d. h. für eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Bariumsulfhydrat. Die Wärmeentwicklung für die Schwefelsäure enthält die Neutralisationswärme mit der Präcipitationswärme des Bariumsulfats vermehrt, weil das Sulfat sich aus der Lösung niederschlägt.

In der citirten Abhandlung hat Hr. Berthelot die Lösungswärme des Bariumoxyds und dessen Hydrat gemessen; es ist:

$$\begin{aligned} (\text{Ba O}, \text{Aq}) &= 27880^\circ \\ (\text{Ba O}^2 \text{H}^2, \text{Aq}) &= 10260. \end{aligned}$$

Ich habe nun diese Werthe mit der Messung der Lösungswärme einer grösseren Anzahl Bariumverbindungen vermehrt.

### 1. Lösungswärme der Haloidverbindungen und einiger Salze des Bariums.

In der folgenden Tafel, welche die Resultate meiner Untersuchung über die Lösungswärme der Bariumverbindungen enthält, sind die Bezeichnungen dieselben, wie oben im Abschnitt A, 2, und die dort benutzte Formel zur Berechnung der Versuche ist demnach auch hier anwendbar.

$$(\text{Ba Cl}^2, \text{Aq})$$

| No. | n     | a   | a+p | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r     |
|-----|-------|-----|-----|------|----------------|----------------|-------|
| 959 | 23,11 | 800 | 808 | 16,5 | 16,065         | 16,350         | 2073° |
| 960 | 23,11 | 800 | 808 | 16,5 | 16,055         | 16,340         | 2073  |

110 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

(Ba Br<sup>2</sup>, Aq)

| No. | n     | a   | a+p | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r    |
|-----|-------|-----|-----|------|----------------|----------------|------|
| 961 | 24,75 | 600 | 606 | 19,2 | 17,955         | 18,645         | 5018 |
| 962 | 24,75 | 600 | 606 | 19,2 | 18,490         | 19,170         | 4945 |

(Ba Cl<sup>2</sup> . 2 H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |       |       |       |      |        |        |        |
|-----|-------|-------|-------|------|--------|--------|--------|
| 963 | 30,50 | 895,5 | 909,7 | 17,8 | 18,565 | 17,880 | - 4984 |
| 964 | 30,50 | 895,5 | 909,7 | 17,8 | 18,155 | 17,485 | - 4876 |

(Ba Br<sup>2</sup> . 2 H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |       |     |     |      |        |        |        |
|-----|-------|-----|-----|------|--------|--------|--------|
| 965 | 27,75 | 597 | 606 | 18,4 | 18,927 | 18,355 | - 4159 |
| 966 | 27,75 | 597 | 606 | 18,4 | 18,790 | 18,225 | - 4109 |

(Ba N<sup>2</sup> O<sup>6</sup>, Aq)

|     |       |     |       |      |        |        |        |
|-----|-------|-----|-------|------|--------|--------|--------|
| 967 | 32,60 | 900 | 909,7 | 19,3 | 20,760 | 19,470 | - 9388 |
| 968 | 32,60 | 900 | 909,7 | 19,3 | 20,445 | 19,150 | - 9420 |

(Ba Cl<sup>2</sup> O<sup>6</sup> . H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |         |         |         |        |        |        |         |
|-----|---------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|
| 969 | } 26,83 | } 898,5 | } 909,7 | } 18,5 | 18,810 | 17,780 | - 11243 |
| 970 |         |         |         |        | 18,700 | 17,675 | - 11188 |
| 971 |         |         |         |        | 18,835 | 17,800 | - 11298 |

(Ba S<sup>2</sup> O<sup>6</sup> . 2 H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |         |         |         |        |        |        |        |
|-----|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 972 | } 41,80 | } 895,5 | } 909,7 | } 18,5 | 18,553 | 17,600 | - 6936 |
| 973 |         |         |         |        | 18,932 | 17,980 | - 6929 |

(Ba P<sup>2</sup> O<sup>4</sup> H<sup>4</sup> . H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |      |     |     |      |        |        |       |
|-----|------|-----|-----|------|--------|--------|-------|
| 974 | 9,50 | 480 | 485 | 18,3 | 18,880 | 18,400 | + 290 |
|-----|------|-----|-----|------|--------|--------|-------|

(Ba (C<sup>2</sup> H<sup>5</sup> . SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup> . 2 H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |         |         |       |        |        |        |        |
|-----|---------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 975 | } 26,45 | } 897,7 | } 909 | } 18,0 | 18,442 | 18,100 | - 4974 |
| 976 |         |         |       |        | 18,380 | 18,033 | - 5047 |
| 977 |         |         |       |        | 18,862 | 18,025 | - 4901 |
| 978 |         |         |       |        | 18,350 | 18,010 | - 4945 |

(Ba (C<sup>2</sup> H<sup>3</sup> O<sup>2</sup>)<sup>2</sup> . 3 H<sub>2</sub>O, Aq)

|     |         |         |       |        |        |        |        |
|-----|---------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 979 | } 19,88 | } 896,6 | } 909 | } 18,0 | 18,212 | 18,135 | - 1119 |
| 980 |         |         |       |        | 18,180 | 18,100 | - 1163 |
| 981 |         |         |       |        | 18,200 | 18,125 | - 1090 |
| 982 |         |         |       |        | 18,195 | 18,112 | - 1207 |

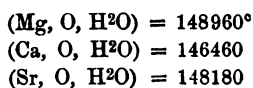
## Ueber Magnesium, Calcium, Strontium u. Barium. 111

Die Lösungswärme der hier untersuchten Bariumverbindungen ist demnach folgende:

| Salz.   | Wassermenge. | Lösungswärme. |
|---|--------------|---------------|
| Ba Cl <sup>2</sup>  | 400 Mol.     | + 2070°       |
| Ba Br <sup>2</sup>  | 400 „        | + 4980        |
| Ba Cl <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O   | 400 „        | — 4980        |
| Ba Br <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O   | 400 „        | — 4180        |
| Ba N <sup>2</sup> O <sup>6</sup>  | 400 „        | — 9400        |
| Ba Cl <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . H <sup>2</sup> O                                    | 600 „        | — 11240       |
| Ba S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . 2 H <sup>2</sup> O                                   | 400 „        | — 6930        |
| Ba (PO <sup>2</sup> H <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O                    | 800 „        | + 290         |
| Ba (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> . SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O | 800 „        | — 4970        |
| Ba (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> . 3 H <sup>2</sup> O    | 800 „        | — 1150        |

### 2. Die Bildungswärme der Bariumverbindungen.

Um aus den gefundenen Werthen die Bildungswärme der Bariumverbindungen berechnen zu können, muss man noch die Oxydationswärme des Metalls messen, wie ich es für Magnesium, Calcium und Strontium gethan habe. Leider ist es mir nicht geglückt, reines Bariummetall darzustellen, auch habe ich es nicht anders woher beziehen können. Aus dem Amalgam dargestelltes Barium enthält selbst nachdem es in starker Hitze längere Zeit geschmolzen ist, noch immer eine nicht unbeträchtliche Quantität Quecksilber, welches die Wärmeentwicklung bei der Oxydation desselben bedeutend verringert. Ich habe deshalb bisweilen auf eine directe Messung der Oxydationswärme des Bariums verzichten müssen. In den für die übrigen 3 Metalle gefundenen Werthen scheint doch ein Ausweg vorhanden zur vorläufigen Bestimmung des gesuchten Werthes. Es ist nämlich die Bildungswärme der Hydrate der drei Metalle:



## 112 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Die Bildungswärme der Hydrate dieser drei Metalle ist demnach fast gleich gross; es beträgt die grösste Abweichung vom mittleren Werthe nur etwas über 1 Procent, und es wird wohl nicht zu gewagt sein, auch für das vierte Metall dieser Gruppe, das sich besonders dem Strontium sehr nahe anschliesst, dieselbe Oxydationswärme wie für die drei anderen Metalle anzunehmen. Setzen wir demnach die Bildungswärme des Bariumhydrats

$$(\text{Ba, O, H}_2\text{O}) = 148000^\circ,$$

dann erhalten wir, mit Benutzung der von mir oben mitgetheilten, aus den Versuchen abgeleiteten Werthe, folgende Bildungswärme für die wichtigsten Verbindungen dieser vier Metalle:

| R  | (R, Cl <sup>2</sup> ) | (R, O)   | (R, O, H <sup>2</sup> O) | (R, O <sup>2</sup> , SO <sup>2</sup> ) |
|----|-----------------------|----------|--------------------------|--|
| Mg | 151010 °              | 145860 ° | 148960 °                 | 232310 °                               |
| Ca | 170230                | 131360   | 146460                   | 248970                                 |
| Sr | 184550                | 130980   | 148180                   | 259320                                 |
| Ba | 194250                | 130380   | 148000                   | 266490                                 |

Die Annahme, dass die Bildungswärme des Bariumhydrats gleich derjenigen der Hydrate der drei anderen Metalle ist, führt demnach zu dem Resultat, dass auch die Bildungswärme der wasserfreien Oxyde des Calciums, Strontiums und Bariums fast gleich gross sind, während diejenige des Magnesiumoxyds um 15000° höher ist, was in der geringen Affinität dieses Oxyds für Wasser begründet ist. Für die Chlorverbindungen und die Sulfate ändert sich die Bildungswärme regelmässig vom Magnesium zum Barium, und zwar steigt sie mit der wachsenden Atomzahl des Metalls. Eine Vergleichung der Bildungswärme anderer Verbindungen dieser Metalle zeigt ähnliche regelmässige Aenderungen der Bildungswärme mit derjenigen der Atomzahlen, und zwar bald in demselben Sinne wie diese, bald im entgegengesetzten.

D. Zusammenstellung der Resultate für Magnesium, Calcium, Strontium und Barium.

1. Die numerischen Resultate.

In den folgenden Tafeln habe ich die errungenen Resultate bezüglich der Bildungswärme verschiedener Verbindungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums, so wie die Wärmetönung mehrerer Processe, in welcher diese Metalle oder ihre Verbindungen auftreten, zusammengestellt. Man wird sich erinnern, dass mehrere der Werthe für Barium, nämlich diejenigen, in welchen das Metall als solches reagirt, unter der Voraussetzung berechnet sind, dass die Bildungswärme des Bariumhydrats 148000° ist, und dass demnach für diese Werthe noch eine Unsicherheit vorhanden ist.

Tafel I.

| Reaction.  | Magnesium<br>R=Mg | Calcium<br>R=Ca | Strontium<br>R=Sr | Barium<br>R=Ba |
|--|-------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| (R, O)   | 145860°           | 131360°         | 130980°           | 130380°        |
| (R, O, H <sup>2</sup> O)                             | 148960            | 146460          | 148180            | 148000         |
| (R, O, Aq)   | —                 | 149460          | 157780            | 158260         |
| (R, O <sup>2</sup> , N <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) | —                 | 207210          | 223830            | 229720         |
| (R, O <sup>2</sup> , SO <sup>2</sup> )               | 232310            | 248970          | 259820            | 266490         |
| (R, Cl <sup>2</sup> )                                | 151010            | 170230          | 184550            | 194250         |
| (R, Br <sup>2</sup> )                                | —                 | 141250          | 157700            | 169460         |
| (R, J <sup>2</sup> )                                 | —                 | 107650          | —                 | —              |
| (R, Cl <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O)            | 183980            | 191980          | 203190            | —              |
| (R, Br <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O)            | —                 | 166850          | 181010            | —              |
| (R, Cl <sup>2</sup> , 2 H <sup>2</sup> O)            | —                 | —               | —                 | 201250         |
| (R, Br <sup>2</sup> , 2 H <sup>2</sup> O)            | —                 | —               | —                 | 178570         |
| (R Cl <sup>2</sup> , Aq)                             | 35920             | 17410           | 11140             | 2070           |
| (R Br <sup>2</sup> , Aq)                             | —                 | 24510           | 16110             | 4980           |
| (R J <sup>2</sup> , Aq)                              | —                 | 27690           | —                 | —              |



| Reaction.  | Magnesium<br>R=Mg | Calcium<br>R=Ca | Strontium<br>R=Sr | Barium<br>R=Ba |
|--|-------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| (R, Cl <sup>2</sup> , Aq)                                | 186930            | 187640          | 195690            | 196320         |
| (R, Br <sup>2</sup> , Aq)                                | 165050            | 165760          | 173810            | 174440         |
| (R, J <sup>2</sup> , Aq)                                 | 134630            | 135340          | 143390            | 144020         |
| (R Cl <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O)                 | 32970             | 21750           | 18640             | —              |
| (R Br <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O)                 | —                 | 25600           | 23310             | —              |
| (R Cl <sup>2</sup> , 2 H <sup>2</sup> O)                 | —                 | —               | —                 | 7000           |
| (R Br <sup>2</sup> , 2 H <sup>2</sup> O)                 | —                 | —               | —                 | 9110           |
| (R O <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Aq, 2 HCl Aq)           | 27690             | 27900           | 27630             | 27780          |
| (R O <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Aq, SO <sup>3</sup> Aq) | 31220             | 31140           | 30710             | 36900          |

Der letzte Werth 36900° enthält die Neutralisationswärme des Bariumsulfats mit der Präcipitationswärme des Salzes vermehrt, weil dieses sich bei der Neutralisation aus der Flüssigkeit niederschlägt. Bezüglich der Neutralisationswärme anderer Säuren, als Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verweise ich auf die in der Abhandlung mitgetheilten Werthe.

Die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen habe ich in die Tafel I hineingestellt, diejenige der wasserhaltigen Haloidverbindungen und verschiedener Salze dieser Metalle, wie sie aus meinen Untersuchungen hervorgehen, sind unten zusammengestellt.

Tafel II.

| Formel.                                 | Wassermenge. | Lösungswärme. |
|---|--------------|---------------|
| Mg Cl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O | 400 Mol.     | + 2950°       |
| Ca Cl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O | 400 „        | — 4340        |
| Sr Cl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O | 400 „        | — 7500        |
| Ba Cl <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O | 400 „        | — 4930        |
| Ca Br <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O | 450 „        | — 1090        |
| Sr Br <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O | 400 „        | — 7200        |
| Ba Br <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O | 400 „        | — 4130        |

| Formel.   | Wasser-<br>menge. | Lösungs-<br>wärme. |
|---|-------------------|--------------------|
| Mg N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . 6 H <sup>2</sup> O | 400 „             | — 4220             |
| Ca N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . 4 H <sup>2</sup> O | 400 „             | — 7250             |
| Sr N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . 4 H <sup>2</sup> O | 400 „             | — 12290            |
| Ca N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                      | 400 „             | + 3950             |
| Sr N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                      | 400 „             | — 4620             |
| Ba N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                      | 400 „             | — 9400             |
| Mg SO <sup>4</sup> . 7 H <sup>2</sup> O               | 400 „             | — 3910             |
| Ca SO <sup>4</sup> . 2 H <sup>2</sup> O               | — „               | — 600              |
| Sr SO <sup>4</sup>                                    | — „               | —                  |
| Ba SO <sup>4</sup>                                    | — „               | — 5580             |

## 2. Aenderung der Affinität und der Wärmetönung mit dem Atomgewicht der Metalle.

Keine der von mir untersuchten Gruppen von Körpern zeigt die Abhängigkeit der Eigenschaften und der Affinitätsphänomene von dem Molekulargewichte des Körpers in so deutlicher und constanter Art, wie die Gruppe der alkalischen Erdmetalle. Nach dem Atomgewichte der Metalle geordnet, bilden diese bekanntlich folgende Reihe:

|    |    |    |     |
|----|----|----|-----|
| Mg | Ca | Sr | Ba  |
| 24 | 40 | 88 | 137 |

und eben in diesem Sinne ändern sich sowohl die physischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen, so wie auch die Wärmetönung, welche den analogen Reactionen entspricht. Wir werden es gleich näher bestätigt sehen.

### a. Das Verhalten der Verbindungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums gegen Wasser.

Die Oxyde dieser Metalle zeigen eine ungleich grosse Affinität zum Wasser; denn es wird das Magnesiahydrat schon bei niederer Temperatur zersetzt, das Kalkhydrat in der Rothglühhitze, während das Strontian-

## 116 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

und Barythydrat bedeutend höhere Temperatur zur Zersetzung erfordern. Eben in demselben Sinne ändert sich auch die Wärmetönung der Hydratbildung; denn es ist:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{MgO}, \text{H}^2\text{O}) = 3100^\circ \\ (\text{CaO}, \text{H}^2\text{O}) = 15100 \\ (\text{SrO}, \text{H}^2\text{O}) = 17200 \\ (\text{BaO}, \text{H}^2\text{O}) = 17620 \end{array} \right\} \text{Berthelot.}$$

Die Hydrate dieser Metalle sind ungleich löslich in Wasser; das Magnesiahydrat ist unlöslich, das Kalkhydrat sehr schwer löslich, das Strontianhydrat leichter und das Barythydrat am leichtesten löslich. Ganz in derselben Art ändert sich die Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Wasser, denn es ist:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{Mg O}^2 \text{H}^2, \text{Aq}) = 0^\circ \\ (\text{Ca O}^2 \text{H}^2, \text{Aq}) = 3000 \\ (\text{Sr O}^2 \text{H}^2, \text{Aq}) = 9600 \\ (\text{Ba O}^2 \text{H}^2, \text{Aq}) = 10260 \end{array} \right\} \text{Berthelot.}$$

Es wächst auch hier, wie oben, die Wärmetönung mit dem Molekulargewicht; für die Oxyde und die Oxydhydrate dieser Metalle ist demnach die Affinität zum Wasser, so wie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben desto grösser, je höher das Molekulargewicht der Verbindung ist.

Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen dieser Metalle zeigen ein ganz entgegengesetztes Verhalten; bei ihnen ändert sich die Affinität zum Wasser, so wie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers in der Art, dass sie für jede Gruppe um so grösser wird, je kleiner das Molekulargewicht der Verbindung ist. Unter den wasserfreien Chlorverbindungen zeigt sich das Magnesiumchlorid am stärksten, das Bariumchlorid am schwächsten hygroskopisch, und während die drei ersten Glieder dieser Gruppe 6 Mol. Wasser binden können, nimmt das Bariumchlorid, so wie auch das Bromid des Bariums nur 2 Mol. Wasser auf, was schon eine schwächere Affinität zum Wasser andeutet. Die Wärmetönung bei der Aufnahme von Krystallisationswasser wird eben-

## Ueber Magnesium, Calcium, Strontium u. Barium. 117

falls desto kleiner, je grösser das Atomgewicht des Metalls der Verbindung. Ich habe oben gefunden:

|  |  |
|--|--|
| (Mg Cl <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O) = 32970° |  |
| (Ca Cl <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O) = 21750  | (Ca Br <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O) = 25600° |
| (Sr Cl <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O) = 18640  | (Sr Br <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O) = 23310  |
| (Ba Cl <sup>2</sup> , 2 H <sup>2</sup> O) = 7000   | (Ba Br <sup>2</sup> , 2 H <sup>2</sup> O) = 9110.  |

Unmittelbar darf man freilich nicht die Hydratationswärme des Bariumchlorids mit derjenigen der anderen Metalle vergleichen, denn die Verbindungen der letzteren enthalten 4 Mol. Wasser mehr als diejenigen des Bariums, und die latente Wärme des aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeführten Wassers vermehrt demnach die Wärmetönung. Ziehen wir aber für jedes Molekül Wasser 1440° ab wegen der latenten Wärme desselben, so zeigt doch das Bariumhaloid eine um 5880 bis 8450° geringere Hydrationswärme, als das entsprechende Strontiumhaloid.

Die krystallisirten wasserhaltigen Haloidverbindungen verhalten sich gegen Wasser in ähnlicher Art wie die wasserfreien Verbindungen; die Affinität zum Wasser verringert sich mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls. Von den 6 Mol. Wasser enthaltenden Chlorverbindungen zeigt das Magnesiumchlorid die stärkste Affinität zum Wasser, es zerfliesst selbst in ziemlich trockner Luft und verliert kein Wasser in völlig trockner Luft; das krystallisirte Chlorcalcium kann dagegen ohne Aenderung längere Zeit mit halbtrockner Luft in Berührung sein, während es in feuchter Luft zerfliesst und in trockner Luft sehr stark verwittert; das Chlorstrontium ist dagegen luftbeständig und das 2 Mol. Wasser enthaltende Chlorbarium verwittert in der Luft. Dieses Verhalten stimmt auch mit der Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen überein; denn sie ist desto grösser, je kleiner das Atomgewicht des Metalls ist. Ich habe oben gefunden:

|   |   |
|---|---|
| (Mg Cl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O, Aq) = + 2950° |   |
| (Ca Cl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O, Aq) = - 4340  | (Ca Br <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O, Aq) = - 1090° |
| (Sr Cl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O, Aq) = - 7500  | (Sr Br <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O, Aq) = - 7200  |
| Ba Cl <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O, Aq) = - 4930   | (Ba Br <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O, Aq) = - 4130  |

Die Magnesium-, Calcium- und Strontiumverbindungen zeigen unmittelbar das Gesetz, weil sie dieselbe Wassermenge enthalten. Zur Vergleichung der Bariumverbindungen mit jenen muss die latente Wärme des Krystallwassers, nämlich  $1440^\circ$  für jedes Molekül Wasser, hinzugefügt werden, und es wird dann die Lösungswärme für die beiden Gruppen:

|    |          |     |         |
|----|----------|-----|---------|
| Mg | + 11590° | und | —       |
| Ca | + 4300   |     | + 7550° |
| Sr | + 1140   |     | + 1440  |
| Ba | — 2050   |     | — 1250  |

Die Wärmetönung nimmt demnach vom Magnesium zum Barium ab, d. h. sowohl die wasserfreien als die wasserhaltigen Haloidverbindungen zeigen demnach eine geringere Affinität zum Wasser und eine geringere Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben, je grösser das Atomgewicht des Metalls ist.

Wenn man die Wärmetönungen der Chlorverbindungen mit denen der Brom- und Jodverbindungen vergleicht, so beobachtet man auch eine regelmässige Aenderung der Wärmetönung, die dann mit dem Atomgewicht der elektro-negativen Bestandtheile wächst; sie ist am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen desselben Metalls, was deutlich aus der in den Tafeln enthaltenen Lösungswärme und Hydratationswärme dieser Verbindungen hervorgeht; z. B.

$$(\text{Ca Cl}^2, \text{Aq}) = 17410^\circ$$

$$(\text{Ca Br}^2, \text{Aq}) = 24510$$

$$(\text{Ca J}^2, \text{Aq}) = 27690.$$

Es stimmt dieses mit der Beobachtung überein, dass von den Haloidverbindungen dieser Metalle die Chlorverbindung die geringste und die Jodverbindung die grösste Affinität für Wasser zeigt. Während  $\text{Ba Cl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, zerfliesst das  $\text{Ba J}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  schnell in feuchter Luft; ebenso ist das  $\text{Ca Cl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  luftbeständig in halbfeuchter Luft, während die entsprechende Jodverbindung selbst im Trockenkasten zerfliesst, wenn die Luft desselben nicht völlig wasserfrei ist.

Die salpetersauren Salze dieser Metalle verhalten sich gegen Wasser wie die Haloidverbindungen; d. h. die Affinität zum Wasser wird geringer, je grösser das Atomgewicht des Metalls ist. Schon der verschiedene Wassergehalt spricht hierfür; das Magnesiumnitrat krystallisirt mit 6 Mol. Wasser, das Calciumnitrat mit 4, das Strontiumnitrat je nach der Temperatur mit 4 Mol. Wasser<sup>1)</sup> oder wasserfrei, während das Bariumnitrat stets wasserfrei ist. Ferner ist das Magnesiumsalz luftbeständig in ganz trockner Luft, während das Calciumsalz verwittert, und das Strontiumsalz verwittert schon in feuchter Luft. Auch die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Magnesium- zum Bariumsalz ab. Es stimmt dieses nun völlig mit den von mir gemessenen Wärmetönungen überein. Es ist die Wärmetönung bei der Hydratbildung:

$$(\text{Ca N}^2 \text{O}^6, 4 \text{H}^2\text{O}) = 11200^\circ$$

$$(\text{Sr N}^2 \text{O}^6, 4 \text{H}^2\text{O}) = 7670;$$

ferner die Lösungswärme des Hydrats:

|   | Directe<br>Messung. | Nach Abzug der latenten<br>Wärme des Wassers. |
|---|---------------------|---|
| $(\text{Mg N}^2 \text{O}^6, 6 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = -$ | 4220°               | + 4420°                                       |
| $(\text{Ca N}^2 \text{O}^6, 4 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = -$ | 7250                | — 1490  |
| $(\text{Sr N}^2 \text{O}^6, 4 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = -$ | 12290               | — 6530  |

und diejenige der wasserfreien Salze:

$$(\text{Ca N}^2 \text{O}^6, \text{Aq}) = + 3950^\circ$$

$$(\text{Sr N}^2 \text{O}^6, \text{Aq}) = - 4620$$

$$(\text{Ba N}^2 \text{O}^6, \text{Aq}) = - 9400.$$

Es ändert sich demnach die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf die salpetersauren Salze dieser 4 Metalle in der Art, dass je grösser die Atomzahl des Metalls, desto geringer wird die absolute

---

<sup>1)</sup> Zur Darstellung des Salzes,  $\text{Sr N}^2 \text{O}^6, 4 \text{H}^2\text{O}$ , verfährt man am zweckmässigsten folgendermaassen: Das wasserfreie Salz wird mit der zur Hydratbildung nöthigen Wassermenge im Mörser zusammengerieben, und das gebildete Hydrat alsdann mit so viel Wasser bis 30° erwärmt, dass eine concentrirte Lösung entsteht. Die filtrirte Lösung setzt bei langsamer Erkältung das Salz rein und in reichlicher Menge ab.

## 120 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Wärmetönung; d. h. sie erhält einen positiv geringeren oder negativ höheren Zahlenwerth.

Auch die schwefelsauren Salze zeigen dasselbe Verhalten gegen Wasser, wie die Haloidverbindungen und die Nitrate. Mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls wird die Löslichkeit der Sulfate geringer, und ebenfalls der Wassergehalt derselben. Es stimmt dieses auch mit den thermischen Resultaten überein, indem wir oben folgende Werthe für die Lösungswärme gefunden haben:

|   | Directe<br>Messung. | Nach Abzug der latenten<br>Wärme des Wassers. |
|---|---------------------|---|
| (Mg SO <sup>4</sup> . 7 H <sup>2</sup> O, Aq) = | - 3910°             | + 6190°                                       |
| (Ca SO <sup>4</sup> . 2 H <sup>2</sup> O, Aq) = | - 600               | + 2280  |
| (Sr SO <sup>4</sup> , Aq) =                     | 0                   | 0   |
| (Ba SO <sup>4</sup> , Aq) =                     | - 5580              | - 5580  |

Die Wärmetönung hat ebenfalls hier den grössten Werth für Magnesium, den kleinsten für Bariumsulfat, und es ändert sich demnach für alle bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser Metalle die Affinität zum Wasser, und die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf diese Verbindungen in geregelter Art mit dem Atomgewicht des Metalls der Verbindung.

b. Bildungswärme der Haloidverbindungen, der Nitrate, Sulfate und Oxyde des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums.

Die Bildungswärme der bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser 4 Metalle zeigt eine ähnliche regelmässige Abhängigkeit von dem Atomgewicht des Metalls, wie die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben Verbindungen. Zwar herrscht noch eine Unsicherheit bezüglich der Oxydationswärme des Bariums; aber der von mir oben angenommene Werth wird sich schwerlich weit von dem wahren entfernen, denn die Harmonie der aus diesem Werthe abgeleiteten mit den entsprechenden der anderen 3 Metalle bürgt dafür.

Aus den oben in der Tafel I enthaltenen Resultaten meiner Untersuchungen geht deutlich hervor, dass die

Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, ebenso wie diejenige der Sulfate und Nitrate der vier Metalle gleichzeitig mit dem Atomgewicht des Metalls wächst; für gleiches elektronegatives Glied enthaltende Verbindungen ist demnach die Wärmetönung um so grösser, je höher das Molekulargewicht der Verbindung. Für die wasserfreien Chlorverbindungen ändert sich die Bildungswärme von 151010° für Magnesium bis 194250° für Barium, diejenige der wasserfreien Sulfate von 222310° bis 266790°.

Gleichzeitig geht aus der Tafel I hervor, dass die Bildungswärme der Chlorverbindungen grösser als diejenige der Bromverbindungen, diejenige dieser grösser als die der Jodverbindungen ist, ein Phänomen, welches sich überall bei den Haloidverbindungen wiederholt; nur die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods zeigen eine Abweichung, indem für diese das Jod die grösste, das Brom die kleinste Wärmetönung zeigt.

Die Bildungswärme der Haloidverbindungen und diejenige der untersuchten Salze dieser Metalle ändert sich demnach mit dem Molekulargewicht im entgegengesetzten Sinne, wie die Wärmetönung der Reaction des Wassers auf dieselben Verbindungen. Jene wächst mit dem Atomgewicht des Metalls, diese wird desto weniger, je grösser das Atomgewicht des Metalls ist; jene ist am grössten für die Chlor-, am geringsten für die Jodverbindungen, während für diese das umgekehrte Verhalten stattfindet. In jeder Gruppe dieser analogen Verbindungen, die entweder dasselbe elektronegative, oder dasselbe elektropositive Glied enthalten, wird die Affinität zum Wasser desto geringer, je grösser die Bildungswärme der Verbindung ist.

Die Bildungswärme der Oxyde, so wie diejenige der Hydrate, scheint nur wenig von dem Atomgewicht abhängig zu sein. Diejenige des Magnesiumoxyds ist 145860°, diejenige der übrigen drei Oxyde sehr nahe gleich gross und 131000°. Dieser Unterschied verschwindet aber in der Bildungswärme der Hydrate wegen der ungleich



grossen Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers, und wird als Mittelwerth 148000<sup>e</sup>.

Ebenfalls ist die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate unabhängig vom Molekulargewicht und ändert sich nur mit der Natur der Säure.

Ich habe demnach nachgewiesen, dass sowohl die Eigenschaften, als auch die Wärmetönungen der Verbindungen der vier Metalle, Mg, Ca, Sr, Ba, sich regelmässig mit dem Atomgewicht der Metalle ändern, und zwar:

- 1) mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls vermehrt sich:
  - a) die Stabilität der Oxyhydrate und die Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers,
  - b) die Löslichkeit der Hydrate in Wasser und die Lösungswärme derselben,
  - c) die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und der Sulfate;
- 2) mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls vermindert sich dagegen:
  - a) die Affinität der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und Sulfate zum Wasser, wie auch die Quantität des Krystallwassers und die Wärmetönung bei der Aufnahme desselben,
  - b) die Löslichkeit und die Lösungswärme derselben Verbindungen und ihre Zerfliessbarkeit in feuchter Luft;
- 3) vom Atomgewicht des Metalls ist dagegen unabhängig:
  - a) die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate,
  - b) die totale Bildungswärme der Hydrate, d. h. (R, O, H<sup>2</sup>O).

Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen desselben Metalls beobachtet man, dass mit dem wachsenden Atomgewicht des elektronegativen Radikals sich

vermehrt die Affinität zum Wasser und die Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers; ferner die Löslichkeit und die Lösungswärme der krystallisirten, wasserhaltigen Verbindung, so wie auch ihre Zerfliesslichkeit in feuchter Luft; dagegen vermindert sich die Bildungswärme der Haloidverbindungen; sie ist am grössten für das Chlormetall, am kleinsten für das Jodmetall.

Schliesslich noch ein paar Worte bezüglich der absoluten Grösse der Wärmetönungen dieser vier Metalle, welche mit den stärksten Affinitäten begabt sind. Die Wärmetönung der Bildung des Magnesiumoxyds beträgt 145860°, diejenige der Oxyde des Calciums, Strontiums und Bariums 131000°; kein anderes Metall, welches bis jetzt untersucht ist, zeigt einen so hohen Werth.

Die Oxyde bilden Hydrate mit 1 Mol. Wasser und entwickeln dadurch eine Wärmemenge, die am kleinsten für das Magnesium-, am grössten für das Bariumoxyd ist; dadurch wird die totale Bildungswärme dieser Hydrate fast gleich gross. Nach der Tafel I ist nämlich die Wärmetönung bei der Bildung der Hydrate aus 1 Atom Metall, 1 Atom Sauerstoff und 1 Mol. Wasser:

|                           |                           |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| (Mg, O, H <sup>2</sup> O) | (Ca, O, H <sup>2</sup> O) | (Sr, O, H <sup>2</sup> O) | (Ba, O, H <sup>2</sup> O) |
| 148960°                   | 146460°                   | 148180°                   | 148000°                   |

Auch dieser Werth ist höher, als wir ihn bei anderen Metallen gefunden haben; am nächsten kommen nach meinen Untersuchungen:

|  |   |  |                           |
|--|---|--|---------------------------|
| (K <sup>2</sup> , O, H <sup>2</sup> O) | (Na <sup>2</sup> , O, H <sup>2</sup> O) | 1/3 (Al <sup>3</sup> , O <sup>3</sup> , 3H <sup>2</sup> O) | (Mn, O, H <sup>2</sup> O) |
| 139640°                                | 135700°                                 | 129600°  | 94770°                    |

Auch unter den Metalloiden kennen wir keinen Körper, welcher bei seiner Vereinigung mit 1 Atom Sauerstoff eine so hohe Wärmetönung zeigt. Für Bor und Silicium haben Troost und Hautefeuille etwa 108000° angegeben, und für Phosphor habe ich 83440° für die

124 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen.

krystallisirte phosphorige Säure gefunden. Von allen untersuchten Körpern zeigen demnach die vier Metalle Mg, Ca, Sr und Ba die grösste Affinität für Sauerstoff.

Anders ist aber das Verhalten dieser Metalle gegen Chlor, Brom und Jod. Schon oben haben wir gesehen, dass die Affinität vom Magnesium zum Barium wächst; sie beträgt nach der Tafel I für die Chlorverbindungen:

|                        |                        |                        |                        |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| (Mg, Cl <sup>2</sup> ) | (Ca, Cl <sup>2</sup> ) | (Sr, Cl <sup>2</sup> ) | (Ba, Cl <sup>2</sup> ) |
| 151010°                | 170230°                | 184550°                | 194250°                |

Am nächsten stellen sich in dieser Beziehung die Alkalimetalle und das Mangan; nämlich für 1 Mol. Chlor

|                                     |                                      |                        |                        |
|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
| (K <sup>2</sup> , Cl <sup>2</sup> ) | (Na <sup>2</sup> , Cl <sup>2</sup> ) | (Li, Cl <sup>2</sup> ) | (Mn, Cl <sup>2</sup> ) |
| 211220°                             | 195380°                              | 187620°                | 111990°                |

während das Aluminium nur 107300° giebt. Die Wärmetönung bei der Bildung der Chlorverbindungen der Alkalimetalle überschreitet demnach, besonders beim Magnesium, diejenige der alkalischen Erdmetalle, und darin ist die Ursache zu suchen, dass das Chlormagnesium leicht von Kalium und Natrium zersetzt wird; wahrscheinlich liesse sich auch das Calcium in ähnlicher Art aus der Chlorverbindung darstellen, wenn nicht praktische Schwierigkeiten sich entgegenstellten. Dagegen zeigen die oben mitgetheilten Zahlen, dass eine Darstellung dieser Metalle aus den Oxyden mittelst Kalium oder Natrium wegen der hohen Oxydationswärme ersterer Metalle höchst unwahrscheinlich ist.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,  
Juni 1877.

## Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäure- äther auf Natriumcyamid;

von

Dr. Paul Bässler.

Unter den bisher bekannt gewordenen, synthetisch dargestellten Abkömmlingen des Cyanamids befinden sich keine, welche den sogenannten Amidosäuren, z. B. dem Glycocoll, an die Seite zu setzen wären. Die nähere Kenntniss solcher Verbindungen ist aber aus dem Grunde schon wünschenswerth, weil gewisse, verhältnissmässig gut gekannte Körper als Cyamidoderivate aufgefasst werden können und auch zum Theil aufgefasst worden sind. Ich erinnere hier an das Hydantoïn, welches als Cyamidoessig-

säure:  $C \left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ N \left\{ \begin{array}{c} CN \\ H \end{array} \right\} \end{array} \right\} COOH$  betrachtet werden kann, oder

als Glycolylharnstoff:  $(C_2H_2O)''H_2CN_2O$ , und als Typus gelten mag. Die Frage, welcher dieser beiden Formeln der Vorzug einzuräumen sei, suchte vor längerer Zeit Drechsel<sup>1)</sup> auf synthetischem Wege zu lösen, indem er durch Einwirkung von Monochloressigäther auf Natriumcyamid Cyamidoessigäther und hieraus die Säure selbst darzustellen suchte. Die Reaction verlief aber in so fern nicht ganz in der erwarteten Weise, als die primär gebildete Cyamidoessigsäure sofort zu Melidoessigsäure umgewandelt wurde, — wie Drechsel vermuthet, durch Addition von Cyanamid zu Cyamidoessigsäure in statu nascendi. Es lag nun die Frage nahe, ob Chlorkohlensäureäther gegen Natriumcyamid sich ähnlich verhalten werde, ob hier auch eine Melidokohlensäure entstehen werde oder einfach Cyamidokohlensäure.

Einige vorläufige Versuche in dieser Richtung sind bereits von Seydel angestellt worden, welcher die erhal-

1) Dies. Journ. [2] 11, 332.

tenen Resultate in seiner Inauguraldissertation<sup>1)</sup> anhangsweise mitgetheilt hat.

Da dieselben aber doch nur sehr unvollständig waren, und Seydel sich verhindert sah, die Arbeit zum Abschluss zu bringen, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Drechsel die Untersuchung von Neuem aufgenommen, und will in Nachstehendem die gewonnenen Resultate mittheilen.

Seydel hat im Wesentlichen Folgendes gefunden: Natriumcyamid und Chlorkohlensäureäther wirken äusserst heftig auf einander ein; unter geeigneten Umständen erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche Seydel als Cyamidokohlensäureäther betrachtet. Sie ist nicht flüchtig, verhält sich beim Erhitzen wie Cyanamid und giebt mit Wasser unter gewissen, nicht näher gekannten Bedingungen Allophansäureäther. Sie ist nicht analysirt worden. Ich werde in Folgendem zeigen, dass diese Beobachtungen im Allgemeinen zwar richtig sind, dass aber das oben erwähnte, syrupöse Liquidum kein reiner Cyamidokohlensäureäther, sondern ein Gemenge von wenigstens drei verschiedenen Verbindungen ist, von denen eine allerdings den genannten Aether bildet.

Bringt man Chlorkohlensäureäther mit trockenem Natriumcyamid zusammen, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung eine so heftige Reaction, dass eine theilweise Zersetzung der schon gebildeten Produkte stattfindet. Ich habe daher bei allen meinen Versuchen den Chlorkohlensäureäther auf in Aether suspendirtes Natriumcyamid einwirken lassen und folgendes Verfahren dabei als das passendste und bequemste befunden.

150 Gramm vollkommen trocknes Natriumcyamid werden in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler luftdicht verbunden ist, mit etwa 500 Gramm wasserfreiem Aether übergossen, darauf mittelst eines Scheidetrichters 254 Gramm Chlorkohlensäureäther in kleinen Antheilen hinzugebracht. Nach kurzer Zeit er-

---

<sup>1)</sup> Dresden bei W. Brummer 1874, S. 22–26.

wärmt sich das Gemisch und geräth in heftiges Sieden, weshalb man gut thut, den Kolben mit Eiswasser zu kühlen. Ist auf diese Weise allmählich sämtlicher Chlorkohlensäureäther eingebracht, so digerirt man auf dem Wasserbade so lange, als noch ein Geruch von Chlorkohlensäureäther wahrzunehmen ist. Hierzu ist eine Digestion von 8—12 Tagen erforderlich; es konnte während derselben eine schwache Kohlensäureentwicklung nachgewiesen werden, die wohl ihren Grund in einer partiellen Zersetzung des Chlorkohlensäureäthers haben mag. Es ist noch zu bemerken, dass Zutritt von Feuchtigkeit in den Apparat sorgfältig vermieden werden muss, am besten durch ein das obere Ende des Kühlrohres schliessendes Chlorcalciumröhrchen. Nach vollständig vollendeter Einwirkung wird der Inhalt des Kolbens, der sich während der Digestion breiartig verdickt, filtrirt. Diese Operation bietet, wenn grössere Mengen von Material in Arbeit genommen sind, recht grosse Schwierigkeiten dar, da es nur schwer möglich ist, die auf dem Filter bleibende weisse Masse, die kleisterartig rasch zusammenbäckt, vollständig mit Aether zu erschöpfen. Sehr schnell jedoch habe ich diese lästige Arbeit mit Hülfe eines Aetherextractionsapparates vollenden können.

Das gewonnene Filtrat besitzt schwach gelbliche Färbung und hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers eine eben so gefärbte Flüssigkeit von der Consistenz eines Syrups, die leicht im Vacuum über Schwefelsäure von den letzten anhängenden Spuren Aether befreit werden kann.

Das erhaltene Produkt bildet, wie schon gesagt, einen gelblich gefärbten, sauer reagirenden Syrup von schwachem, ätherartigem Geruch, welcher sich nicht destilliren lässt. Erhitzt man eine Probe davon in einem Probirröhrchen, so bleibt die Flüssigkeit klar bis gegen  $140^{\circ}$ , dann aber trübt sie sich, ein braungelber, amorpher Körper wird abgeschieden und bei etwa  $145^{\circ}$  erfolgt unter starker Wärmeentwicklung eine äusserst heftige Reaction, wobei die ganze Flüssigkeit unter Ausgabe stark sauer reagirender Dämpfe, denen wenig Kohlensäure beigemischt ist, in einen gelblich

weissen, festen Körper übergeht, welcher theilweise herausgeschleudert wird, theilweise die inneren Röhrenwände überzieht. Eine Analyse der erhaltenen dickköligigen Flüssigkeit gab folgendes Resultat:

1) 0,21650 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten 36,4 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barometer, entsprechend 0,045739 Grm. N = 21,13 % N.

2) 0,27750 Grm. Substanz auf eben diese Weise verbrannt lieferten 47,0 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barometer, entsprechend 0,05906 Grm. N = 21,28 % N.

Diese beiden Analysen stimmen gut überein, beweisen aber auch, dass keine reine Substanz vorlag, denn der Cyamidokohlensäureäther verlangt 24,56 % N.

Es nahm mich dieses um so weniger Wunder, als ich bald darauf die Beobachtung machte, dass aus der ursprünglichen ätherischen Lösung bedeutende Mengen von Cyanamid resp. Dicyandiamid sich abscheiden liessen. Versetzt man nämlich die concentrirte ätherische Lösung von solchem rohen Cyamidokohlensäureäther mit der zwei- bis dreifachen Menge Chloroform, so tritt bald eine Trübung der Mischung ein, und nach kurzer Zeit scheiden sich deutliche Kryställchen aus, deren Menge noch zunimmt, wenn man das Gefäss in einer Kältemischung längere Zeit stehen lässt. Die krystallinische Abscheidung wurde abfiltrirt, wiederholt mit Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ein vorher schon vorgenommener Versuch liess vermuthen, dass die vorliegende Substanz Dicyandiamid sein möchte. Wird nämlich die wässrige Lösung dieses Körpers mit etwas Salzsäure versetzt, auf einem Uhrglase eingedampft, der trockne Rückstand mit Wasser aufgenommen und ein Tropfen Kupferacetatlösung, darauf Natronlauge im Ueberschuss hinzugesetzt, so entsteht ein schön rosenrother Niederschlag. In der That rechtfertigte eine Stickstoffbestimmung diese Vermuthung vollständig.

0,12200 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten 65,1 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Bar., entsprechend 0,081803 Grm. N = 67,05 % N.

## von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 129

|   | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| N | 66,67      | 67,05     |

Die vom Dicyandiamid abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Destillation vom Chloroform und Aether grösstentheils befreit. Ammoniakalische Silberlösung erzeugte in der alkoholischen Lösung des Rückstandes einen starken, gelben Niederschlag von Silbercyamid, dessen Menge so bedeutend war, dass ich aus etwa 7 Gramm rohem Cyamidokohlensäureäther genügend viel Silbercyamid erhielt, um aus diesem reines Cyanamid und aus letzterem wieder seine Natriumverbindung darstellen zu können. Eine Analyse des Natriumcyamids ergab:

0,45100 Grm. Substanz wurden in einem langhalsigen Kolben in Wasser unter Zusatz von etwas reiner destillirter Schwefelsäure gelöst, darauf Untersalpetersäuredampf auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet, so lange solcher beim Umschwenken des Kolbens noch unter Aufschäumen absorbirt wurde. Der Kolbeninhalt wurde nun einige Zeit zum Sieden erhitzt, eingedampft und das rückständige schwefelsaure Natron nach dem Glühen gewogen.

Erhalten wurden:

0,49730 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,161096 \text{ Na} = 35,72\% \text{ Na}$ .

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Na | 35,94      | 35,72     |

Nach Ermittlung dieser Thatsachen drängte sich die Frage auf: welchem Umstande ist die Entstehung des Cyanamids resp. Dicyandiamids zuzuschreiben? Ich sollte nicht lange auf Aufschluss warten.

Es herrschte, während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, eine aussergewöhnlich starke Kälte. In Folge davon machte ich die Beobachtung, dass der rohe Cyamidokohlensäureäther, welcher zufällig einige Tage in einem ungeheizten Raume gestanden hatte, zu einem festen Krystallkuchen erstarrt war, der, in ein warmes Zimmer gebracht, rasch wieder zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit schmolz. Ich brachte daher letztere mit sehr wenig Aether verdünnt in einem dünnwandigen Probirröhrchen in eine Kältemischung aus gleichen Theilen Kochsalz und Schnee, und erkältete sie unter fortwährendem Umrühren mit



einem Glasstabe auf etwa  $-15^{\circ}$ . Der resultirende Krystallbrei wurde rasch zwischen stark erkaltetem Filtrirpapier abgepresst, wieder in möglichst wenig Aether gelöst, die ätherische Lösung nochmals erkaltet und zur Krystallisation gebracht, und diese Operation etwa drei bis vier Mal wiederholt. Auf diese Weise wurde eine völlig cyanamidfreie, weisse, lockere Krystallmasse erhalten, die über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die zu nachstehend angeführten Analysen verwendete Substanz stammte von drei verschiedenen Darstellungen. Während die zu den unter I und II angeführten Analysen verwendete Substanz ein wiederholt aus Aether umkrystallisiertes Produkt darstellte, war bei III ein anderer Reinigungsweg eingeschlagen, der später S. 133 näher erörtert werden soll.

I. 0,16220 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

0,08100  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,008999 H = 5,55 % H.

0,26820  $\text{CO}_2$ , „ 0,073138 C = 45,09 „ C.

0,16400 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten 20,2 Cc. N-Gas trocken bei  $0^{\circ}$  und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,02538 Grm. N = 15,48 % N.

II. 0,40610 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

0,20270  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,022520 H = 5,55 % H.

0,67230  $\text{CO}_2$ , „ 0,183337 C = 45,15 „ C.

0,37340 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten 45,2 Cc. N-Gas trocken bei  $0^{\circ}$  und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,056797 Grm. N = 15,21 % N.

III. 0,32800 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

0,16940  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,01882 H = 5,74 % H.

0,54740  $\text{CO}_2$ , „ 0,14928 C = 45,51 „ C.

0,26940 Grm. Substanz auf eben diese Weise verbrannt lieferten:

0,13790  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,015320 H = 5,69 % H.

0,44450  $\text{CO}_2$ , „ 0,121215 C = 44,99 „ C.

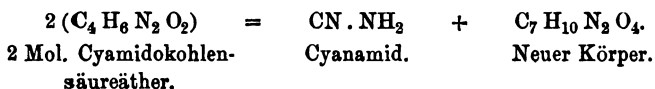
0,31500 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten 38,5 Cc. N-Gas trocken bei  $0^{\circ}$  und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,048378 Grm. N = 15,36 % N.

Diese Zahlen führen zu der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ .

von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 131

|                      | Berechnet. | I.    | II.   | III.  | III.  |
|----------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| C <sub>7</sub> = 84  | 45,15      | 45,09 | 45,15 | 45,51 | 44,99 |
| H <sub>10</sub> = 10 | 5,40       | 5,55  | 5,55  | 5,74  | 5,69  |
| N <sub>2</sub> = 28  | 15,05      | 15,48 | 15,21 | 15,36 | —     |
| O <sub>4</sub> = 64  | 34,40      | —     | —     | —     | —     |
| 186                  | 100,00     |       |       |       |       |

Erinnert man sich nun an die bedeutenden Mengen von Cyanamid, resp. Dicyandiamid in der Flüssigkeit, aus welcher sich der in Frage stehende Körper ausschied, so möchte man leicht zu dem Schlusse kommen, dass sich derselbe aus dem Cyamidokohlensäureäther in der Weise gebildet habe, wie es nachstehende Gleichung veranschaulicht:



So viel Wahrscheinlichkeit die für die Bildung des neuen Körpers aufgestellte Gleichung auf den ersten Blick nun auch haben mag, so haben spätere Versuche sie doch als verwerflich erscheinen lassen, wie ich am Ende dieser Abhandlung näher erörtern werde.

Bevor ich zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung übergehe, möge es mir gestattet sein, noch einmal auf den rohen Cyamidokohlensäureäther zurückzukommen, namentlich aber auch dem bei der Digestion von Chlorkohlensäureäther und Natriumcyamid hinterbleibenden, weissen Rückstande einige Worte zu schenken.

Nachdem ich zu wissen glaubte, wie die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Natriumcyamid verlief, und welcher Art die Zersetzungsprodukte wären, die aus dem gebildeten Cyamidokohlensäureäther entstehen, wurde auf's Neue die Hoffnung in mir rege, dass es mir doch noch gelingen möchte, den letztgenannten Aether von seinen Beimengungen zu trennen und rein darzustellen. Ich machte deshalb mit rohem Cyamidokohlensäureäther verschiedene Versuche, die aber alle nicht ganz befriedigend ausfielen und daher nur kurze Erwähnung hier finden

mögen. Wenn man rohen Cyamidokohlensäureäther stark erkaltet, so krystallisirt, wie oben angeführt wurde, der neue Körper aus. Diesen letzteren habe ich am schnellsten und vollständigsten mit Hülfe der Bunsen'schen Filtrirvorrichtung von der Mutterlauge trennen können. Die von den Krystallen abgesogene Mutterlauge enthält nun noch die dem gebildeten neuen Körper entsprechende Menge Cyanamid, resp. das aus letzterem im Verlaufe der Digestion durch allmähliche Polymerisation entstandene Dicyandiamid. Die grösste Menge Dicyandiamid kann, wie S. 6 angegeben wurde, dadurch entfernt werden, dass man den rohen Cyamidokohlensäureäther in möglichst viel Chloroform löst und die Lösung stark erkaltet, wodurch Dicyandiamid neben etwas Cyanamid krystallinisch abgeschieden wird. Eine vollständige Trennung gelingt aber auch so nicht. Als viel verwendbarer erwies sich folgendes Verfahren, das sich auf die Löslichkeit des Cyamidokohlensäureäthers in Wasser gründet. Roher Cyamidokohlensäureäther, welcher von dem neuen Körper möglichst befreit ist, wird mit etwa der zehnfachen Menge Wasser anhaltend geschüttelt, darauf durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtrirt und das Filtrat mit krystallisiertem Chlorcalcium übersättigt. Der vom Wasser aufgenommene Cyamidokohlensäureäther wird hierdurch als oben aufschwimmendes Oel abgeschieden, während Cyanamid und Dicyandiamid in der wässrigen Lösung bleiben. Ein auf solche Weise gereinigter und über Chlorcalcium getrockneter Aether lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

0,25730 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

0,13800 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,01533 H = 5,96 % H.  
0,41000 CO<sub>2</sub>, „ 0,11181 C = 43,45 „ C.

|                     | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------------|------------|-----------|
| C <sub>4</sub> = 48 | 42,11      | 43,45     |
| H <sub>8</sub> = 6  | 5,26       | 5,96      |
| N <sub>2</sub> = 28 | 24,56      | —         |
| O <sub>2</sub> = 32 | 28,07      | —         |
| 114                 | 100,00     |           |

Diese Werthe kommen also den berechneten nur nahe. Der Grund, weshalb meine Bemühungen, ein reines Produkt zu erhalten, von keinem Erfolge gekrönt wurden, lag hauptsächlich wohl an der ausserordentlich grossen Zersetzbarkeit des Cyamidokohlensäureäthers. Diese allmähliche Zersetzung tritt schon kurz nach der Darstellung des Aethers ein und macht sich bemerkbar durch die Ausscheidung von Produkten, die bald amorph, bald wieder deutlich krystallinisch sind. Eine solche, obwohl schwache Zersetzung hatte ich auch an der Probe beobachtet, von welcher oben eine Analyse mitgetheilt wurde. Da ich aber bis zum Schlusse meiner Untersuchungen die Vermuthung hegte, es handle sich nur um eine einfache Polymerisation des Cyamidokohlensäureäthers, so begnügte ich mich, den noch unveränderten Aether durch Filtration von diesen Ausscheidungen zu trennen und sofort in Glaskügelchen einzuschmelzen und zu analysiren.

Ich werde in der Folge zu einer Verbindung gelangen, aus welcher es mir gelungen ist, mit Leichtigkeit reinen Cyamidokohlensäureäther darzustellen. Ich werde dann noch einmal auf diese Abscheidungen, die auch der reine Aether reichlich bildet, zurückkommen; hier will ich nur bemerken, dass sich die Vermuthung, man habe es mit Polymerisationsprodukten des Cyamidokohlensäureäthers zu thun, nicht bestätigt hat.

Der weisse Rückstand, welcher als in Aether unlösliche Masse bei der Digestion von Chlorkohlensäureäther mit Natriumcyamid erhalten wird, besteht zum grossen Theil aus Chlornatrium, ausserdem enthält er aber noch eine durch absoluten Alkohol ausziehbare Substanz, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Bei der Analyse erwies sich dieser Körper als Dicyandiamid, welches im Laufe der Digestion, durch Polymerisation des Cyanamids entstanden, sich abgeschieden hatte. Endlich ist das Dicyandiamid von einem schleimigen, gallertartigen Körper begleitet, den ich nicht näher untersucht habe.

### Cyamidodikohlensäureäther.

Mit diesem Namen bezeichne ich die schon erwähnte neue Verbindung, welche aus rohem Cyamidokohlensäureäther beim Erkalten desselben auskrystallisirt. In reinem Zustande kann man sie leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes aus wasserfreiem Aether erhalten. Sie bildet alsdann prachtvolle, seidenglänzende Prismen, welche oft die Länge mehrerer Centimeter erreichen. Der Cyamidodikohlensäureäther ist überhaupt durch ein grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Giesst man einige Tropfen seiner ätherischen Lösung in ein leeres Glas und schüttelt um, so dass der Aether rasch verdampft, so sind in ganz kurzer Zeit die Wände des Gefässes mit den schönsten Krystallbildungen überkleidet, und zwar beobachtet man meistens in diesem Falle büschel- und sternförmige Gruppen. Am schönsten krystallisirt die Verbindung aus Chloroform.

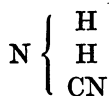
Der Schmelzpunkt des Cyamidodikohlensäureäthers liegt bei  $32,8^{\circ}$ . Den Erstarrungspunkt habe ich nicht bestimmt, doch liegt derselbe bedeutend unter dem Schmelzpunkt. Grössere Mengen des geschmolzenen Aethers können oft stundenlang bei mittlerer Temperatur stehen, ohne zu erstarren. Berührt man jedoch die Flüssigkeit mit einem sehr spitzen Gegenstande, am besten mit einem Krystalle von Cyamidodikohlensäureäther selbst, so beginnt sofort der geschmolzene Aether vom Berührungspunkte aus rasch krystallinisch zu erstarren.

Ueber seine Löslichkeitsverhältnisse kann ich Folgendes mittheilen. Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol nehmen den Cyamidodikohlensäureäther leicht und in grosser Menge auf, weniger leicht Schwefelkohlenstoff. In concentrirter Schwefelsäure ist er auch ziemlich löslich, Wasser scheidet ölige Tropfen aus dieser Lösung wieder ab. In Wasser ist er vollständig unlöslich. Schüttelt man ihn in geschmolzenem Zustande mit Wasser von etwa  $50^{\circ}$ , so tritt eine langsame Zersetzung ein unter Entwicklung

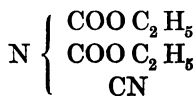
von Kohlensäure. Diese Zersetzung ist um so lebhafter, je höher die Temperatur des Wassers ist, womit der Aether geschüttelt wird. Wasser von 35° wirkt sehr wenig zersetzend ein.

Ich habe mich, um den Cyamidodikohlensäureäther schnell frei von Cyanamid, Dicyandiamid und Cyamidokohlensäureäther zu erhalten, stets des Verfahrens bedient, dass ich den unreinen Aether mehrmals mit Wasser von 35°—40° tüchtig durchschüttelte. Nachdem sich der specifisch schwerere Aether abgesetzt und von der wässrigen Schicht scharf gesondert hatte, wurde das Wasser entfernt, durch eben so viel neues ersetzt, und diese Operation etwa fünf bis sechs Mal wiederholt, nämlich so lange, als noch die Waschwässer mit ammoniakalischer Silberlösung eine gelbe Trübung von Silbercyamid gaben. Darauf ward der geschmolzene Aether durch Schütteln mit eiskaltem Wasser zum Erstarren gebracht und die bröckliche krystallinische Masse im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus reinem Aether erhält man dann sofort ein ganz reines Präparat. Noch will ich bemerken, dass die ätherische Lösung des Cyamidodikohlensäureäthers durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas nicht gefällt wird.

Den Namen „Cyamidodikohlensäureäther“ habe ich für die beschriebene Verbindung deshalb gewählt, weil ich sie betrachte als Cyanamid, dessen beide Wasserstoffatome durch die Gruppe (COO C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>) substituirt sind:



Cyanamid.

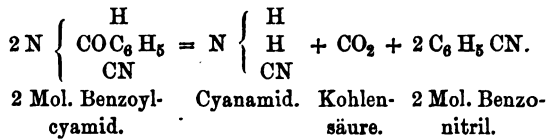


Cyamidodikohlensäureäther.

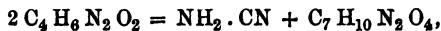
Die Beweise für diese Ansicht ergeben sich aus seinem ganzen Verhalten, welches ich, in so weit ich es bisher habe erforschen können, in Folgendem mittheilen werde.

### Verhalten des Cyamidodikohlensäureäthers beim Erhitzen.

Aus Gerlich's<sup>1)</sup> Untersuchungen über Benzoylcyamid wissen wir, dass dieser Körper leicht unter Kohlensäureentwicklung in Cyanamid und Benzonitril zerfällt nach der Gleichung:



Vergleichen wir diese Reaction mit derjenigen, durch welche sich nach der oben (S. 131) geäußerten Vermuthung der Cyamidodikohlensäureäther aus Cyamidokohlensäureäther gebildet haben könnte, so finden wir, dass die Glieder  $\text{CO}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  in obiger Gleichung dem Cyamidodikohlensäureäther in der auf S. 131 stehenden entsprechen:



und es war daher die Erwartung nicht ganz ungerechtfertigt, dass der Cyamidodikohlensäureäther in höherer Temperatur eine ähnliche Spaltung erleiden könne und zwar in Kohlensäure und in Cyansäureäther. Um für die Richtigkeit dieser Vermuthung experimentelle Beweise zu führen, bin ich folgender Maassen verfahren. Eine kleine tubulirte Retorte, deren Hals mit einem Kühlapparat, dieser wieder mit einer Vorlage luftdicht verbunden war, wurde mit Substanz zu etwa ein Drittel angefüllt. Durch den Tubus der Retorte wurde ein Quecksilberthermometer eingesenkt und mit der Erhitzung begonnen. Die geschmolzene, wasserklare Verbindung färbte sich bei etwa  $100^\circ$  gelb, dann rasch dunkelbraun und liess Ströme von Kohlensäure entweichen, welche leicht daran erkannt wurde, dass man den Gasstrom durch ein mit Barytwasser gefülltes Kölbchen, in welchem sofort ein starker Niederschlag von kohlensaurem Baryt entstand,

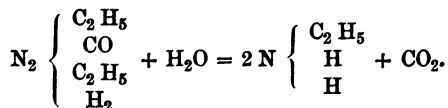
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 13, 270.

streichen liess. Die Kohlensäureentwicklung wurde oft so lebhaft, dass die geschmolzene Masse unter starkem Schäumen überzustiegen drohte. Nachdem die Temperatur langsam bis gegen  $150^{\circ}$  gestiegen war, ging eine farblose, ätherartige Flüssigkeit über, die an ihrem charakteristischen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch sofort als Cyansäureäther erkannt wurde. Die geschmolzene Substanz war nun mittlerweile schwarzbraun, dickflüssig und zähe geworden und liess bei etwa  $220^{\circ}$  eine gelbbraune, ölige Flüssigkeit überdestilliren, welcher oberhalb  $350^{\circ}$  ein zähes, grünlich gelbes Oel folgte, das grösstentheils im Retortenhals und Kühlrohr hängen blieb und dort nach dem Erkalten des Apparates theilweise krystallinisch erstarrte. Den Rückstand in der Retorte bildete eine blättrige, feste, glänzend schwarze Kohle, die an Gewicht etwa ein Drittel der angewandten Substanz ausmachen mochte. Die einzelnen Produkte der trocknen Destillation waren, je nachdem sie sich von einander unterschieden, besonders aufgefangen worden. Auch bei wiederholt vorgenommener Fractionirung konnte kein Produkt von constantem Siedepunkte erhalten werden. Das bei der fractionirten Destillation unterhalb  $150^{\circ}$  Uebergegangene enthielt, dem Geruche nach zu urtheilen, den meisten Cyansäureäther. Es wurde noch einmal der Destillation unterworfen, wobei zu Ende derselben jenes zähe, grünlichgelbe Oel überging. Das Destillat, welches unterhalb  $120^{\circ}$  aufgefangen war, enthielt hauptsächlich Cyansäureäther neben einer braungelben, öligen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser war und mit diesem sich nicht mischte. Zum Nachweis des Cyansäureäthers wurde dieses Destillat unter öfterem Umschütteln mit Wasser so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Cyansäureäther vollständig verschwunden war. Es trat hierbei eine deutlich nachweisbare Kohlensäureentwicklung ein, während bis auf eine geringe Menge eines gelben öligen Liquidums Alles in Wasser sich nach und nach löste. Hierauf wurde die erhaltene wässrige Lösung durch ein mit Wasser angeässtes Filter gegossen, wobei das gelbbraune Oel auf dem Filter blieb. Das klare



Filtrat wurde nun auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest verdunstet und in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, wo sich nach kurzer Zeit schöne Krystalle von Diäthylharnstoff bildeten, die durch Umkrystallisiren aus Aether vollkommen farblos erhalten wurden. Eine Schmelzpunktbestimmung lieferte die Zahl 109°, stimmte somit mit der von Wurtz<sup>1)</sup> angegebenen überein.

Ferner wurde eine kleine Menge des erhaltenen Diäthylharnstoffes mit einer concentrirten Chlorbariumlösung, der ein gleiches Volumen an starkem kohlenensäurefreiem Ammoniak zugesetzt war, in ein Rohr eingeschlossen und einige Stunden auf 170° erhitzt. Es hatte sich hierdurch ein starker weisser Niederschlag gebildet, der leicht als kohlenaurer Baryt erkannt wurde. Die hierbei stattgefundene Zersetzung versinnlicht folgende Gleichung:



Diäthylharnstoff.

2 Mol. Aethyl-  
amin. Kohlen-  
säure.

Um endlich einen quantitativen Beweis für die Bildung des Diäthylharnstoffes aus Cyansäureäther zu geben, wurde der Rest des erhaltenen Diäthylharnstoffes durch Kochen mit concentrirter Kalilauge zerlegt und das hierbei entstandene Aethylamingas in verdünnte Salzsäure geleitet. Die Lösung des salzsauren Aethylamins wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen und, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, bis auf einen kleinen Rest vorsichtig verdunstet, darauf ätherhaltiger Alkohol hinzugefügt und einige Zeit stehen gelassen. Nun wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol gut ausgewaschen, abgepresst und in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst. Alkohol fällte aus dieser Lösung das Platinsalz als zarten, fein-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 82, 414. — Gmelin, Handb. d. Chem. Suppl. 1, 380.

pulverigen Niederschlag wieder aus, welcher über Schwefelsäure getrocknet wurde. Eine Platinbestimmung ergab:

0,28250 Grm. Substanz lieferten 0,11165 Pt.

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Pt | 39,35      | 39,52     |

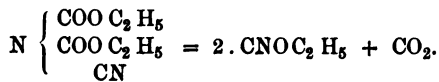
Bei den übrigen Produkten der trocknen Destillation des Cyamidodikohlensäureäthers habe ich der geringen Menge halber, die ich, auch bei Aufopferung von verhältnissmässig viel Muttersubstanz, von ihnen erhielt, von einer eingehenden Untersuchung Abstand nehmen müssen und beschränke mich darauf, hier nur einige kleine Versuche anzugeben.

Wie oben erwähnt, erhält man beim Erhitzen des Cyamidodikohlensäureäthers hauptsächlich neben Kohlensäure und Cyansäureäther noch drei Produkte, einen leichter flüchtigen, öligen Körper, der sich nach dem Versuche in der Vorlage mit Cyansäureäther angesammelt findet, ferner ein hoch siedendes, zähes, grünlichgelbes Oel, endlich ein krystallinisches Produkt, das dem Retortenhals und dem Kühlrohr des Apparates anhaftet.

Die beiden erwähnten öligen Liquida lassen sich leicht durch verdünnte Salzsäure von einander trennen, in welcher nur das hoch siedende Produkt sich löst. Dieses letztere zeigt entschieden basische Eigenschaften. Es reagirt schwach alkalisch, löst sich leicht in concentrirter Salzsäure unter schwachem Erwärmen, bildet mit dieser Nebel und besitzt, frisch dargestellt, ausgezeichnete Fluorescenz, die sich aber bald verliert. Aus der salzsauren Lösung habe ich durch vorsichtiges Abdunstenlassen nichts Krystallinisches erhalten können. Es hinterbleibt hierbei ein dunkelbrauner Syrup, dessen wässrige Lösung mit Platinchlorid einen gelblichweissen Niederschlag giebt, der beim Schütteln rasch zu einem rothbraunen Harze zusammenbäckt. Dieser Niederschlag ist in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade wird ein schwarzer Niederschlag, vermuthlich metallisches Platin, abgeschieden.

Von jenem krystallinischen Produkte, welches sich im Retortenhals und im Kühlrohre des Apparates vorfand, habe ich leider auch nicht genug erhalten können, um eine Analyse auszuführen. Zur Reinigung wurden die wenigen Krystalle mit salzsäurehaltigem Wasser abgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Den Schmelzpunkt fand ich bei 87°. Kocht man eine kleine Probe mit Barytwasser, so findet eine Ausscheidung von kohlen saurem Baryt statt. Das ganze Verhalten dieses Körpers, sein Schmelzpunkt und sein hoher Siedepunkt (er destillirte zu Ende des Versuches, also über 250° über), lassen es ausser allem Zweifel erscheinen, dass hier Cyanursäureäther<sup>1)</sup> vorlag, zumal derselbe stets neben Cyansäureäther aufzutreten pflegt.

Von den Zersetzungen also, die der Cyamidodikohlensäureäther beim Erhitzen erfährt, kann ich zur Zeit auf Grund oben angeführter Versuche mit Sicherheit nur eine angeben, nämlich die in Kohlensäure und Cyansäureäther, welche in folgender Gleichung einen Ausdruck findet:



Cyamidodikohlensäureäther.      2 Mol. Cyan- Kohlensäureäther.

Als sehr wahrscheinlich betrachte ich es, dass eine glattere Zersetzung im Sinne dieser Gleichung durch passende Abänderung des Versuches, wenn man z. B. geschmolzenen Cyamidodikohlensäureäther auf stark erhitzte Bimsteinstückchen tropfen liesse, erreicht werden würde. Auch hier ist wieder Mangel an Zeit und an hinreichendem Material ein Hinderniss für mich geworden, meine Versuche nach dieser Richtung hin auszu dehnen.

1) Der Cyanursäureäther schmilzt bei 85°.

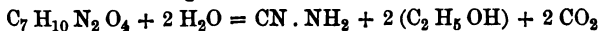
### Verhalten des Cyamidodikohlensäureäthers gegen Wasser.

Durch Wasser erfährt der Cyamidodikohlensäureäther völlige Zersetzung. Behufs Feststellung der hierbei auftretenden Produkte machte ich folgenden Versuch. Eine abgewogene Menge Cyamidodikohlensäureäther wurde in einem Kolben mit etwas Wasser übergossen. Durch den den Kolben schliessenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen ging einmal ein Gasleitungsrohr, welches mit dem unteren Ende eines Kühlers in Verbindung stand, ferner eine oben zu einer Capillare ausgezogene, zugeschmolzene Glasröhre, die bis auf den Kolben des Bodens reichte, also in die Flüssigkeit eintauchte. Das obere Ende des Kühlrohres wurde durch ein Chlorcalciumrohr geschlossen, letzteres verband ich mit einem gewogenen Kaliapparat, diesen wieder mit einer Natronkalk enthaltenden U-Röhre. Nachdem ich mich vom luftdichten Schluss sämtlicher Verbindungen überzeugt hatte, wurde mit der Erhitzung des Kolbens begonnen und dieselbe so geregelt, dass das Wasser während des Versuches beständig in gelindem Sieden verblieb.

Anfangs ist nur eine schwache Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen, dieselbe nimmt aber gegen das Ende des Versuches so zu, dass man sich vor einem Zurücksteigen der Kalilauge sehr zu hüten hat. Binnen einer Stunde ist bei Anwendung mehrerer Gramme Substanz die Zersetzung eine vollständige. Man bricht alsdann die Capillare ab und saugt mittelst eines Aspirators einen mässigen Luftstrom genügend lange durch den Apparat.

3,35600 Grm. Substanz lieferten auf diese Weise zersetzt: 1,57800 Grm.  $\text{CO}_2 = 47,02\%$   $\text{CO}_2$ .

Nach der Gleichung:

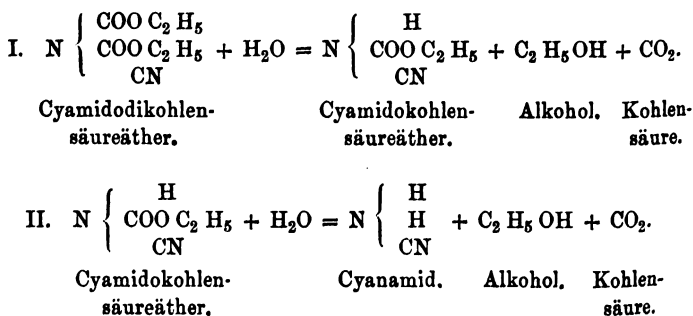


berechnen sich  $47,31\%$   $\text{CO}_2$ .

Der Inhalt des Kolbens, eine vollkommen wasserklare Flüssigkeit, wurde nun, um das Cyanamid nachzuweisen, mit einer Spur Essigsäure versetzt, in einer grossen, flachen

Schale auf dem Wasserbade rasch bis auf einen ganz kleinen Rest eingedampft, und dieser im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, wo das Ganze nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde an ihren charakteristischen Reactionen gegen Kupfer-, Silber- und Bleilösung als reines Cyanamid erkannt. Um zu entscheiden, ob die Zersetzung sofort eine vollständige ist, oder in zwei Phasen verläuft, habe ich den Versuch folgendermaassen abgeändert. Wenn man den Versuch im Anfange unterbricht, so lange noch unzersetzter Cyamidodikohlensäureäther als in der Flüssigkeit schwimmende Oeltröpfchen vorhanden ist, so hat die Flüssigkeit stark saure Reaction angenommen, und man erhält mit Silbernitratlösung einen weissen, käsigen Niederschlag von „Silbercyanamidokohlensäureäther“ (diese Verbindung wird später behandelt werden), und nicht einen gelben Niederschlag von Silbercyanamid. Dieser weisse Niederschlag ist ohne Rückstand in Ammoniak löslich. Erst bei fortgesetztem Kochen wird man eine wässrige Lösung erhalten, die mit ammoniakalischer Silberlösung den bekannten hochgelben Niederschlag von Silbercyanamid giebt, und bei vollständig vollendeter Reaction reagirt das Wasser wieder neutral.

Hiernach kann kein Zweifel mehr sein, auf welche Art die Zersetzung des Cyamidodikohlensäureäthers durch Wasser verläuft; dieselbe lässt sich leicht durch folgende zwei Gleichungen interpretiren:



### **Einwirkung von Aethyloxydnatron auf Cyamidodikohlensäureäther.**

In der Absicht, den Cyamidodikohlensäureäther zu verseifen, und so zu den Salzen der hypothetischen Cyamidodikohlensäure zu gelangen, untersuchte ich die Einwirkung von Aethyloxydnatron auf denselben.

1 Mol. Cyamidodikohlensäureäther wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Aethyloxydnatron in ein Rohr eingeschlossen mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Beide Körper wirken schon beim Zusammenbringen in der Kälte auf einander ein. Nach dem Erkalten zeigte sich das Rohr von einem Krystallbrei vollständig angefüllt. Ein Druck machte sich beim Oeffnen nicht bemerkbar. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit kaltem absoluten Alkohol abgewaschen, abgepresst und getrocknet.

Die Mutterlauge dieser Krystalle gab auf Zusatz von Aether einen starken, krystallinischen Niederschlag, welcher durch nochmaliges Auflösen in kaltem absoluten Alkohol und Wiederausfällen mit Aether gereinigt wurde. Die trockne Substanz zeigte folgendes Verhalten. In Wasser war sie ausserordentlich leicht löslich, weniger in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Mit verdünnten Säuren gab sowohl die trockne Substanz, als die wässrige Lösung eine starke Kohlensäureentwicklung. Auf dem Platinblech verbrannte sie mit der gelben Natronflamme, und es blieb ein durch abgeschiedene Kohle schwarz gefärbter, geschmolzener Rückstand, welcher aus kohlen-saurem Natron bestand. Diese Eigenschaften liessen mich vermuthen, dass ich es mit ätherkohlen-saurem Natron zu thun habe. Ich unterwarf daher den Rest der erhaltenen Substanz mit etwas Wasser der Destillation. Lag ein ätherkohlen-saures Salz vor, so musste sich im Destillate Alkohol nachweisen lassen. Behufs dieses Nachweises wurde ein kleiner Theil des Destillates mit einer Spur Jod und etwas kohlen-saurem Natron versetzt und darauf erwärmt, bis die braungelbe Flüssigkeit vollkommen klar

und farblos geworden war. Nach dem Erkalten derselben hatten sich an den Wänden und dem Boden des Gefässes blassgelbe Krystalle abgesondert, die unter dem Mikroskop leicht an der charakteristischen Krystallform als Jodoform erkannt wurden. Der übrige Theil des alkoholhaltigen Destillates wurde nun mit trockenem kohlensauren Kali versetzt, einige Zeit stehen gelassen und dann aus dem Wasserbade destillirt. Das Destillat hatte deutlichen Alkoholgeruch, brannte mit der bekannten blassblauen Flamme, endlich gab eine letzte Probe mit Jodphosphor der Destillation unterworfen ein Destillat, aus welchem durch Wasserzusatz ölige Tropfen von Jodäthyl abgeschieden wurden. Durch diese Versuche war es ausser aller Frage gestellt, dass thatsächlich die zur Untersuchung genommene Substanz ätherkohlensaures Natron war.

Jene in kaltem absoluten Alkohol schwer lösliche Krystallmasse, welche nach dem Trocknen noch eine etwas gelbliche Färbung besass, wurde in etwas Wasser gelöst, die wässrige Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol aufgenommen. Das Filtrat der trüben Lösung schied beim Erkalten einen in prächtigen Nadeln krystallisirenden Körper ab, der mit kaltem absoluten Alkohol abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse des glänzend weissen Produktes ergab:

I. 0,19575 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt lieferten:

0,07600  $H_2O$ , entsprechend 0,0084436 H = 4,31 % H.

0,25160  $CO_2$ , „ 0,0686110 C = 35,05 „ C.

II. 0,26000 Grm. Substanz auf eben diese Weise verbrannt lieferten:

0,09297  $H_2O$ , entsprechend 0,01033 H = 3,97 % H.

0,33410  $CO_2$ , „ 0,09111 C = 35,04 „ C.

III. 0,28205 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten: 46,2 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,0580539 Grm. N = 20,58 % N.

IV. 0,32450 Grm. Substanz wurden in einem langhalsigen Kolben unter Zusatz von reiner Schwefelsäure in etwas Wasser gelöst, darauf Untersalpetersäuredampf auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet, so lange solcher noch beim Umschwenken des Kolbens unter Aufschäumen

von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 145

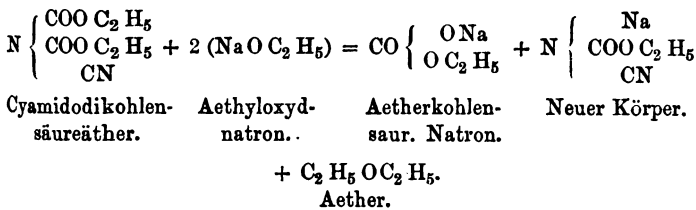
absorbirt wurde. Die Flüssigkeit wurde alsdann einige Zeit zum Sieden erhitzt, eingedampft und das rückständige schwefelsaure Natron nach dem Glühen gewogen. Erhalten wurden:

$$0,16920 \text{ Na}_2 \text{ SO}_4 = 0,05481 \text{ Na} = 16,89 \text{ } \% \text{ Na.}$$

Aus diesen Daten berechnet sich die empirische Formel  $\text{C}_4 \text{ H}_5 \text{ N}_2 \text{ O}_2 \text{ Na}$ .

|                   | Berechnet. | I.     | II.   | III.  | IV.   |
|-------------------|------------|--------|-------|-------|-------|
| $\text{C}_4 = 48$ | 35,29      | 35,05  | 35,04 | —     | —     |
| $\text{H}_5 = 5$  | 3,68       | 4,31   | 3,97  | —     | —     |
| $\text{N}_2 = 28$ | 20,59      | —      | —     | 20,58 | —     |
| $\text{O}_2 = 32$ | 23,53      | —      | —     | —     | —     |
| $\text{Na} = 23$  | 16,91      | —      | —     | —     | 16,89 |
|                   | <hr/>      |        |       |       |       |
|                   | 136        | 100,00 |       |       |       |

Hiernach ist klar, in welcher Weise die Einwirkung des Aethoxydnatrons auf Cyamidodikohlensäureäther stattfand. Nach den aufgefundenen Thatsachen lässt sich für diese Einwirkung leicht folgende Gleichung aufstellen:



Die erhaltene neue Verbindung lässt sich als das Natriumderivat des Cyamidokohlensäureäthers betrachten, wie aus ihrem Verhalten unzweifelhaft hervorgeht, ich bezeichne sie daher als „Natriumcyamidokohlensäureäther“.

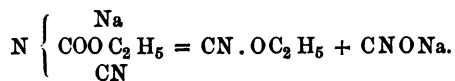
Der Natriumcyamidokohlensäureäther krystallisirt in schönen, weissen, atlasglänzenden, luftbeständigen Nadeln von laugenhaftem Geschmack, oder, aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt, bildet er ein zartes, weisses, krystallinisches Pulver. In absolutem Alkohol ist er in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme, von Aether wird er fast gar nicht aufgenommen. Wasser löst den Aether ausserordentlich leicht, die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Der Schmelzpunkt des Natriumcyamidokohlensäureäthers liegt bei  $241^\circ$  (uncorrig.). Wenig



über seinen Schmelzpunkt erhitzt erleidet er Zersetzung. Silberlösung erzeugt in seiner wässrigen Lösung einen weissen, käsigen Niederschlag, der in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure leicht löslich ist (siehe S. 149).

### Verhalten des Natriumcyamidokohlensäureäthers beim Erhitzen.

Gerlich erwähnt in seiner bereits citirten Abhandlung eines Versuches, durch den er nachwies, dass sich das Natriumbenzoyleyamid bei der trocknen Destillation in cyansaures Natron und Benzotrinitril zersetzt. Dem analog konnte erwartet werden, dass der Natriumcyamidokohlensäureäther unter gleichen Umständen in cyansaures Natron und Cyansäureäther zerfallen werde nach der Gleichung:



Natriumcyamido-    Cyansäure-    Cyans. Natron.  
kohlensäureäther.    äther.

Die Zersetzung ist jedoch keine glatte, es werden vielmehr eine Menge von Produkten gebildet, die aber fast alle in so geringer Menge auftraten, dass von einer Analyse abgesehen werden musste. Ich muss mich daher begnügen, nur die erwähnte Zersetzung nachzuweisen.

Der Verlauf des Versuches sei nur kurz angeführt. Der Natriumcyamidokohlensäureäther zersetzt sich schon wenig über seinen Schmelzpunkt, und stösst Ströme dicker, weisser Dämpfe aus, die sich in der Vorlage zu einer bräunlichgelben, öligen Flüssigkeit verdichten. Darauf geht unmittelbar Cyansäureäther, obwohl in geringer Menge, über, dem wieder jenes zähe, grünlichgelbe Oel folgt, das wir schon von den Produkten der trocknen Destillation des Cyamidokohlensäureäthers kennen. Im Retortenhals bildet sich endlich ein weisses Sublimat von sternförmigen Krystallgruppen, die ich ihrer geringen Menge halber nicht zu isoliren vermochte. Zunächst wurde nun der kohlige Rückstand in der Retorte mit

etwas Wasser ausgezogen und ein kleiner Theil des Auszuges mit Eisenoxyduloxylösung auf Cyannatrium geprüft; es wurde ein ziemlich starker Niederschlag von Berlinerblau erhalten. Die übrige wässrige Lösung wurde nun, um das gebildete cyansaure Natron durch Umwandlung desselben in Harnstoff nachzuweisen, mit einer genügenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak eingedampft und der trockne Rückstand mit heissem absoluten Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung verdunstet und die hinterbleibende gelbliche Krystallmasse, da sie noch durch eine schleimige Substanz verunreinigt erschien, in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und filtrirt. Durch Oxalsäure wurde aus dem Filtrat oxalsaure Harnstoff gefällt. Denselben presste ich ab, löste ihn in heissem Wasser, kochte einige Zeit unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalk und filtrirte. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen nun reinen Harnstoff, der an folgenden Reactionen als solcher erkannt wurde.

Die concentrirte wässrige Lösung dieser Substanz gab, mit Salpetersäure und Oxalsäure versetzt, krystallinische Niederschläge, welche unter dem Mikroskop die für den salpetersauren resp. oxalsauren Harnstoff charakteristischen Krystallformen zeigten. Eine andere trockne Probe des fraglichen Harnstoffes schmolz zunächst beim Erhitzen, hierauf wurden Ammoniakdämpfe bemerklich unter Bildung eines weissen Sublimates, schliesslich blieb ein fester Rückstand. Das Sublimat löste sich leicht in Wasser, und die erhaltene wässrige Lösung gab mit Kupferlösung unter Zusatz von Kalilauge die bekannte Biuretreaction. Der feste Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, dem etwas Ammoniak hinzugesetzt war, darauf zur Lösung einige Tropfen ammoniakalische Kupferlösung hinzugefügt. Nach kurzer Zeit entstand hierdurch eine Ausscheidung wohl ausgebildeter violetter Krystalle, eine Reaction, die der Cyanursäure eigen ist. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass thatsächlich Harnstoff vorlag, gebildet aus der wechselseitigen Zersetzung des cyansauren Natrons und schwefelsauren Ammoniaks.

Die Bildung von Cyannatrium neben cyansaurem Natron im Retortenrückstande glaube ich wohl einer reducirenden Wirkung der Kohle auf das cyansaure Natron bei allzu hoch gesteigerter Temperatur während des Versuches zuschreiben zu müssen.

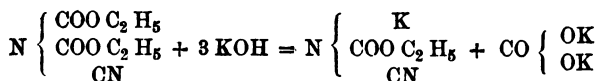
Der Nachweis des gebildeten Cyansäureäthers bot keinerlei Schwierigkeiten und wurde in derselben Weise geführt, wie es S. 138 angegeben ist. Den Schmelzpunkt des erhaltenen Diäthylharnstoffes fand ich bei 109°. Eine Ueberführung desselben in Aethylamin und Bestimmung des Platins im Aethylaminplatinchlorid konnte des wenigen zu Gebote stehenden Materials halber nicht ausgeführt werden.

Ausser Cyansäureäther und cyansaurem Natron bildeten sich noch andere Zersetzungsprodukte, die, wie ich schon anführte, nicht näher untersucht werden konnten. Jenes zähe, grünlichgelbe Oel besass die nämlichen Eigenschaften, wie dasjenige, welches ich beim Erhitzen des Cyamidodikohlensäureäthers erhielt. Es reagirte schwach alkalisch, löste sich in verdünnter Salzsäure und gab mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung einen gelblichweissen Niederschlag, der sich ganz ebenso verhielt, wie ich S. 139 bemerkte.

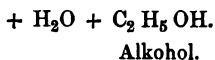
### Kaliumcyamidokohlensäureäther.

Dieser Aether entsteht leicht, wenn man Cyamidodikohlensäureäther mit alkoholischer Kalilauge zusammenbringt. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter so starker Wärmeentwicklung, dass der Alkohol in heftiges Sieden geräth, gleichzeitig wird kohlensaures Kali abgeschieden. Man digerirt nun noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und behandelt die erhaltene alkoholische Lösung, die kein ätherkohlensaures Kali enthält, gerade so, wie es bei der Bereitung des Natriumcyamidokohlensäureäthers (S. 144) angegeben wurde. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 149



Cyamidodihlensäureäther. Kaliumcyamido- Kohlens. Kali.  
kohlensäureäther.



Der Kaliumcyamidokohlensäureäther krystallisirt in prachtvollen, weissen, atlasglänzenden Nadeln, die luftbeständig sind und im Verhältniss zu ihrem Gewicht ein grosses Volumen einnehmen. Dieselben schmelzen bei 199° (uncorr.), sind in Wasser leicht löslich, wenig in kaltem absoluten Alkohol, leichter in siedendem. Aether fällt aus der alkoholischen Lösung die Verbindung als Krystallpulver aus. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch und schmeckt stark laugenhaft. Im Allgemeinen gilt das über den Natriumcyamidokohlensäureäther Gesagte auch für die Kaliumverbindung, letztere besitzt nur ein grösseres Krystallisationsvermögen, als erstere. Eine Kaliumbestimmung wurde in ganz derselben Weise ausgeführt, wie es bei der Analyse des Natriumcyamidokohlensäureäthers angegeben ist.

0,50805 Grm. Substanz lieferten:

$$0,28750 \text{ K}_2\text{SO}_4 = 0,12908 \text{ K} = 25,66 \% \text{ K.}$$

|   | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| K | 25,71      | 25,66     |

In den letztgenannten beiden Verbindungen lässt sich das Kalium oder Natrium auch durch andere Metalle ersetzen. Ich habe auf diese Weise noch folgende Verbindungen dargestellt.

### Silbercyamidokohlensäureäther.

Man erhält diese Verbindung als weissen käsigen Niederschlag beim Zusammenbringen einer wässrigen

Cyamidokohlensäureätherlösung oder der Kaliumverbindung des letzteren mit einer Silberlösung. Die ausgeschiedene Silberverbindung wird unter dem Einflusse des Tageslichts, namentlich beim Trocknen, schnell schmutzig graugelb, ballt sich ausserordentlich leicht zu einer wachsartig klebrigen Masse zusammen, die in der Kälte sehr spröde wird, weshalb man bei der Ausfällung des Silbersalzes jede Erwärmung zu vermeiden hat. In heissem Wasser ist die Verbindung in geringem Grade löslich und scheidet sich als weisse Trübung beim Erkalten wieder aus. In kochendem Wasser geht sie zu schmierigen grauen Tropfen zusammen, die in Folge abgeschiedenen Silbers rasch schwarz werden. Ammoniak und verdünnte Salpetersäure lösen die Verbindung leicht auf. Beim Erhitzen der trocknen Substanz im Probirröhrchen schmilzt sie zu einer purpurrothen Flüssigkeit, welche stechend saure Dämpfe entweichen lässt. Stärker erhitzt bildet sich ein weisses Sublimat und die Wandungen des Röhrchens beschlagen mit öligen Tropfen, die einen angenehmen, obstartigen Geruch besitzen. Als Rückstand bleibt weisses Metall.

Von dieser Silberverbindung stellte ich mir zur Analyse eine grössere Menge dar und zwar in der Weise, dass eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumcyamidokohlensäureäther, die eine Zeit lang in Eiswasser gestanden hatte, mit einer ebenfalls stark erkalteten verdünnten Silberlösung im Ueberschuss versetzt wurde. Der Niederschlag wurde durch Schütteln mit eiskaltem Wasser, Absetzen lassen und Decantiren ausgewaschen, darauf bei Lichtabschluss im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine Silberbestimmung hatte folgendes Resultat:

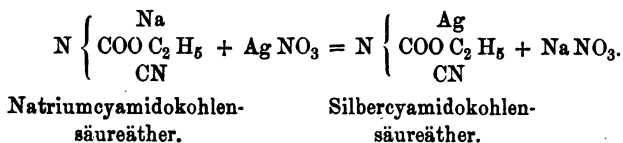
0,88525 Grm. Substanz wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber durch verdünnte Salzsäure gefallt. Es wurden erhalten:

$$0,56960 \text{ AgCl} = 0,42870 \text{ Ag} = 48,43 \% \text{ Ag.}$$

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Ag | 48,87      | 48,43     |

Der gefundene Werth stimmt also gut auf die Formel

$C_4H_5N_2O_2$  Ag. Die Reaction erfolgte demnach, wie sich erwarten liess, nach folgender Gleichung:



### Basischer Kupfercyamidokohlensäureäther.

Diese interessante Verbindung erhält man am leichtesten auf folgende Weise.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumcyamidokohlensäureäther mit essigsauerm Kupfer, so entsteht nach kurzer Zeit ein schön saftgrüner, krystallinischer Niederschlag. Starkes Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe fördert die Abscheidung desselben bedeutend. Besonders bemerkenswerth für die hierbei stattfindende Reaction ist jedenfalls, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit saure Reaction angenommen hat. Beim Eindampfen der Mutterlauge im Wasserbade erhält man noch sehr viel von dieser Kupferverbindung, welche man durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser leicht rein erhalten kann. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,27630 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

0,08600  $H_2O$ , entsprechend 0,009550 H = 3,46 % H.

0,25030  $CO_2$ , „ 0,068257 C = 24,70 „ C.

II. 0,20920 Grm. Substanz wurden im Porzellantiegel erst vorsichtig, dann stärker erhitzt, zuletzt im Sauerstoffstrome anhaltend geblüht, bis sich beim Wägen constantes Gewicht zeigte. Es wurden erhalten:

0,08425 CuO = 0,06727 Cu = 32,16 % Cu.

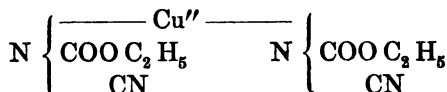
III. 0,31475 Grm. Substanz lieferten:

0,12875 CuO = 0,102806 Cu = 32,66 % Cu.

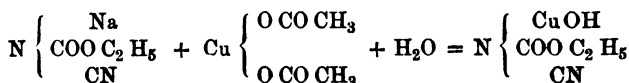
Auf die Formel  $C_4H_5N_2O_3Cu$  berechnet:

|                |        |       | I.     | II.   | III.  |
|----------------|--------|-------|--------|-------|-------|
| C <sub>4</sub> | = 48   | 24,82 | 24,70  | —     | —     |
| H <sub>6</sub> | = 6    | 3,10  | 3,46   | —     | —     |
| N <sub>2</sub> | = 28   | 14,48 | —      | —     | —     |
| O <sub>3</sub> | = 48   | 24,82 | —      | —     | —     |
| Cu             | = 63,4 | 32,78 | —      | 32,16 | 32,66 |
|                |        | <hr/> |        |       |       |
|                |        | 193,4 | 100,00 |       |       |

Man erhält also nicht, wie es von vorn herein wahrscheinlich war, eine Verbindung der Formel:



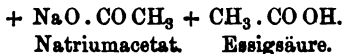
sondern es bildet sich eine basische Kupferverbindung nach der Formelgleichung:



Natriumcyamido-  
kohlenensäureäther.

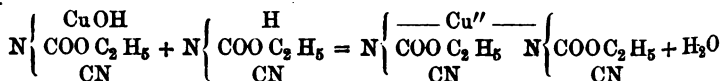
Kupferacetat.

Basischer Kupfercyamido-  
kohlenensäureäther.



Natriumacetat. Essigsäure.

Für die entstandene Kupferverbindung ist daher wohl die Bezeichnung „Basischer Kupfercyamidokohlenensäureäther“ eine nicht unpassende. Sehr charakteristisch ist auch noch das Verhalten dieser Verbindung gegen wässrige Cyamidokohlenensäureätherlösung. Während die basische Verbindung in Wasser vollkommen unlöslich ist, erfolgt leicht Lösung, wenn man einige Tropfen Cyamidokohlenensäureäther hinzusetzt, und ich zweifle nicht, dass sich unter diesen Umständen der neutrale Kupfercyamidokohlenensäureäther bildet.



Bas. Kupfer-  
cyamidokohlen-  
säureäther.

Cyamidoohlen-  
säureäther.

Neutral. Kupfercyamidokohlen-  
säureäther.

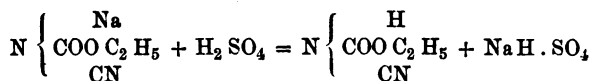
Der basische Kupfercyamidokohlenensäureäther ist in

Wasser unlöslich und wird von demselben schwer benetzt. Verdünnte Essigsäure nimmt ihn leicht auf. Aus seiner ammoniakalischen Lösung scheidet sich durch anhaltendes Kochen schwarzbraunes Kupfercyamid ab. Beim Erhitzen im Probirröhrchen bläht er sich unter Schmelzen stark auf, lässt neben einem angenehm obstartig riechenden Produkt, das sich in öligen Tropfen an den Wandungen des Röhrchens verdichtet, stechend saure Dämpfe entweichen, später bildet sich ein aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat, und rückständig bleibt metallisch glänzendes Kupfer. Diese Zersetzung scheint hiernach eine ähnliche zu sein, wie die, welche Silbercyamidokohlensäureäther unter gleichen Umständen erleidet.

### Cyamidokohlensäureäther.

Die bisher beschriebenen metallhaltigen Verbindungen sind aufgefasst worden als Derivate des Cyamidokohlensäureäthers in der Voraussetzung, dass das in dieser Verbindung noch enthaltene, vom Cyanamid stammende Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar sei. War diese Ansicht richtig, so konnte man der Hoffnung Raum geben, aus einer dieser, leicht rein darzustellenden, Verbindungen den noch unbekanntem Cyamidokohlensäureäther rein darstellen zu können, eine Hoffnung, die sich als durchaus nicht trügerisch erwies.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Kalium- oder Natriumcyamidokohlensäureäther so viel verdünnte Schwefelsäure, dass sich gerade saures schwefelsaures Kali resp. Natron bilden kann, so wird der Cyamidokohlensäureäther als oben auf der Flüssigkeit schwimmendes, farbloses oder blassgelb gefärbtes Oel abgeschieden:



Natriumcyamido-  
kohlensäureäther.

Cyamidokohlen- Saur. schwefels.  
säureäther. Natron.

War die Lösung verdünnt, so bleibt der Cyamido-



kohlensäureäther in der Flüssigkeit gelöst, er kann aber dieser leicht durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzogen werden. Die erhaltene Lösung, resp. das abgehobene Oel lässt man über trockenem, gepulverten Chlorcalcium einige Zeit stehen und destillirt die durch ein trocknes Filter gegossene Flüssigkeit bei möglichst niedriger Temperatur. Der zurückbleibende ölige Rückstand wird im Vacuum über Schwefelsäure rasch von den letzten Spuren Aether befreit. Es ist jedoch zu bemerken, dass der Exsiccator an einem möglichst kalten, dunklen Orte, am besten in einer Eiskiste stehen gelassen werden muss, widrigenfalls eine Zersetzung des Aethers unfehlbar eintritt. Will man den frisch bereiteten Aether analysiren, so thut man gut, ihn sofort, nachdem man ihn für frei von Aethyläther hält, aus dem Vacuum zu nehmen und in Glaskügelchen einzuschmelzen. Wenn man diese Vorsichtsmaassregeln nicht strenge einhält, wird man kein reines Produkt erhalten, wie denn der Augenschein auch lehrt, denn schon im Vacuum beginnt der Cyamidokohlensäureäther unter solchen Umständen Zersetzungsprodukte abzuscheiden.

Ein unter solchen Cautelen bereiteter Aether lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,14150 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt lieferten:

0,06880 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,00764 H = 5,40 % H.  
0,21900 CO<sub>2</sub>, „ 0,05972 C = 42,20 „ C.

II. 0,13680 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten: 27,00 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760° Mm. Barom. entsprechend 0,0339275 Grm. N = 24,80 % N.

|                     | Berechnet. | I.     | II.   |
|---------------------|------------|--------|-------|
| C <sub>4</sub> = 48 | 42,11      | 42,20  | —     |
| H <sub>6</sub> = 6  | 5,26       | 5,40   | —     |
| N <sub>2</sub> = 28 | 24,56      | —      | 24,80 |
| O <sub>2</sub> = 32 | 28,07      | —      | —     |
|                     | 114        | 100,00 |       |

Der reine Cyamidokohlensäureäther ist eine ölige, syrupdicke, mehr oder weniger blassgelb gefärbte Flüssig-

keit von stark saurer Reaction und brennendem Geschmack. Der Geruch ist angenehm ätherisch, aber sehr schwach. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass eine Verbindung, die als substituirtes Ammoniak aufzufassen ist, eine so ausgeprägt saure Reaction zeigt. Der Cyamidokohlensäureäther ist ziemlich schwierig brennbar und zwar mit blassvioletter, roth gesäumter Flamme. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, in ziemlichem Grade auch in Wasser. Mit Wasser längere Zeit gekocht zerfällt er vollständig in Cyanamid, Alkohol und Kohlensäure (vergl. S. 142). Trocknes Salzsäuregas erzeugt in seiner ätherischen Lösung eine krystallinische Ausscheidung, deren in einem besonderen Abschnitt näher gedacht werden wird. Erwähnenswerth ist das Verhalten des Cyamidokohlensäureäthers gegen Kalilauge. Bringt man nämlich zu seiner concentrirten, ätherischen Lösung etwas alkoholische, starke Kalilauge, so entsteht eine heftige Reaction, in Folge deren der Aether in heftiges Sieden geräth und Kaliumcyamidokohlensäureäther wird als Krystallpulver abgeschieden. Silbernitratlösung erzeugt in der Lösung des Cyamidokohlensäureäthers einen weissen, käsigen Niederschlag von Silbercyamidokohlensäureäther (siehe S. 149). Beim Erhitzen zeigt reiner Cyamidokohlensäureäther dasselbe Verhalten, wie der sogenannte rohe Aether, welches S. 127 ausführlich angegeben wurde. Dass es sich jedoch hierbei nicht um eine einfache Polymerisation handeln kann, dafür spricht das Auftreten von Kohlensäure und sauren Dämpfen, obwohl es immerhin möglich ist, dass in Folge der bei dieser Reaction frei werdenden grossen Wärme eine partielle weitere Zersetzung des schon entstandenen Polymerisationsproduktes stattfindet.

Da es mir erst in den letzten Wochen meiner Untersuchung gelang, den Cyamidokohlensäureäther rein darzustellen, so habe ich leider gerade diesem Punkte keine Aufmerksamkeit schenken können, zumal es mir an der nöthigen Substanz gebrach.

Wenige Worte mögen hier noch den aus dem Cyamido-

kohlensäureäther allmählich sich abscheidenden Zersetzungsprodukten zugewendet werden.

Der Cyamidokohlensäureäther ist, wie wir an früheren Stellen zu sehen schon Gelegenheit hatten, ein äusserst unbeständiger Körper. Ich beobachtete einmal, dass eine grössere Menge frisch dargestellten und reinen Aethers, welcher im Vacuum über Schwefelsäure stand, in Zeit von einer Stunde durch Abscheidung von Zersetzungsprodukten so verdickt wurde, dass man das Glas umkehren konnte, ohne dass etwas herausfloss. In absolut wasserfreier, ätherischer Lösung ist er weniger zur Zersetzung geneigt. Directes Sonnenlicht, wie überhaupt jegliche Wärme begünstigen offenbar die Bildung solcher Zersetzungsprodukte. Diese sind bald amorph, bald wieder deutlich krystallinisch. Bei den Versuchen, diese Substanzen zu reinigen, dadurch, dass ich sie aus wässriger oder alkoholischer Lösung krystallisirt zu erhalten suchte, erhielt ich meist schleimige Gallerten oder Syrupe, von denen die wenigen krystallinischen Beimengungen, die sich etwa gebildet hatten, schlecht oder gar nicht zu isoliren waren. In Folge davon haben auch meine Analysen, die ich in ziemlicher Anzahl von diesen Produkten ausführte, nie übereinstimmende Resultate gegeben, noch weniger war es mir möglich, aus den erhaltenen Werthen eine passende Formel zu berechnen. Nichts desto weniger sollen an dieser Stelle doch einige Analysen kurz angeführt werden.

I—II. Abscheidungen aus reinem Cyamidokohlensäureäther (I. amorph, II. deutlich krystallinisch).

III. Abscheidung aus rohem Cyamidokohlensäureäther beim Erhitzen der ätherischen Lösung desselben (amorph).

IV. Durch erkalteten Aether aus rohem Cyamidokohlensäureäther abgeschieden (amorph).

V. Substanz, die sich aus rohem Cyamidokohlensäureäther abschied, als derselbe in Schwefelkohlenstoff gelöst wurde.

VI. Aus rohem Cyamidokohlensäureäther durch Wasser abgeschieden (deutlich krystallinisch).

von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 157

|   | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.    | VI.   |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 37,36 | 37,87 | 31,66 | 37,71 | 36,68 | 38,75 |
| H | 5,45  | 5,41  | 5,28  | 5,45  | 5,69  | 5,71  |
| N | 36,46 | —     | —     | —     | 38,49 | 40,85 |
| O | —     | —     | —     | —     | —     | —     |

Aus allen diesen Analysen, so grosse Differenzen sie auch unter einander zeigen, geht doch hervor, dass eine Polymerisation beim Aufbewahren des Aethers nicht stattzufinden scheint.

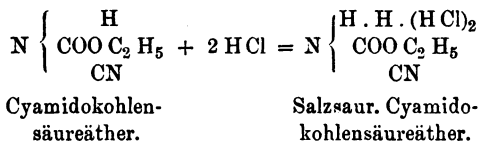
**Einwirkung von Salzsäuregas auf Cyamidokohlensäureäther.**

Wie oben bemerkt, erzeugt Salzsäuregas, in eine ätherische Lösung von Cyamidokohlensäureäther geleitet, einen äusserst voluminösen, weissen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, mit absolutem Aether wiederholt ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. Eine Chlorbestimmung dieser Substanz, die Herr stud. Mertens für mich auszuführen die Güte hatte, ergab:

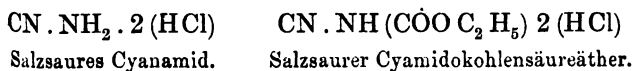
0,15070 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Erhalten wurden

$$0,23300 \text{ Grm. AgCl} = 0,05764 \text{ Cl} = 38,25 \% \text{ Cl.}$$

Die gefundene Zahl stimmt auf die Formel  $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{Cl}_2$ , welche 37,97 % Chlor verlangt. Hiernach ist die Reaction in folgender Weise verlaufen:



Die Bildung des salzsauren Cyamidokohlensäureäthers ist demnach analog der des salzsauren Cyanamids; wie dieses entsteht er durch directe Vereinigung von 1 Mol. Cyamidokohlensäureäther mit 2 Mol. Chlorwasserstoff:



Der salzsaure Cyamidkohlen säureäther bildet, auf obige Weise erhalten, ein lockeres, weisses Krystallpulver, welches an der Luft Wasser anzieht und zerläuft. Länger in nicht ganz trockenem Zustande aufbewahrt erleidet er Zersetzung unter Freiwerden von Salzsäuregas. In Wasser ist die Verbindung ausserordentlich leicht löslich, schwieriger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Erhitzt schmilzt sie, entwickelt Ströme von Salzsäuregas, wird plötzlich wieder fest, und hinterlässt einen gelblichen Rückstand. Sie zeigt also ein ganz ähnliches Verhalten, wie salzsaures Cyanamid unter gleichen Umständen. Die wässrige Lösung des Salzsäurecyamidkohlen säureäthers reagirt stark sauer, bei anhaltendem Kochen derselben entweicht Salzsäure mit Wasserdämpfen und man erhält beim Erkalten der Lösung einen in prächtigen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wurde. Die rein weisse Substanz ergab bei der Analyse, deren Ausführung ich ebenfalls Herrn Mertens verdanke, folgendes Resultat:

I. 0,22140 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

0,12650 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,014050 H = 6,35 % H.  
0,29650 CO<sub>2</sub>, „ 0,080856 C = 36,52 „ C.

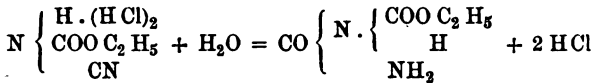
II. 0,19800 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt lieferten: 33,25 N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,041781 Grm. N = 21,10 % N.

Hieraus berechnet sich die empirische Formel C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nämlich die des Allophansäureäthers:

|                     | Berechnet. | I.    | II.   |
|---------------------|------------|-------|-------|
| C <sub>4</sub> = 48 | 36,36      | 36,52 | —     |
| H <sub>8</sub> = 8  | 6,06       | 6,35  | —     |
| N <sub>2</sub> = 28 | 21,21      | —     | 21,10 |
| O <sub>3</sub> = 48 | 36,36      | —     | —     |
|                     | <hr/> 132  |       |       |
|                     | 99,99      |       |       |

Diese Umsetzung des salzsauren Cyamidkohlen säureäthers, die offenbar ganz analog der ist, bei welcher Cyanamid in Harnstoff übergeht, veranschaulicht folgende Gleichung:

von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 159



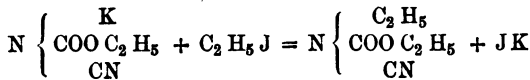
Salzsaurer Cyamido-  
kohlensäureäther.

Allophansäureäther. 2 Mol. Salz-  
säure.

Ganz eben so wie Salzsäurecyamidokohlensäureäther gegen Wasser, verhält sich Cyamidokohlensäureäther gegen wässrige Salzsäure. Kocht man nämlich eine concentrirte wässrige Lösung von Cyamidokohlensäureäther mit Salzsäure, so geht die Verbindung unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Allophansäureäther über ( $C_4H_8N_2O_2 + H_2O = C_4H_8N_2O_3$ ). Ich kann zwar diese Umsetzung nicht mit einer Analyse belegen, aber das ganze Verhalten des Allophansäureäthers beim Erhitzen, wobei er theilweise unzersetzt sublimirt und reine Cyanursäure zurückbleibt, ferner seine charakteristischen, moosartig verworrenen Krystalle, sein Schmelzpunkt, so wie seine Löslichkeitsverhältnisse lassen auch einen qualitativen Nachweis als sicher erscheinen.

**Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumcyamidokohlensäureäther.**

Von besonderem Interesse erschien es mir, Jodäthyl auf Kaliumcyamidokohlensäureäther einwirken zu lassen. Es würde hierdurch ein „Aethylcyamidokohlensäureäther“ entstehen können, welcher polymer dem Cyansäureäther wäre und das doppelte Molekulargewicht besäße, wie dieser:



Kaliumcyamido- Jodäthyl. Aethylcyamido- Jodkalium.  
kohlensäureäther. kohlensäureäther.

Es wurden daher 20 Grm. Kaliumcyamidokohlensäureäther mit 20,5 Grm. Jodäthyl in ein Rohr eingeschlossen und erhitzt. Die Umsetzung nach der oben angeführten Gleichung vollzieht sich schon bei 100°, aber ziemlich langsam, schneller bei 150°. Nach dem Erkalten findet

man die Wandungen des Rohres mit glänzenden Würfelchen von Jodkalium überkleidet. Die alkoholische Lösung wurde nun vom abgeschiedenen Jodkalium durch Filtration getrennt, das Filtrat durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand, ein gelbes Oel, mit Aether aufgenommen, wodurch die letzten Spuren von Jodkalium abgeschieden wurden. Das ätherische Filtrat, durch Destillation vom Aether befreit, wurde einige Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, darauf der fractionirten Destillation unterworfen, wobei eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten wurde, die zwischen 211—215° übergang und durch nochmalige Destillation gereinigt wurde.

Bei der Analyse wurden erhalten:

I. 0,36840 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

0,24120 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,026797 H = 7,27 % H.

0,68470 CO<sub>2</sub>, „ 0,186720 C = 50,68 „ C.

II. 0,20820 Grm. Substanz, auf eben diese Weise verbrannt, lieferten:

0,13950 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,015493 H = 7,44 % H.

0,88550 CO<sub>2</sub>, „ 0,105126 C = 50,49 „ C.

III. 0,17950 Grm. Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten: 28,6 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,085938 Grm. N = 20,02 N.

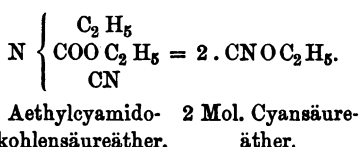
IV. 0,28530 Grm. Substanz, ebenso verbrannt, lieferten: 44,5 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,055917 Grm. N = 19,60 % N.

|                      | Berechnet. | I.     | II.   | III.  | IV.   |
|----------------------|------------|--------|-------|-------|-------|
| C <sub>8</sub> = 72  | 50,70      | 50,68  | 50,49 | —     | —     |
| H <sub>10</sub> = 10 | 7,04       | 7,27   | 7,44  | —     | —     |
| N <sub>2</sub> = 28  | 19,72      | —      | —     | 20,02 | 19,60 |
| O <sub>2</sub> = 32  | 22,54      | —      | —     | —     | —     |
|                      | 142        | 100,00 |       |       |       |

Die erhaltenen Werthe stimmen somit auf die berechnete Formel des Aethylcyamidokohlensäureäthers C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dieser Aether ist ein farbloses, neutrales, öliges Liquidum von weingeistartigem Geschmack und schwachem, eigenthümlichen Geruch. Der Siedepunkt konnte der geringen zu Gebote stehenden Menge halber

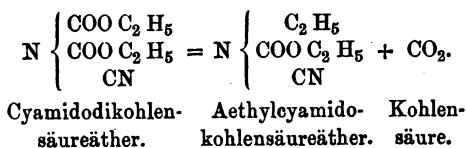
von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 161

nicht genau bestimmt werden, er liegt etwa bei 213°. Der Aethylcyamidokohlensäureäther ist in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich, wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. Die heisse wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten in Folge ausgeschiedener, kleiner Oeltröpfchen. Der Aether ist schwierig brennbar mit ähnlicher Flamme, wie das Cyan. Gegen Metallauflösungen verhält er sich indifferent. — Ich hatte eigentlich erwartet, dass dieser Körper beim Erhitzen leicht in Cyan säureäther zerfallen würde:



Der Versuch hat diese Hoffnung nicht bestätigt. Der Dampf dieser Verbindung konnte durch ein langes, mit Bimsteinstückchen gefülltes und stark erhitztes Glasrohr geleitet werden, ohne eine nennenswerthe Zersetzung zu erleiden. Es war jedoch am Destillate ein wiewohl schwacher, so doch unverkennbarer Geruch nach Cyan säureäther wahrzunehmen. Der Aether ist somit als eine sehr stabile Verbindung zu bezeichnen.

Anknüpfend möchte ich noch die Vermuthung aussprechen, dass das bei der trocknen Destillation des Cyamidodikohlensäureäthers bei etwa 220° übergehende ölige Produkt (siehe S. 137), das ich aber bei meinen Versuchen immer nur in höchst sparsamer Menge erhielt, wahrscheinlich identisch mit Aethylcyamidokohlensäureäther ist. Seine Bildung aus Cyamidodikohlensäureäther erfolgt dann einfach durch Abspaltung von Kohlensäure nach der Gleichung:



Eine Dampfdichtebestimmung vom Aethylcyamido-



kohlensäureäther, nach dem Verfahren von A. W. Hofmann im Anilindampfe ausgeführt, hatte folgendes Ergebniss:

|                  |                |
|------------------|----------------|
| G = 0,11730 Grm. | t = 28,0°      |
| V = 100,8 Cc.    | l = 327,0 Mm.  |
| B = 752,7 Mm.    | l' = 507,6 Mm. |
| T = 192,0°.      |                |

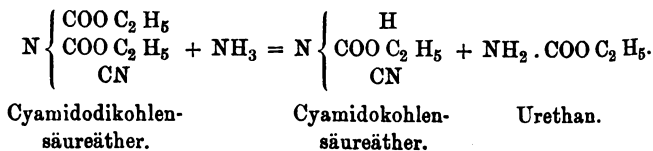
Hieraus berechnet sich das Volumgewicht des Dampfes auf 4,534 und das Molekulargewicht 130,8, was der Formel  $C_6H_{10}N_2O_2$  genügend genau entspricht.

|   |            |           |
|---|------------|-----------|
|   | Berechnet. | Gefunden. |
| D | 4,918      | 4,534     |

### Einwirkung von Ammoniak auf Cyamidodikohlensäureäther.

Wie bekannt vereinigt sich unter gewissen Umständen das Cyanamid mit Ammonsalzen zu Guanidinsalzen (Erlenmeyer). Es war daher zu untersuchen, ob nicht vielleicht Cyamidodikohlensäureäther sich direct mit Ammoniak zu dem Guanidodikohlensäureäther von Nencki<sup>1)</sup> vereinigen werde, resp. unter Bildung des öligen Zersetzungsproductes dieses Körpers. Ich bin jedoch nicht zu dem vermutheten Resultate gelangt.

Von den Zersetzungen, die ich vom Cyamidodikohlensäureäther in dieser Abhandlung anzuführen vermag, ist diejenige, welche dieser Aether durch Ammoniak erfährt, am wenigsten genau und eingehend von mir untersucht worden. Der Grund davon war Mangel an Zeit und an Material. Ich glaube aber doch nicht über die bei dieser Einwirkung stattfindende Reaction im Unklaren zu sein, und annehmen zu dürfen, dass dieselbe nach folgender Gleichung verläuft:



<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1588.

Was ich über meine Versuche zu sagen vermag, ist kurz gefasst Folgendes.

Mischt man eine alkoholische Lösung von Cyamidokohlensäureäther vorsichtig mit starkem, alkoholischen Ammoniak, so findet Einwirkung unter ziemlicher Erwärmung statt, und der Ammoniakgeruch ist beim Umschütteln vollständig verschwunden. Bei weiterem Zusatz von Ammoniak kommt man an einen Punkt, wo der Ammoniakgeruch nicht mehr verschwindet. Dampft man nun im Wasserbade die eben alkalisch reagirende Flüssigkeit ein, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbter, stark sauer reagirender Syrup von schwachem, ätherartigen Geruch, welcher sich leicht in Wasser löst, und nach einiger Zeit Krystalle absetzt, bei längerem Stehen aber grösstentheils durch amorphe Abscheidungen erstarrt. Die wässrige Lösung giebt mit Silberlösung einen weissen, käsigen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich ist. Eine Analyse dieser Silberverbindung gab folgende Zahlen:

I. 0,37180 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

0,08550 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,009499 H = 2,55 % H.  
0,29700 CO<sub>2</sub>, „ 0,080990 C = 21,78 „ C.

II. 0,59140 Grm. Substanz wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Erhalten wurden:

0,38520 AgCl = 0,28990 Ag = 49,02 % Ag.

III. 0,69620 Grm. Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten: 73,11 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,09187 Grm. N = 13,20 % N.

Hieraus berechnet sich die Formel C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Ag, also die des Silbercyamidokohlensäureäthers.

|                     | Berechnet. | I.    | II.   | III.  |
|---------------------|------------|-------|-------|-------|
| C <sub>4</sub> = 48 | 21,72      | 21,78 | —     | —     |
| H <sub>5</sub> = 5  | 2,26       | 2,55  | —     | —     |
| N <sub>2</sub> = 28 | 12,67      | —     | —     | 13,20 |
| O <sub>2</sub> = 32 | 14,48      | —     | —     | —     |
| Ag = 108            | 48,87      | —     | 49,02 | —     |
|                     | <hr/> 221  |       |       |       |
|                     | 100,00     |       |       |       |



amid in Cyamidodikohlensäureäther überginge. In dieser Annahme wurde ich durch die Beobachtung bestärkt, dass die Ausbeute an Cyamidodikohlensäureäther um so höher ausfiel, je länger ich die Digestion fortsetzte. Um nun festzustellen, ob das Entstehen des Cyamidodikohlensäureäthers die Präexistenz des Cyamidokohlensäureäthers bedinge, verfuhr ich folgender Maassen. Auf 2 Mol. Natriumcyamid liess ich 1 Mol. Chlorkohlensäureäther einwirken. Ich wollte hierdurch eine recht schnelle Zersetzung des Chlorkohlensäureäthers erreichen und somit eine längere Digestion, die der Bildung des Cyamidodikohlensäureäthers nach meiner Annahme Vorschub leisten musste, vermeiden. Nach vollendeter Einwirkung beider Substanzen auf einander sollte dann der Versuch unterbrochen und die ätherische Flüssigkeit auf Cyanamid untersucht werden. War meine Annahme eine richtige, so durfte sich kein oder nur sehr wenig Cyanamid nachweisen lassen. Wie also schon angeführt, wendete ich das doppelte Aequivalent Natriumcyamid an und benutzte denselben Apparat, wie er S. 126 angegeben ist. Man beobachtet hier dieselbe heftige Reaction bei dem Zusammenbringen beider Substanzen, während sich der Kolbeninhalt so bedeutend verdickt, dass es späterhin nöthig wird, noch mehr Aether in den Kolben zu geben, um die Einwirkungsprodukte durch Filtration bequem trennen zu können. Ist die heftige Reaction vorüber, so ist auch der Geruch nach Chlorkohlensäureäther verschwunden und zwar in weniger Zeit, als einer Stunde. Das ätherische Filtrat gab mit Silberlösung sehr starke Cyanamidreaction und hinterliess beim Eindampfen fast reines Cyanamid mit nur wenig einer öligen Substanz verunreinigt. Von einem quantitativen Nachweis des Cyanamids wurde abgesehen, da die Reactionen desselben gegen Silber-, Kupfer- und Bleilösung so charakteristisch sind, dass eine Verwechslung mit einem anderen Körper nicht im Entferntesten zu befürchten war.

Der in Aether unlösliche weisse Rückstand wurde nun mit siedendem absolutem Alkohol ausgezogen. Das alkoholische Filtrat erstarrte bei dem Erkalten zu einem Brei

von schönen Nadeln, die durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss und rein erhalten wurden. Die Vermuthung, dass dieselben Natriumcyamidokohlensäureäther sein möchten, erhielt durch eine Natronbestimmung volle Bestätigung.

0,23300 Grm. Substanz lieferten:

$$0,12058 \text{ Na}_2 \text{ SO}_4 = 0,039062 \text{ Na} = 16,76 \% \text{ Na.}$$

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Na | 16,91      | 16,76     |

Den erhaltenen Natriumcyamidokohlensäureäther benutzte ich nun zu einem anderen Versuch. 1 Mol. dieser Verbindung wurde in wasserfreiem Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Chlorkohlensäureäther zusammengebracht. Eine Einwirkung beider Körper auf einander ist nicht wahrzunehmen; sucht man die Reaction durch Erhitzen zu beschleunigen, so zersetzt sich der Chlorkohlensäureäther grösstentheils mit dem Alkohol und seine Einwirkung auf die Natriumverbindung ist nur eine partielle. Ich änderte daher den Versuch dahin ab, dass ich den Chlorkohlensäureäther auf in Aether suspendirten Natriumcyamidokohlensäureäther einwirken liess. Nur durch langtägige Digestion verliert sich der Geruch nach Chlorkohlensäureäther. Ungleich schneller vollzieht sich die Reaction, wenn man das Gemisch in Röhren einschmilzt und mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Die nach vollendeter Einwirkung auf die eine oder die andere Weise erhaltene ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen gelblichen, öligen Rückstand, welcher nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Abpressen und Umkrystallisiren von einem anhängenden schleimigen Produkt befreit werden kann. Die reine Substanz wurde mit Leichtigkeit als Cyamidodikohlensäureäther erkannt. Der Schmelzpunkt wurde bei 33° gefunden. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

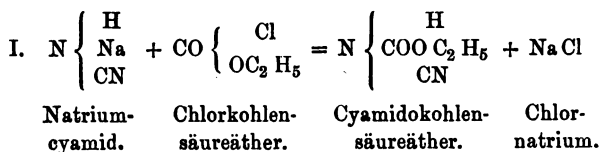
0,37340 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten: 45,2 Cc. N-Gas trocken bei 0° und 760 Mm. Barom., entsprechend 0,0567974 Grm. N = 15,21 % N.

von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid. 167

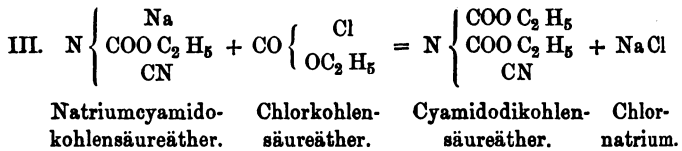
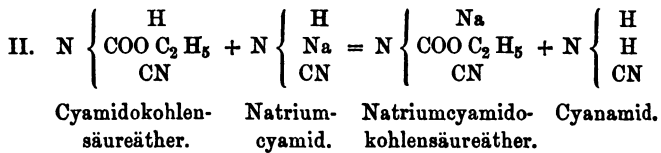
|   | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| N | 15,05      | 15,21     |

Aus diesen Versuchen geht nun zwar hervor, dass immer die Bildung von Cyamidokohlensäureäther vorausgehen muss, damit später Cyamidodikohlensäureäther entstehen kann, dass aber erstgenannter Aether im statu nascendi mit noch unzersetztem Natriumcyamid sich sofort in Cyanamid und Natriumcyamidokohlensäureäther umsetzt. Erst die Natriumverbindung des Cyamidokohlensäureäthers ist als die eigentliche Muttersubstanz des Cyamidodikohlensäureäthers zu bezeichnen. Ferner sehen wir, dass die Anwesenheit von Cyanamid in der ätherischen Reactionsflüssigkeit durchaus kein Beweis dafür ist, dass sich Cyamidodikohlensäureäther gebildet hat. Wenn ich die Thatsache anführte, dass mit der Länge der Digestion auch die Ausbeute an letztgenanntem Aether zunehme, so hat man den Grund hierzu einfach darin zu suchen, dass, wie schon bemerkt, die Wechselersetzung des Chlorkohlensäureäthers mit Natriumcyamidokohlensäureäther lange Zeit in Anspruch nimmt, dass also, je länger digerirt wird, desto vollkommener diese Umsetzung ist. Noch bemerken will ich, dass ich mich durch einen besonderen Versuch davon überzeugt habe, dass Cyamidokohlensäureäther neben Natriumcyamid nicht bestehen kann. Trocknes Natriumcyamid, mit Cyamidokohlensäureäther zusammengebracht, setzt sich sofort unter heftiger Reaction und bedeutender Wärmeentwicklung in Natriumcyamidokohlensäureäther und Cyanamid um.

Nach dem Gesagten können wir uns nun leicht Gleichungen bilden, die uns die bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid stattfindenden Reactionen veranschaulichen:



168 Bässler: Einw. v. Chlorkohlensäureäther auf Natremd.



Fassen wir die Resultate der in vorliegender Abhandlung mitgetheilten Versuche zusammen, so ergibt sich Folgendes:

1) Natriumcyamid und Chlorkohlensäureäther wirken auf einander ein unter Bildung von Cyamidokohlensäureäther und Chlornatrium.

2) Cyamidokohlensäureäther ist eine Verbindung von stark sauren Eigenschaften; er bildet wohl charakterisirte, zum Theil schön krystallisirende Salze, von denen das Kali-, Natron-, Silber- und Kupfersalz, sowie seine Verbindung mit Chlorwasserstoff beschrieben sind.

3) Cyamidokohlensäureäther polymerisirt sich nicht beim Erhitzen, sondern erleidet eine tiefer gehende Zersetzung.

4) Cyamidokohlensäureäther zersetzt sich mit Wasser in Cyanamid, Alkohol und Kohlensäure, mit wässriger Salzsäure gekocht giebt er Allophansäureäther.

5) Cyamidodikohlensäureäther giebt beim Erhitzen Kohlensäure und Cyansäureäther.

6) Natriumcyamidokohlensäureäther giebt mit Chlorkohlensäureäther Cyamidodikohlensäureäther und Chlornatrium.

7) Natriumcyamidokohlensäureäther giebt beim Erhitzen cyansaures Natron und Cyansäureäther.

8) Cyamidodikohlensäureäther giebt mit Wasser Cyamidokohlensäureäther, Alkohol und Kohlensäure; mit Aethyloxydnatron Natriumcyamidokohlensäureäther, äther-

Drechsel: Ausf. d. Kalks durch kohlen. Alkalien. 169

kohlensaures Natron und Aether; mit alkoholischer Kalilauge Kaliumcyamidokohlensäureäther, kohlensaures Kali, Alkohol und Wasser; mit Ammoniak Cyamidokohlensäureäther und Urethan.

9) Aethylcyamidokohlensäureäther ist polymer dem Cyansäureäther und isomer dem Dicyansäureäther.

10) Weder Cyamidodikohlensäureäther, noch Cyamidokohlensäureäther lassen sich nach Analogie gewöhnlicher Aether verseifen.

---

Die dieser Abhandlung zu Grunde liegenden Versuche wurden im Wintersemester 1875/76 und dem darauf folgenden Sommersemester im chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts zu Leipzig ausgeführt. Schliessend nehme ich an dieser Stelle Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Drechsel, für das rege Interesse, welches er stets meinen Untersuchungen gezollt, so wie für seine freundlichen Rathschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

## Ueber die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien;

von

**Dr. E. Drechsel.**

(Hierzu eine Figurentafel.)

Trotz der zahlreichen Untersuchungen über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand finden sich in der Literatur noch wenig übereinstimmende Angaben darüber; besonders zeigen die Mittheilungen über die für die völlige Abscheidung des kohlensauren Kalks nöthige Zeit gar mannichfache Differenzen, so dass es mir aus noch anzugebenden Gründen geboten erschien, einige neue Versuche in dieser Richtung anzustellen. Für mich handelte



## 170 Drechsel: Ueber die Ausfällung des Kalks

es sich zunächst um Beantwortung der Frage: in wie weit ist die Abscheidung von kohlensaurem Kalk beim Erhitzen einer ammoniakalischen Flüssigkeit als ein Zeichen für die Anwesenheit von Carbaminsäure zu betrachten? Nach den bisherigen Angaben kann dies nur in beschränktem Maasse geschehen, da auch bei Abwesenheit von Carbaminsäure die Fällung des kohlensauren Kalks erst nach längerer Zeit, resp. beim Erhitzen vollständig werden (Fresenius, Divers), oder gar der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten, namentlich Kalkwasser, in der Kälte so löslich sein soll, dass er sich beim Erhitzen als Niederschlag neben Kalkhydrat ausscheidet (Hofmeister<sup>1</sup>). Im Folgenden wird sich zeigen, in wie weit meine Versuche die vorhandenen Angaben bestätigen, berichtigen oder ergänzen.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, so entsteht ein flockiger, gelatinöser Niederschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich beim Kochen, auch wenn sie überschüssiges Chlorcalcium enthält. Filtrirt man aber nach Divers<sup>2</sup>) nach einigen Tagen ab, so wird die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr getrübt. Nach dieser Zeit aber ist der Niederschlag krystallinisch geworden, und es lag daher der Gedanke nahe, die völlige Ausfällung dadurch zu beschleunigen, dass der Niederschlag sobald als möglich in den krystallinischen Zustand übergeführt wurde. Der Versuch zeigte die Richtigkeit dieser Voraussetzung. 10 Cc. einer Lösung von kohlensaurem Natron (1 Cc. = 0,05305 Grm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) wurden mit 15 Cc. einer völlig neutralen Chlorcalciumlösung (1 Cc. = 0,0555 Grm.  $\text{CaCl}_2$ , diese war also stark im Ueberschuss vorhanden) und 10 Cc. Wasser versetzt und kräftig geschüttelt, bis der Niederschlag völlig krystallinisch geworden war, was ungefähr 15 Minuten dauerte. Nach dieser Zeit wurde

<sup>1</sup>) Pflüger's Archiv f. Physiol. 12, 340. — Dies. Journ. [2] 14, 177.

<sup>2</sup>) Jahresber. 1870, S. 308.

abfiltrirt; das Filtrat blieb beim Kochen völlig klar. Die Fällung des kohlensauren Kalks war also ganz vollständig gewesen. Bei einem anderen Versuche aber, wo die Flüssigkeiten etwas concentrirter waren, wurde der ursprünglich amorphe Niederschlag selbst durch 20 Minuten lang fortgesetztes Schütteln nicht völlig krystallinisch, und das Filtrat davon trübte sich beim Kochen. Es geht hieraus mit aller Bestimmtheit hervor, dass es lediglich von der Beschaffenheit des Niederschlages abhängt, ob die Fällung eine vollständige ist oder nicht, und dass, wie in vielen anderen Fällen, so auch hier, heftiges Schütteln das Krystallinischwerden und die völlige Abscheidung des noch gelösten kohlensauren Kalks wesentlich beschleunigt. Unter gewissen Umständen geht diese Umwandlung aber trotz heftigen Schüttelns nicht in der angegebenen Weise vor sich, namentlich bei Ueberschuss von Chlorcalcium und bei grösserer Concentration, in welchem Falle die Flüssigkeit durch den Niederschlag die Consistenz eines dünnen Kleisters, der sich nur schlecht schütteln lässt, erhält. Sicher gelangt man aber in kürzester Frist auf die Weise zum Ziele, dass man die Kalklösung nur in kleinen Antheilen, zumal anfangs, zusetzt; der erste, kleine Niederschlag wird schon nach 3—5 Minuten völlig krystallinisch, und wenn man noch mehr Chlorcalcium hinzufügt, so werden die jetzt entstehenden Niederschläge beim Schütteln fast augenblicklich krystallinisch. Die von diesen Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten bleiben beim Kochen völlig klar; nur bei längerem Erhitzen setzen sie an der Glaswandung eine unwägbare Menge mikroskopischer Kryställchen von kohlensaurem Kalk ab.

An diesen Resultaten wurde nichts geändert, als bei den Versuchen noch etwas Salmiaklösung zugesetzt wurde, auch dann nicht, als ich zunächst äquivalente Mengen Salmiak- und kohlensaure Natronlösung vermischte und nunmehr überschüssiges Chlorcalcium hinzufügte; als der Niederschlag nach viertelstündigem Schütteln krystallinisch geworden, blieb auch das Filtrat davon beim Kochen völlig klar. Es folgt hieraus, dass sich das reine neutrale

kohlensaure Ammon, wie es durch Umsetzung von kohlen-saurem Natron und Salmiak entsteht, gegen Chlorcalcium nicht anders verhält, als kohlen-saures Natron. Um ganz sicher zu gehen, wurde der Versuch wiederholt unter Anwendung einer folgendermaassen dargestellten Lösung von kohlen-saurem Ammon. Reines, frisch gefälltes und durch Decantiren völlig ausgewaschenes kohlen-saures Silberoxyd wurde noch feucht in einem Stöpselcylinder mit einer wässrigen Lösung von Jodammonium allmählich versetzt; nach jedem Zusatz wurde tüchtig geschüttelt und zuletzt das Jodammonium nur tropfenweise hinzugefügt. So wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche keine Spur Silber, wohl aber im Ganzen einen Tropfen überschüssiges Jodammo-nium enthielt. Doch war die Menge des letzteren so gering, dass mit Salpetersäure und Silberlösung nur ein Opalisiren eintrat. Ein Theil dieser Lösung wurde mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt und geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, was nach circa 15 Minuten der Fall war; die alsdann abfiltrirte Flüssig-keit blieb beim Kochen völlig klar.

Ganz anders verhält sich dagegen eine Lösung des gewöhnlichen käuflichen kohlen-sauren Ammons in Ammo-niakwasser, wie man solche als Reagens zu benutzen pflegt. Wird diese mit überschüssigem Chlorcalcium vermischt und geschüttelt, bis der Niederschlag völlig krystallinisch geworden, so giebt das Filtrat schon bei gelindem Er-wärmen nicht bloß eine Trübung, sondern sogar eine starke Fällung, wenn man einen genügenden Ueberschuss von Chlorcalcium zugesetzt und eine frisch bereitete Lösung des Ammonsalzes angewandt hatte. Von einem „in Lö-sung gebliebenen Antheil kohlen-sauren Kalks“ kann aber auch hier nach dem oben Gesagten keine Rede sein; das in Lösung befindliche Kalksalz, welches beim Kochen unter Abscheidung von kohlen-saurem Kalk zersetzt wird, ist vielmehr carbaminsaurer Kalk. Wie man denselben in Substanz aus dieser Lösung darstellen kann, werde ich in einer folgenden Abhandlung angeben. Setzt man zu dieser Chlorcalcium haltenden Lösung, anstatt zu kochen, einen

Tropfen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, so entsteht sofort ein dicker Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Frisch gefällter, amorpher, kohlensaurer Kalk ist in Salmiak ziemlich leicht löslich; kocht man eine solche Lösung, so entwickelt dieselbe anscheinend Gas (kohlensaures Ammon?) und scheidet nur wenig kohlensaurer Kalk als krystallinischen Niederschlag aus. Wird dieselbe aber ca. 15 Minuten lang heftig geschüttelt, so bildet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und das Filtrat von diesem bleibt beim Kochen völlig klar. Durch Alkohol wird die Lösung flockig amorph gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Abfiltriren in Wasser nicht löslich. Auch in einer frisch bereiteten Lösung von carbaminsaurem Ammon ist gefällter amorpher kohlensaurer Kalk löslich.

Ein Gehalt der Flüssigkeiten an freiem Ammoniak ändert nichts an dem beschriebenen Verhalten, nur darf man kein gewöhnliches nehmen, da dieses stets carbaminsaures Ammon enthält. Entweder muss man sich zu diesen Versuchen eigens kohlensäurefreie Ammoniakflüssigkeit darstellen und dieselbe in kleinen, ganz angefüllten, luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahren, oder man löst etwas frisch bereitete Kalkmilch in wässrigem Salmiak auf. Bei einem Versuche wurden z. B. in 5 Cc. Salmiaklösung 2 Tropfen frischer, dicklicher Kalkmilch gelöst, 5 Cc. kohlensaures Natron zugesetzt, geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, und hierauf noch 10 Cc. Chlorcalcium; nach 15 Minuten heftigen Schüttelns wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat gekocht, es blieb völlig klar.

Auch Lösungen von krystallinischem kohlensaurem Kalk in Wasser, oder in etwas alkalischem oder salmiakhaltigem Wasser trüben sich beim Kochen nicht im Geringsten, geben aber sämmtlich mit oxalsaurem Ammon Trübungen; die alkalischen am wenigsten, die salmiakhaltigen am meisten.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht also hervor,

dass die Abscheidung des kohlensauren Kalks schon nach 15 Minuten eine so gut wie ganz vollständige ist, wenn man durch heftiges Schütteln während dieser Zeit den Krystallisationsprocess beschleunigt; ferner, dass es gleichgiltig ist, ob man kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammon anwendet, ob Ammoniak vorhanden ist oder nicht. Dabei muss man aber Sorge tragen, dass namentlich zu Anfang nur ein geringer Niederschlag vorhanden ist in Gegenwart des überschüssigen kohlensauren Alkalis; unter diesen Umständen wird derselbe schon nach 3—5 Minuten fortgesetzten Schüttelns völlig krystallinisch, und die späteren Niederschläge werden, wenn man sie mit ihm heftig durchschüttelt, fast augenblicklich krystallinisch. Nach viertelstündigem heftigem Schütteln trübt sich alsdann das Filtrat beim Kochen nicht im Geringsten; vernachlässigt man aber die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, so ist letzteres nicht der Fall, und das Filtrat setzt beim Erhitzen mehr oder weniger kohlensauren Kalk ab.

Es liegt nun noch eine Angabe von Hofmeister<sup>1)</sup> vor, nach welcher kohlensaurer Kalk in Flüssigkeiten, welche freies Kali, Natron oder Kalkhydrat enthalten, löslicher sein soll, als in reinem Wasser, und eine solche Lösung beim Erhitzen sich milchig trübt, unter Abscheidung von Carbonat. Er führt auch einen Versuch an, welchen er zur Entscheidung der vorliegenden Frage anstellte; allein derselbe schien mir so wenig genau ausgeführt, dass ich mich veranlasst sah, die Versuche nach einer genaueren Methode zu wiederholen.

Die zu lösende Aufgabe bot mannichfache Schwierigkeiten dar; eine Lösung musste bei Ausschluss aller atmosphärischen Kohlensäure filtrirt, zum Sieden erhitzt, wenn nöthig, etwas eingedampft und schliesslich mit Salzsäure zersetzt, die etwa entweichende Kohlensäure aber durch Barytwasser nachgewiesen werden. Ich habe mich zu diesem Behufe eines etwas complicirten Apparates (Taf. I, Fig. 1) bedient, welcher aber ganz genaue Resultate

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 14, 177.

erzielen liess. Die zu untersuchende Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage befand sich in der Flasche A, auf welcher die Röhren a, b aufgesetzt waren; a ist an eine kurze weite Glasröhre a' seitlich angelöthet, in welche oben auch b eingelöthet ist, welches bis fast auf den Boden von A reicht (Taf. I, Fig. 2). Auf diese Weise wird es möglich, auch eine enghalsige Flasche zu benutzen. a und b tragen oben zwei kurze Röhrenansätze, welche durch die Hahnröhre 2 mit einander verbunden sind. b führt unmittelbar in das weithalsige trichterförmige Gefäß B, in welchem sich ein gutes Faltenfilter befindet. Das Abflussrohr von B steckt in dem oberen Tubulus des Scheidetrichters C, welcher seitlich oben noch einen Tubulus besitzt, durch welchen das Rohr c einmündet. Dieses letztere geht bis auf den Boden von D, in welchem sich die Salzsäure befindet. Das lange Abflussrohr des Scheidetrichters C taucht in die Retorte E; es geht durch ein weiteres kürzeres Rohr d, an welches seitlich das kurze enge Rohr d' angelöthet ist. Die Retorte ist mit einer kleinen Kugelvorlage F verbunden, welche seitlich mit zwei Röhrenansätzen e und e' versehen ist und unten das Hahnrohr 7 trägt; letzteres führt in die ein wenig Wasser enthaltende Waschflasche H. e' ist mit dem Rohre f verbunden, welches an seinem anderen Ende lang und dünn ausgezogen und, der Biegung von G entsprechend, gekrümmt ist; seine dünne Spitze reicht so weit in den längeren Schenkel von G hinein, dass die eintretenden Gasblasen nicht in den kürzeren Schenkel dringen können. Der längere Schenkel von G ist an seinem oberen Ende zu der Röhre h ausgezogen; unmittelbar vor dieser befindet sich die kugelförmige Erweiterung g, an welche oben ein kurzes weites Rohr i angelöthet ist. h steht in unmittelbarer Verbindung mit dem Hahnrohr 8. Durch diesen Apparat soll nun kohlen säurefreie Luft geleitet werden, und zwar in verschiedener Richtung, um eventuell Saug- oder Druckwirkungen hervorbringen zu können. Zu diesem Behufe tritt die Luft erst durch die beiden Waschflaschen W und W' (letztere dient blos dazu, ein etwaiges

## 176 Drechsel: Ueber die Ausfällung des Kalks

Ausgeblasenwerden der Kalilauge aus W unschädlich zu machen), und hierauf in die grossen, zusammen einige Liter fassenden Woulff'schen Flaschen K und K'. Diese sind ganz mit Kalibimstein gefüllt. Die Luft tritt in beiden am Boden ein und entweicht an der anderen Seite oben. Nur auf diese Weise gelang es mir, eine völlig kohlenstofffreie Luft zu erhalten, welche auch bei stundenlangem Durchleiten durch klares Barytwasser keine Trübung in diesem bewirkte. Auf K' war das lange Gasleitungsrohr k aufgesetzt, welches oben horizontal umgebogen war und den Hahn 1 trug; ausserdem waren an ihm noch die beiden horizontalen Röhren k' und k'' seitlich angelöthet. Der Hahn 1 war mit a verbunden; k'' mit dem, die Hähne 4 und 5 tragenden T-Rohre l, dessen unterer kurzer Schenkel dicht unter dem Stopfen in D einmündet; k' war durch das Hahnrohr 6 mit d' in Verbindung gesetzt. Auf der anderen Seite des Apparates befand sich die grosse Woulff'sche Flasche K'', die ebenfalls mit Kalibimstein gefüllt war; sie trug zwei Röhren: n, welche dicht unter dem Stopfen mündete und durch das seitlich angelöthete Hahnrohr 8 mit dem Röhrchen h vom Barytwasserrohre verbunden, oben aber horizontal umgebogen war; diese Umbiegung stand durch Kautschukschläuche und das kleine T-Rohr m mit D und H in Verbindung, — und n', welche bis fast auf den Boden reichte, oben auch horizontal umgebogen war und zum Aspirator L führte. Um die Luft aus diesem austreiben zu können, ohne die Verbindungen lösen zu müssen, war zwischen ihm und n' noch ein T-Rohr o eingeschaltet, dessen vertikaler Schenkel den Hahn 9 trug. Endlich ist noch eine grosse, mit Barytwasser gefüllte Flasche M zu erwähnen, in welche die Luft nur über Kalibimstein einströmen konnte; die Flüssigkeit wurde durch das Heberrohr p entnommen, welches durch einen, mittelst eines eingeschobenen Stückchens Glasstab verschlossenen Gummischlauch mit dem Röhrchen p' verbunden war; dieses letztere war mittelst eines Kautschukstopfens luftdicht in den Ansatz i eingesetzt.

Mittelst des Aspirators konnte die Luft nun in folgenden Richtungen durch den Apparat geführt werden: 1) Alle Hähne geschlossen ausser 4 und 5: die Luft geht durch k, k'', l, m, n; 2) 4 wird geschlossen, 1 und 2 geöffnet: die Luft geht durch k, a, Hahnrohr 2, 6, B, C, c, D, l, m, n; 3) 5 geschlossen, 6 und 8 geöffnet (wie in Fig. 1): die Luft streicht durch k, k', Hahnrohr 6, d', d, E, e, F, e', f, G, g, h, 8, n; 4) 6 geschlossen, 3 geöffnet: die Luft streicht durch k, 1, a, 2, b, B, C, E, e, F, e', f, G, g, h, 8, n; 5) 8 geschlossen, 7 geöffnet: wie 4, aber aus F durch 7, H, m, n; 6) um die Säure aus D nach C zu treiben, schliesst man am besten, während Wasser in den leeren Aspirator L einströmt, die Hähne 8, 7, 3, 6, 4, 9 und öffnet 1, 2 und 5, alsdann fliesst die Säure durch c nach C und die Luft aus diesem entweicht durch B, b, 2, a, 1, k. Wie man sieht, kann man alle Theile des Apparates leicht mit kohlen-säurefreier Luft füllen und auch alle die Operationen darin vornehmen, welche oben als nothwendig bezeichnet wurden. Das Abflussrohr des Aspirators (in der Figur nicht sichtbar) hat zweckmässig einen Hahn mit T-Bohrung; alsdann verbindet man ihn direct mit der Wasserleitung und kann nun je nach Belieben Wasser ein- oder ausströmen lassen, resp. saugen oder drücken.

Der Gang der Untersuchung war nun folgender: Zuerst wurde der ganze Apparat mit kohlen-säurefreier Luft gefüllt, indem während einiger Stunden ein mässiger Luftstrom durch alle Theile hindurchgesogen wurde; hierauf wurden die Hähne 2, 4, 3, 6, 7, 8 geschlossen und so Flüssigkeit sammt Niederschlag aus A auf das Filter in B gesaugt, — war letzteres gefüllt, so wurde der weitere Zufluss aus A durch Oeffnen des Hahnes 2 verhindert. Die filtrirte, völlig klare Flüssigkeit sammelt sich in C an und fliesst nach Oeffnung der Hähne 3 und 8 nach E; durch Wiederholung der Operationen kann man noch mehr Filtrat bekommen. Ist E genügend gefüllt und alle Flüssigkeit aus C entfernt, so schliesst man 3, 8 und treibt auf die oben angegebene Weise ca. 30 Cc. Säure aus D



## 178 Drechsel: Ueber die Ausfällung des Kalks

nach C. Nun schliesst man 5, öffnet, während noch Ueberdruck vorhanden, 8 und den Stopfen von i und setzt schnell das Ausflussröhrchen p' vom Barytwassergefäss M ein; man kann dann später ein völlig klares Barytwasser nach G einfliessen lassen, ohne den Apparat wieder öffnen zu müssen. Zur völligen Sicherheit gegen von aussen eindringende atmosphärische Luft und Kohlensäure habe ich immer alle Kautschukschläuche fest auf die Glasröhren aufgebunden und sämtliche Stopfen mit geschmolzenem Paraffin überzogen. Ist nunmehr der ganze Apparat zusammengesetzt, so lässt man das Wasser aus L wieder ausfliessen und öffnet 6, worauf der Gasstrom den oben unter 3) angedeuteten Weg nimmt. Während man nun E, welches die zu untersuchende alkalische Flüssigkeit enthält, erhitzt, füllt man — unter fortwährendem langsamen Durchsaugen von Luft — G mit Barytwasser bis zu der in der Figur angedeuteten Höhe; bei meinem Apparate hatte die Flüssigkeitsschicht, welche die Gasblasen zu durchlaufen hatte, eine Länge von ca. 35 Cm. Sobald die Flüssigkeit in E zu kochen anfängt, schliesst man 8 und öffnet vorsichtig 7; will man eindampfen, so lässt man den Gasstrom einige Zeit, während die Flüssigkeit in E siedet, in dieser Richtung durch 7, H, m, n gehen, bis das gewünschte Volum in E erreicht ist. Nun öffnet man 8, schliesst 7 und regulirt den Gasstrom so, dass man in G eben die einzelnen Blasen unterscheiden kann; alsdann öffnet man 3 und lässt die in C befindliche Säure in die heisse Flüssigkeit fliessen. Die Kohlensäure wird in Folge dessen frei, entweicht mit der durchgesogenen Luft und schlägt in G kohlensauren Baryt nieder; zweckmässig setzt man diese Operation einige Stunden lang fort, wobei man nur von Zeit zu Zeit das in F condensirte Wasser vorsichtig durch 7 nach H ablassen muss. Um mich von der Leistungsfähigkeit des Apparates zu überzeugen, habe ich einen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron (etwa 1 Mgrm. Kohlensäure enthaltend) zu ca. 100 Cc. Flüssigkeit in E gesetzt, erhitzt, Säure zugelassen und überhaupt wie oben beschrieben operirt; in diesem Falle war das

Barytwasser in G schon nach etwa 15 Minuten völlig trübe und ein bedeutender Niederschlag setzte sich am Boden ab.

Mit dem beschriebenen Apparate habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die alle dasselbe Resultat ergaben, dass nämlich der kohlen saure Kalk, im directen Gegensatz zu Hofmeister's Angaben, in alkalischen Flüssigkeiten fast absolut unlöslich ist. Es mögen hier einige Details folgen.

1) Eine verdünnte Lösung von kohlen saurem Natron wurde mit Natronlauge versetzt und dann mit überschüssigem Chlorcalcium gefällt; das Filtrat reagirte stark alkalisch, trübte sich nicht mit Chlorcalcium. In ca. 60 Cc. dieses Filtrates konnte nur eine unwäg bare Spur Kohlen säure nachgewiesen werden; das Barytwasser trübte sich durchaus nicht, selbst nicht nach mehrstündigem Durchleiten, und erst am anderen Tage liess sich an der Oberfläche ein ganz geringer, kaum sichtbarer Anflug von kohlen saurem Baryt wahrnehmen, welcher sich hernach unter kaum bemerkbarer Gasentwicklung in Säuren löste. Bei diesem Versuche (einem der ersten) hatte der Apparat noch eine andere Gestalt (s. Taf. I, Fig. 3); an Stelle von E befand sich ein weithalsiger Becherkolben, in welchem ein Platintiegel gerade unter dem Ausflussrohre von C stand; das Ganze stand auf einem Wasserbade, und während die Flüssigkeit im Platintiegel eindampfte, war der Becherkolben mit einem dicken Filzmantel umgeben. Der Platintiegel, welcher über 30 Cc. fasste, wurde zwei Mal gefüllt und abgedampft, ehe Säure zugelassen wurde.

2) Dieselbe Lösung, wie im vorigen Versuche, wurde nach mehrwöchentlichem Stehen in dem mittlerweile umgeänderten Apparate untersucht; ca. 80 Cc. des völlig klaren Filtrats wurden vorsichtig in der Retorte zum Sieden gebracht, wobei sich die Wandungen der letzteren mit kleinen durchsichtigen Kryställchen bedeckten. Auf Zusatz von Säure zur kochend heissen Flüssigkeit lösten sich dieselben ohne jede Spur von Gasentwicklung, und das Barytwasser zeigte auch nur unwäg bare Spuren von

## 180 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

Kohlensäure an durch Bildung eines kaum sichtbaren Anflugs von kohlensaurem Baryt.

3) Zu eben demselben Resultat gelangte ich, als ich Kalkwasser, d. h. das klare Filtrat von in A befindlicher Kalkmilch, untersuchte; gleichgiltig, ob dasselbe aus altem, bereits stark wasser- und kohlensäurehaltigem, oder aus frischem Aetzkalk bereitet war, ob es frisch, unmittelbar nach der Darstellung filtrirt wurde, oder erst nach einigen Tagen, oder ob ich endlich eine rein wässrige Lösung von krystallisirtem kohlensaurem Kalk zur Prüfung verwandte, immer bekam ich nur unwägbare Spuren von Kohlensäure im Barytwasser angezeigt, wenn gleich sich nicht verkennen liess, dass im letzten Falle etwas mehr Kohlensäure vorhanden war als sonst, so dass hiernach der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten (Kalkwasser) noch unlöslicher ist, als in reinem Wasser. Bei diesen Versuchen wurden stets etwas über 100 Cc. Lösung angewandt.

Hieraus geht mit völliger Sicherheit hervor, dass der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten fast absolut unlöslich ist, dass diese Lösungen beim Kochen keine Spur kohlensauren Kalk ausscheiden, und dass das entgegengesetzte Resultat Hofmeister's in der Mangelhaftigkeit der von ihm benutzten Methode begründet ist. Ferner ergibt sich aber auch aus den mitgetheilten Versuchen, dass die Abscheidung von kohlensaurem Kalk, welche beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung eintritt, sehr wohl als eine Reaction auf Carbaminsäure aufgefasst werden darf, wenn die oben angeführten Bedingungen und Vorsichtsmaassregeln erfüllt worden sind.

Leipzig, den 6. Juni 1877.

---

## Ueber einige neue carbaminsaure Salze; von Demselben.

Zu denjenigen Verbindungen, welche trotz ihrer wenig complicirten Zusammensetzung bislang noch so gut wie

gar nicht näher untersucht worden sind, gehört die Carbaminsäure und ihre Salze. Man kannte von diesen eigentlich nur die Aether, die sogenannten Urethane, und das Ammonsalz, während bezüglich der übrigen nur so viel als festgestellt zu betrachten war, dass sich dieselben ausserordentlich leicht zersetzen unter Aufnahme der Elemente von Wasser und Bildung kohlen-saurer Salze neben kohlen-saurem Ammon. So gelang es z. B. Divers<sup>1)</sup> nicht, den carbaminsauren Kalk zu erhalten; er analysirte den Niederschlag, den eine Lösung von carbaminsaurem Ammon in Chlorcalciumlösung hervorbringt; allein er konnte nicht entscheiden, ob derselbe carbaminsaurer Kalk oder ein Doppelsalz von kohlen-saurem Kalk und kohlen-saurem Ammon war. Unter bestimmten Umständen sind aber, wie ich gefunden habe, mehrere carbaminsaure Salze sehr beständig, so dass man sie, trotz ihrer im Uebrigen allerdings grossen Zersetzlichkeit, mit Leichtigkeit rein darstellen und analysiren kann. Als Ausgangspunkt diente mir immer das carbaminsaure Ammon, über dessen Eigenschaften und Bildung aus Ammoniak und Kohlensäure ich daher zunächst einige Beobachtungen mittheilen will.

### 1. Carbaminsaures Ammon.

H. Rose beobachtete zuerst, dass Kohlensäure und Ammoniak im trocknen Zustande sich im Verhältniss von 1 : 2 Vol. zu einer weissen, flüchtigen Masse vereinigen, welche er als sog. wasserfreies kohlen-saures Ammoniak betrachtete. Kolbe stellte dieselbe Verbindung dar durch Einleiten der genannten trocknen Gase in absoluten Alkohol, und wies ferner nach<sup>2)</sup>, dass beim Einleiten von Kohlensäure in wässriges Ammoniak eine Flüssigkeit entsteht, durch welche Chlorcalciumlösung erst nach längerer Zeit gefällt wird. Divers theilt in seiner oben citirten Abhandlung ähnliche Beobachtungen mit, denen ich noch

1) Chem. News 22, 86.

2) Chem. Wörterb. Suppl. 157.

folgende hinzufügen kann. Vermischt man eine Chlorcalciumlösung mit wässrigem Ammoniak und leitet Kohlensäure ein, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs nicht im Geringsten, scheidet aber beim Erwärmen reichliche Mengen von kohlensaurem Kalk aus; verdünnt man ferner Kalkmilch mit dem 3—4fachen Volum starken wässrigen Ammoniaks und leitet nun Kohlensäure ein, so löst sich der Kalk zu einer ganz oder fast ganz klaren Flüssigkeit auf. Auch diese Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk; mit verdünntem kohlensaurem Natron versetzt giebt sie sofort einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Aus diesen Versuchen geht ganz unzweifelhaft hervor, dass sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak auch in wässriger Lösung immer Carbaminsäure bildet, so wie dass die Verwandtschaft der genannten Gase zu einander grösser ist, als die zwischen Kalk und Kohlensäure. Diese Thatsachen geben auch ein interessantes Material ab für die Beantwortung der Frage<sup>1)</sup>: ob das wässrige Ammoniak Ammoniumoxydhydrat,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , oder blos Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , enthält. Offenbar kann nur das letztere der Fall sein, und ebenso kann die Kohlensäure beim Zusammentreffen mit Wasser kein Hydrat bilden, denn sonst wäre die sofortige Bildung von kohlensaurem Ammon unvermeidlich. Der Umstand, dass geröthetes Lakmuspapier durch wässriges Ammoniak gebläut wird, kann nicht als Einwand gegen die soeben ausgesprochene Ansicht dienen, da ja bekanntlich neutrale (in diesem Falle blaue) Ammonsalze auch entstehen durch directe Vereinigung von Säurehydraten mit Ammoniak,  $\text{NH}_3$ .

Lässt man eine wässrige Lösung von carbaminsaurem Ammon einige Zeit stehen, so enthält sie kohlensaures Ammon, entstanden durch Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Wasser durch das carbaminsaure Salz. Die Umwandlung ist indessen nicht vollständig, und sie ist noch bedeutend geringer, wenn die Lösung freies Ammoniak

<sup>1)</sup> S. auch Graham-Otto, Bd. 2, 2. Abth. S. 446.

enthält. Daher kommt es, dass die gewöhnlich als Reagens benutzte Lösung von kohlensaurem Ammon, welche man nach Fresenius durch Auflösen des käuflichen festen Salzes in verdünnter Ammoniakflüssigkeit bereitet, stets ansehnliche Mengen von carbaminsaurem Salz enthält. Setzt man zu einer solchen Lösung eine kleine ungenügende Menge Chlorcalciumlösung, so erhält man einen amorphen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der beim Schütteln schnell völlig krystallinisch wird; fährt man nun mit dem allmählichen Zusatze von Chlorcalcium fort, indem man nur Sorge trägt, den jedesmaligen Niederschlag durch kräftiges Schütteln schnell krystallisiren zu machen, so erreicht man bald einen Punkt, wo die klare, filtrirte Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr mit Chlorcalcium giebt, wohl aber bei längerem Stehen oder Erhitzen damit bedeutende Mengen von kohlensaurem Kalk fallen lässt; auch kann man aus dieser Lösung den carbaminsauren Kalk direct darstellen (s. unten). Hieraus, so wie aus meinen in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen über die Fällbarkeit des kohlen-sauren Kalks geht aber hervor, dass die beim Erhitzen der mit überschüssigem Chlorcalcium gefällten und mit dem Niederschlag bis zu dessen Krystallisation geschüttelten Flüssigkeit entstehende Fällung von kohlen-saurem Kalk der Gegenwart von carbaminsaurem Kalk zuzuschreiben ist, nicht aber dem Gelöstbleiben amorphen kohlen-sauren Kalks.

Diese letztere Ansicht war die bisherige, wenigstens glaubte man, dass diese beim Erhitzen eintretende Nach-fällung von kohlen-saurem Kalk nicht immer als Zeichen für die Anwesenheit von Carbaminsäure aufgefasst werden dürfe. Dies ist auch richtig, so lange der vorher abge-schiedene kohlen-saure Kalk noch amorph ist, und da derselbe manchmal nur äusserst langsam krystallinisch wird, so erklärt es sich leicht, warum Flüssigkeiten, welche keine Spur Carbaminsäure, wohl aber amorphen kohlen-sauren Kalk enthalten, noch nach Tagen beim Erhitzen einen Niederschlag von krystallinischem kohlen-saurem

## 184 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

Kalk geben. Ich habe nun aber gezeigt, unter welchen Umständen es gelingt, die Ausscheidung des kohlen-sauren Kalks schon in sehr kurzer Zeit, binnen 15 Minuten, so vollständig zu machen, dass die davon abfiltrirte Flüssigkeit nur bei sehr langem Erhitzen noch einige mikroskopische Kryställchen von kohlen-saurem Kalk absetzt, so wie dass auch diese Spuren nicht mehr sich ausscheiden, wenn die Flüssigkeit Ammonsalze enthält, und ich werde durch die nachstehend mitgetheilten Versuche beweisen, dass reines kohlen-saures Ammon in wässriger Lösung sich zum Theil in carbaminsaures Salz umwandelt, dass aber diese carbaminsäurehaltige Flüssigkeit die oben beschriebene Nachfällung nicht giebt, wenn man nicht besondere Vor-sichtsmaassregeln anwendet.

Versuch I. 5 Cc. einer Salmiaklösung wurden mit 4 Tropfen einer reinen, frisch bereiteten Kalkmilch versetzt, nach Auflösung des Kalks mit 5 Cc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 Cc. = 0,05301  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) vermischt, geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, sofort mit 5 Cc.  $\text{CaCl}_2$  (1 Cc. = 0,0555  $\text{CaCl}_2$ ) versetzt, und 15 Minuten geschüttelt. Der vollkommen krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, eine Probe des völlig klaren Filtrats in eine an beiden Seiten dünn ausgezogene Glasröhre aufgesogen und eingeschmolzen. Beim nun folgenden mehrstündigen Erhitzen im Wasserbad blieb die Flüssigkeit völlig klar.

Versuch II. 5 Cc. derselben Salmiaklösung, wie in I, wurden mit 5 Cc. der nämlichen Sodalösung versetzt und etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in gut verschlossenem Gefässe stehen gelassen. Erst nach Ablauf dieser Zeit wurden 4 Tropfen derselben Kalkmilch hinzugefügt, geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, 5 Cc. derselben Chlorcalciumlösung hinzugegeben und 15 Minuten geschüttelt. Hierauf wurde die Flüssigkeit von dem völlig krystallinischen Niederschlage abfiltrirt, wie oben, in eine Glasröhre eingeschmolzen und in demselben Wasserbade erhitzt; sie trübte sich schnell und ziemlich stark.

Zu den beiden folgenden Versuchen diente eine Lösung von kohlen-saurem Ammon, dargestellt aus kohlen-saurem Silberoxyd und Jodammonium, welche seit etwa 10 Wochen in einem wohl verschlossenen Gefäße gestanden hatte.

Versuch III. Die eine Hälfte der noch vorhandenen Lösung wurde mit 3 Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt, geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, mit 5 Cc. Chlorcalciumlösung gefällt und 15 Minuten lang geschüttelt. Hierauf wurde die Flüssigkeit von dem völlig krystallinisch gewordenen Niederschlage abfiltrirt und, wie oben angegeben, behandelt; sie blieb völlig klar beim Erhitzen.

Versuch IV. Die andere Hälfte der erwähnten Lösung wurde mit 3 Tropfen Kalkmilch versetzt, geschüttelt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden, 5 Cc. Chlorcalciumlösung hinzugefügt und ganz so verfahren, wie in III; die Flüssigkeit trübte sich schnell und ziemlich stark.

Aus diesen 4 Versuchen (welche übrigens zu verschiedenen Zeiten mit demselben Erfolge wiederholt wurden) ergibt sich nun Folgendes:

Die Vollständigkeit der Fällung des kohlen-sauren Kalks wird durch die Gegenwart von freiem Ammoniak nicht beeinträchtigt (Versuch I), dagegen ist es nicht gleichgiltig, ob die Mischung von kohlen-saurem Natron und Salmiak, welche also neutrales kohlen-saures Ammon enthalten muss, sofort oder erst nach einiger Zeit weiter untersucht wird; hat sie nur anderthalb Stunden gestanden, so erhält man eine Nachfällung, welche nur durch die Anwesenheit von neu gebildeter Carbaminsäure zu erklären ist (Versuch II). Aus Versuch III und IV ergibt sich aber, dass man Carbaminsäure mittelst Kalklösung bei Gegenwart von kohlen-saurem Ammon nur dann sicher nachweisen kann, wenn die Flüssigkeit freies Ammoniak enthält, eine Thatsache, welche in dem später zu beschreibenden Verhalten des carbaminsauren Kalks ihre vollkommene Erklärung findet.



Carbaminsaures Ammon geht also in wässriger Lösung unter Wasseraufnahme bald zum Theil in kohlen-saures Salz über, aber umgekehrt verliert das reine neutrale kohlen-saure Ammon in wässriger Lösung, auch bei Abwesenheit von freiem Ammoniak (s. unten), die Elemente von Wasser und verwandelt sich theilweise in carbaminsaures Salz. Dies Verhalten ist fast ohne Analogie, höchstens könnte man es etwa mit dem des Kreatins und Kreatinins vergleichen, welche bei Gegenwart von Wasser unter Aufnahme, resp. Abgabe der Elemente desselben sich allmählich in einander umwandeln sollen. Jedenfalls ist diese Thatsache von grosser Wichtigkeit, denn sie lässt es uns wenigstens als möglich erscheinen, dass der Process der Wasserabspaltung in wässriger Lösung noch einen Schritt weiter gehe und so zur Bildung von Harnstoff führe, welcher letzterer bekanntlich schon von Kolbe und Basaroff durch Erhitzen des carbaminsauren Ammons in zuge-schmolzenen Röhren auf  $140^{\circ}$  erhalten worden ist. Ich will hierbei noch darauf hinweisen, dass auch Divers<sup>1)</sup> beobachtet hat, dass neutrales kohlen-saures Ammon bei Gegenwart von starkem Ammoniak sich in carbaminsaures Salz umwandelt; ferner giebt derselbe an (Seite 75): „it dissolves unchanged, but soon passes into carbonate“. Hofmeister<sup>2)</sup> übersetzt „carbonate“ mit „saures Carbonat“ und übersieht dabei offenbar ganz, dass, wenn sich „saures Carbonat“ bilden sollte, Ammoniak nothwendig entweichen müsste, was z. B. in geschlossenen Gefässen nicht gut möglich sein dürfte. Divers giebt vielmehr ausdrücklich an, dass sich das carbaminsaure Ammon an der Luft fast ganz verflüchtigt mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes von saurem Carbonat, und ferner, dass neutrales kohlen-saures Ammon an der Luft Ammoniak verliert und sich in saures Salz verwandelt. Es ist also durchaus unbegründet, wenn Hofmeister Divers als Gewährsmann für folgende Behauptung citirt:

1) Chem. News 22, 73.

2) Pflüger's Archiv 12, 340. — Dies. Journ. [2] 14, 176.

„dass sich Ammoniumcarbonat selbst in wässriger Lösung binnen einiger Zeit in saures Carbonat umwandelt“; hierbei kann doch nur neutrales Salz entstehen, und erst wenn Ammoniak entweichen kann, ist die Möglichkeit der Entstehung des sauren Salzes aus dem neutralen gegeben.

Ich will an dieser Stelle noch bemerken, dass ich meine früheren Angaben über die Bildung der Carbaminsäure bei Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen in alkalischer Lösung vollständig aufrecht erhalte; wenn man in der von mir angegebenen Weise durch Schütteln während 15 Minuten dafür Sorge trägt, dass der Niederschlag von kohlensaurem Kalk völlig krystallinisch geworden ist, so erhält man beim Erhitzen des Filtrats stets noch einen ganz beträchtlichen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der sich hier also nur aus carbaminsaurem Salz bilden kann. Hofmeister<sup>1)</sup> giebt zwar an: „eine Lösung von chemisch reiner Oxaminsäure in verdünntem kohlensaurem Natron mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt und nun genau nach obigem Verfahren Drechsel's behandelt, gab dieselben Reactionen in exquisitester Weise“, allein Jeder, der diesen Versuch mit der nöthigen Vorsicht wiederholt, wird sich überzeugen, dass eine solche Lösung beim Kochen oder längerem Stehen einen Niederschlag giebt, der sich ohne Spur von Gasentwicklung in Salzsäure löst, also Kohlensäure nicht enthält. Hofmeister übersieht eben gänzlich, dass bei seinem Versuche die Kunst nicht darin besteht, einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk zu erhalten, sondern im Gegentheil die Bildung desselben, und somit eine Selbsttäuschung, zu vermeiden.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass man eine ammoniakhaltige Lösung von carbaminsaurem Ammon ziemlich lange kochen kann, ohne dass alles Carbamat zerstört wird, letzteres lässt sich hinterher noch mit grösster Schärfe nachweisen. Schon Basaroff<sup>2)</sup> giebt an, dass, „wenn man

1) Pflüg. Archiv 12, 342. — Dies. Journ. [2] 14, 179.

2) Dies. Journ. [2] 1, 286.

## 188 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

eine Lösung von  $1\frac{1}{2}$  fach kohlen saurem Ammon längere Zeit mit Ammoniak kocht und dann mit Chlorcalcium fällt, ebenfalls im Filtrat beim Kochen ein Niederschlag entsteht, obgleich sicher kein carbaminsaures Ammon mehr in der Lösung ist“. Für letztere Behauptung bringt aber Basaroff durchaus keinen Beweis bei, er stützt sich offenbar nur auf die herkömmliche Meinung von der überaus leichten Zersetzlichkeit der carbaminsauren Salze beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen. Nun sind aber die ammoniakalischen Lösungen der carbaminsauren Salze auch in der Wärme ganz ungleich beständiger als die wässrigen (s. unten), und so liefert eben der Versuch von Basaroff den bündigsten Beweis dafür, dass beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung von carbaminsaurem Ammon dieses letztere durchaus nicht völlig zersetzt wird, sondern im Gegentheil, wenigstens teilweise, unzersetzt bestehen bleibt. Ein „minutenlanges Kochen“ einer Lösung von carbaminsaurem Ammon mit Ammoniak kann also durchaus nicht, wie Hofmeister meint, genügen, um das genannte Salz in Carbonat überzuführen.

### 2. Carbaminsaurer Kalk.

Leitet man in gewöhnliches wässriges Ammoniak (spec. Gew. 0,945) Kohlensäure ein, setzt unter Umschütteln etwas Kalkmilch hinzu, leitet wieder Kohlensäure ein, und fährt in dieser Weise einige Zeit fort, so bemerkt man plötzlich die Ausscheidung kleiner prismatischer Krystalle, welche sich auf Zusatz von Wasser lösen. Man erhält dieselben sehr leicht rein auf folgende Weise. In starkes wässriges Ammoniak (dasselbe darf noch stärker sein, als angegeben, nicht aber schwächer, wenn man gute Ausbeute haben will) leitet man Kohlensäure und setzt von Zeit zu Zeit etwas frische Kalkmilch hinzu, bis man selbst bei heftigem Schütteln keine Lösung mehr wahrnimmt, sondern eine Ausscheidung von Krystallen beginnt; alsdann lässt man etwas absitzen und filtrirt die Lösung direct in etwa das gleiche Volum auf  $0^{\circ}$  abgekühlten ab-

soluten Alkohols. Sofort entsteht ein dicker, amorpher Niederschlag, welcher aber nach einiger Zeit völlig krystallinisch wird. Ist das geschehen, so bringt man ihn am besten in eine weite Glasröhre, in welcher sich ein Filter von Glaswolle und gut ausgewaschenem Quarzsand befindet, saugt die Mutterlauge ab, wäscht zunächst ein Mal mit einer Mischung von etwa gleichen Volumen absoluten Alkohols und starken Ammoniaks, hierauf mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Aether und trocknet ihn sofort durch schnelles Durchsaugen eines trocknen Luftstromes. In Folge der überaus raschen Verdunstung des absoluten Aethers sinkt hierbei die Temperatur im Niederschlage mehrere Grade unter Null, so dass eine Zersetzung durchaus nicht zu befürchten ist. So dargestellt bildet der carbaminsaure-Kalk ein sehr feines, etwas stäubendes, schön krystallinisches Pulver; unter dem Mikroskop sieht man lauter kleine flache Prismen, welche einige Aehnlichkeit mit manchen Gypskrystallen zeigen. Mit Wasser übergossen giebt das Salz zunächst eine vollkommen klare Lösung, allein schon nach einer halben Minute etwa fängt dieselbe an zu opalisiren und wird alsdann rasch undurchsichtig und trübe unter Abscheidung von kohlen saurem Kalk. Löst man dagegen das Salz in wässrigem Ammoniak, so erhält man eine viel beständigere Lösung; dieselbe ist um so haltbarer, je concentrirter das Ammoniak ist. Während die wässrige Lösung sich so schnell trübt, kann man die concentrirt ammoniakalische sogar erhitzen, ohne dass sofort Trübung eintritt, erst in dem Maasse, als Ammoniak entweicht, findet Zersetzung des gelösten Salzes statt. Selbst ein ziemlich schwaches Ammoniak verhindert die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur in hohem Grade; erwärmt man aber eine solche Lösung auf ca.  $50^{\circ}$ , so beginnt sofort Ausscheidung von kohlen saurem Kalk. Aus seiner gesättigten Lösung in warmem Ammoniak krystallisirt es beim Erkalten auf  $0^{\circ}$  in prächtigen vierseitigen Prismen von 1—2 Mm. Länge. Frisch bereitet ist das Salz völlig geruchlos, aber schon nach einigen Stunden entwickelt es einen schwachen Geruch nach Ammoniak,

## 190 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

indem es sich mit seinem eigenen Krystallwasser zersetzt. Daher wurde es unmittelbar nach der Darstellung analysirt und zwar auf folgende Weise. Da die normalen carbaminsauren Salze alle Stickstoff und Metall zu gleichen Aequivalenten enthalten, so muss man zur Neutralisation des Metalls und des bei der Zersetzung frei werdenden Ammoniaks genau doppelt so viel Säure brauchen, als zur Neutralisation des Metalloxyds allein. Hierauf gründete ich mein Verfahren zur Analyse und hatte dabei den Vortheil, dass ich von der procentischen Menge des gebildeten Ammoniaks ganz unabhängig war. Folgende Zahlen erhielt ich bei der Analyse des carbaminsauren Kalks:

1) 0,3105 Grm. wurden im Platintiegel zuerst längere Zeit ganz gelinde erhitzt, später aber ca. 15 Minuten lang offen über dem Gasgebläse; der Rückstand, CaO, wog: 0,1020 Grm. = 32,85 % CaO.

2) 0,2565 Grm. wurden mit ca. 80 Cc. Wasser übergossen, worin sie sich völlig klar lösten, und unmittelbar darauf mit 10,0 Cc. Schwefelsäure (1 Cc. = 0,039558 Grm. SO<sub>3</sub>) versetzt; die Lösung wurde durch mehrere Minuten lang fortgesetztes heftiges Kochen von Kohlensäure befreit und nach völligem Erkalten unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator mittelst Barytwassers (32,5 Cc. = 10,0 Cc. Schwefelsäure) titrirt. Dazu wurden gebraucht: 12,55 Cc. Barytwasser. Hieraus berechnen sich: 0,2429 Grm. SO<sub>3</sub> verbraucht zur Neutralisation von CaO + 2 NH<sub>3</sub> = 94,68 % SO<sub>3</sub>.

Diese Zahlen führen zu der Formel:  $2(\text{NH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , für welche sich folgende Zahlen berechnen:

|   | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| CaO   | 33,13 %    | 32,85 %   |
| SO <sub>3</sub> für CaO + 2 NH <sub>3</sub> | 94,67 „    | 94,68 „   |

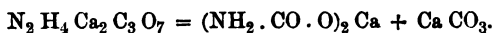
Von Säuren, auch von Essigsäure, wird das Salz sofort unter Aufbrausen zersetzt. Beim Erhitzen zeigt es ein sehr interessantes Verhalten; es entwickelt Ammoniak, Wasserdämpfe und giebt ein krystallinisches Sublimat, vermuthlich von carbaminsaurem und kohlensaurem Ammon. Erhitzt man dabei nicht allzu hoch, etwa im Luftbad auf 95—100°, so wird das Gewicht nach einiger Zeit constant:

0,3669 Grm. wogen nach 8 Stunden bei 95° nur noch 0,2814 Grm., welche Menge sich bei weiterem Erhitzen bis auf 0,2809 Grm. verminderte. Der Rückstand beträgt also 76,56 %.

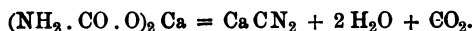
Nach der Gleichung:



sollten 76,92 % Rückstand erhalten werden. Dieser konnte nun bestehen entweder aus Harnstoff und kohlensaurem Kalk, oder aus carbaminsaurem und kohlensaurem Kalk, und der Versuch zeigte, dass letzteres der Fall war. Harnstoff konnte nicht mittelst Alkohols ausgezogen werden, aber mit kaltem Wasser wurde eine Lösung erhalten, welche, sofort filtrirt, sich schnell trübte, sich überhaupt genau so verhielt, wie eine solche von carbaminsaurem Salz. Unter dem Mikroskop zeigte das erhitzte Salz noch die Krystallform des frischen, nur waren die Kryställchen undurchsichtig geworden. Die Formel des Rückstandes löst sich also auf:



Auch wenn der carbaminsaure Kalk mit absolutem Alkohol auf 150° erhitzt wird, entsteht kein Harnstoff; der Rückstand enthält noch wasserfreies carbaminsaures Salz. Dieses letztere ist bei weiterem Erhitzen ziemlich beständig; bei 180° zersetzt es sich noch nicht, und erst bei einer Temperatur, bei welcher gewöhnliches Glas zu erweichen beginnt, findet eine Zersetzung statt, welche sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Die Verbindung  $\text{CaCN}_2$  ist Calciumcyanid, d. h. ein Cyanamid, dessen beide Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Calciumatom substituirt sind. Der Nachweis gelingt sehr leicht, wenn man den fraglichen Rückstand in Wasser löst und filtrirt; im Filtrat erzeugt essigsäures Kupferoxyd eine braunschwarze, in Ammoniak leicht lösliche Fällung, und diese Lösung giebt sodann mit Silberlösung einen gelben, in Ammoniak fast nicht, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag<sup>1)</sup>. Durch diese Re-

<sup>1)</sup> Ich möchte hierbei noch auf einen Umstand betreffs der Löslichkeitsverhältnisse des Silbercyanids aufmerksam machen, der wohl Beachtung verdient: während nämlich diese Verbindung sowohl in

## 192 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

actionen ist die Gegenwart des Cyanamids mit völliger Sicherheit nachgewiesen; übrigens mag noch bemerkt werden, dass Kalkmilch sich in wässrigem Cyanamid mit grösster Leichtigkeit zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflöst.

Carbaminsauren Kalk habe ich auch erhalten, als ich eine ammoniakalische Lösung des käuflichen festen kohlen-sauren Ammoniaks mit Chlorcalcium ausfällte und das Filtrat mit Alkohol versetzte; der anfänglich amorphe Niederschlag wurde allmählich krystallinisch und zeigte dann unter dem Mikroskop die Formen des carbaminsauren Kalks; in Wasser war er grösstentheils löslich, die filtrirte Lösung trübte sich in kürzester Zeit und schied eine ziemliche Menge kohlen-sauren Kalks aus. Die ursprüngliche Lösung enthielt also carbaminsaures Ammon.

### 3. Carbaminsaurer Strontian.

Dieses Salz kann man in ganz ähnlicher Weise darstellen wie das soeben beschriebene. In concentrirtes wässriges Ammoniak leitet man Kohlensäure ein und fügt alsdann in Wasser aufgeschlämmte Strontiankrystalle hinzu; dies wird ein paar Mal wiederholt, bis sich nichts mehr löst, und nun sofort in Alkohol von 0° filtrirt. Das Salz fällt zunächst amorph aus, geht aber bald in den krystallinischen Zustand über und wird schliesslich in derselben Weise gewaschen und getrocknet wie das Kalksalz.

Der carbaminsaure Strontian bildet weisse glänzende Blättchen, deren Form unter dem Mikroskop nicht deutlich zu erkennen war; doch schienen rhombische Winkel vorhanden zu sein. Er enthält, im Gegensatze zum Kalksalz, kein Krystallwasser, so dass sich hier ein ähnliches Verhältniss zeigt wie bei den salpetersauren, schwefel-

---

reinem Ammoniak, als auch in neutralem salpetersaurem Ammon nahezu ganz unlöslich ist, löst sie sich mit grösster Leichtigkeit in einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Ammon, wird aber aus dieser Lösung beim Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure fast völlig wieder ausgefällt.

sauren und kohlen-sauren Salzen dieser beiden Erden; in Wasser ist er ziemlich leicht vollkommen klar löslich, allein die Lösung ist noch unbeständiger als die des Kalksalzes, und trübt sich fast augenblicklich. Die ammoniakalische Lösung des Salzes ist dagegen haltbar; sie setzt nur sehr langsam etwas kohlen-saures Salz ab und um so langsamer, je concentrirter das Ammoniak ist. Da das trockne Salz wasserfrei ist, hält es sich auch beim Aufbewahren viel besser als das Kalksalz; es zersetzt sich nur etwas mit dem Wasserdampf der Atmosphäre, so dass das Präparat erst nach öfterem Oeffnen des Gefäßes schwach nach Ammoniak zu riechen beginnt; es löst sich aber selbst dann noch fast ganz klar in Wasser auf. Beim Erhitzen verhält es sich ganz wie das trockne Kalksalz, es giebt etwas krystallinisches Sublimat und im Rückstand lässt sich Cyanamid mittelst Kupfer- und Silberlösung leicht nachweisen.

Bei der Analyse des frisch bereiteten Salzes wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,3145 Grm. wurden im Platintiegel anfangs ganz gelinde erhitzt, dann stärker und zuletzt bei vollem Luftzutritt schwach geglüht; es hinterblieben 0,2245 Grm. kohlen-saurer Strontian, dessen Gewicht sich durch Befeuchten mit kohlen-saurem Ammon, Abdampfen und schwaches Glühen nicht änderte, = 71,38 %  $\text{SrCO}_3$ .

2) 0,2910 Grm. wurden in Wasser gelöst, sofort mit 10,0 Cc. Schwefelsäure versetzt, 10 Minuten lang heftig gekocht und nach dem Erkalten mit Barytwasser und Rosolsäure titirt. Gebraucht wurden: 14,0 Cc. Barytlösung; hieraus berechnen sich 0,22545 Grm.  $\text{SO}_3$ , verbraucht zur Neutralisation von  $\text{SrO} + 2 \text{NH}_3$ , = 77,47 %  $\text{SO}_3$ .

Diese Resultate führen zu der Formel:  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{Sr}$ , für welche sich folgende Zahlen berechnen:

|  | Berechnet. | Gefunden. |
|--|------------|-----------|
| $\text{SrCO}_3$                                | 71,08 %    | 71,38 %   |
| $\text{SO}_3$ für $\text{SrO} + 2 \text{NH}_3$ | 77,11 „    | 77,47 „   |

#### 4. Carbaminsaurer Baryt.

Dieses Salz wurde nicht im festen Zustande erhalten. Leit man in wässriges Ammoniak Kohlensäure und giebt



## 194 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

Barytwasser hinzu, so entsteht sofort ein Niederschlag von kohlen-saurem Baryt, ebenso, wenn man eine Lösung von carbaminsaurem Ammon mit Barytwasser versetzt. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält zwar carbaminsauren Baryt, denn sie trübt sich beim Stehen auch bei 0° ziemlich rasch unter Abscheidung von kohlen-saurem Baryt, aber in fester Form konnte das Salz nicht daraus abgeschieden werden. Mit Alkohol versetzt giebt sie zwar einen flockigen Niederschlag, allein dieser verwandelt sich schnell in kohlen-saures Salz und wird in Wasser unlöslich. Dagegen scheint der carbaminsaure Baryt mit Chlorbarium ein Doppelsalz zu bilden, welches auf folgende Weise erhalten wurde. Eine Lösung von Chlorbarium wurde mit etwa dem doppelten Volum starker Ammoniakflüssigkeit vermischt und Kohlensäure eingeleitet, bis sich Krystalle zu bilden begannen. Alsdann wurde abfiltrirt, das Filtrat mit  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  Vol. Alkohol vermischt und in Eiswasser gestellt. Allmählich schied sich ein körniges Krystallpulver ab, welches auf die schon beschriebene Art und Weise gewaschen und getrocknet wurde. In Wasser war es völlig klar löslich, die Lösung trübte sich sehr schnell; die ammoniakalische Lösung war dagegen etwas beständiger. Es enthielt Chlor; die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0,2480 Grm. wurden gelinde geglüht, wobei der Rückstand zum Theil schmolz; er wog 0,2105 Grm. Er wurde in verdünnter Säure gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, eingedampft und geglüht. Erhalten: 0,2450 Grm.  $\text{Ba SO}_4$  = 0,1441 Grm. Ba = 58,09 %.

2) 0,3820 Grm. wurden in Wasser gelöst, mit 10,0 Cc. Schwefelsäure versetzt, 5 Minuten gekocht und mit Barytwasser zurücktitrirt. Gebrauch: 20,8 Cc. Barytlösung; hieraus berechnen sich als zur Neutralisation von  $\text{Ba O} + 2 \text{NH}_3$  nöthig: 0,1424 Grm.  $\text{SO}_3$  = 37,28 %.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine einfache Formel berechnen, allein sie deuten doch darauf hin, dass hier möglicherweise eine Verbindung von der Formel:  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{Ba} + \text{Ba Cl}_2$  vorgelegen hat. Diese müsste nämlich enthalten: 58,9 % Ba (gef. 58,1 %) und würde für die Neutralisation von  $\text{Ba} + 2 \text{NH}_3$  verlangen: 34,4 %  $\text{SO}_3$  (gef. 37,28 %; diese Zahl ist jedenfalls zu hoch; als diese

Bestimmung ausgeführt wurde, war es mir noch unbekannt, dass die Verbindung Chlor enthielt; bei dem 5 Minuten fortgesetzten heftigen Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit ist aber jedenfalls etwas Salzsäure mit der Kohlensäure entwichen und deshalb das Resultat zu hoch ausgefallen).

#### 5. Carbaminsaures Lithion.

Dieses Salz habe ich auch nicht im festen Zustande erhalten können. Lithionhydrat wurde in starkem wässrigem Ammoniak gelöst und Kohlensäure eingeleitet; es entstand sofort ein geringer feinpulveriger Niederschlag, welcher, wie schon oben beschrieben, gewaschen und getrocknet wurde. Derselbe war krystallinisch, in Wasser schwer löslich, entwickelte beim Erhitzen ein wenig Ammoniak und bestand der Hauptmenge nach aus kohlen-saurem Lithion. Die ammoniakalische Mutterlauge davon gab selbst mit dem mehrfachen Volumen Alkohol keine irgend bedeutende Fällung, dagegen liessen sich in ihr grosse Mengen Carbaminsäure und auch Lithion nachweisen; im Verlauf einiger Tage setzte sie allmählich noch kohlen-saures Lithion an den Wänden und auf dem Boden ab. Da Lithion in Alkohol nahezu unlöslich ist (auch metallisches Lithium löst sich nicht in absolutem Alkohol, sondern verwandelt sich in weisse Flocken unter Wasserstoffentwicklung), so konnte ich den Weg, der mich zur Darstellung carbaminsaurer Alkalien geführt hat, hier nicht einschlagen; vielleicht gelingt die Darstellung, wenn man mit methylalkoholischen Lösungen arbeitet (metallisches Lithium und wasserfreies Lithion lösen sich verhältnissmässig leicht in wasserfreiem Holzgeist, ähnlich wie wasserfreier Baryt).

#### 6. Carbaminsaures Natron.

Dasselbe kann leicht auf folgende Art und Weise chemisch rein erhalten werden. Zu einer concentrirten

## 196. Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

Lösung von carbaminsaurem Ammon in wässrigem Ammoniak setzt man allmählich eine alkoholische Lösung von Natriumalkoholat; je nach Concentration und Temperatur scheiden sich hierbei entweder Krystalle ab, oder eine ölige Flüssigkeit, welche beim Schütteln, so wie auf Zusatz von mehr absolutem Alkohol schön krystallinisch erstarrt. Man wäscht die Krystalle zunächst mit ammoniakhaltigem Alkohol, dann mit Alkohol und Aether und trocknet sie im Luftstrom. Sie stellen schöne Prismen dar, welche Krystallwasser enthalten und sehr leicht verwittern; schliesst man sie trocken, aber noch mit dem Krystallwasser ein, so zersetzen sie sich bald unter Entwicklung von Ammoniak. Ueber Schwefelsäure verlieren sie rasch alles Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, und das trockne Salz hält sich dann ganz unverändert. Da das Salz ungleichmässig verwittert, so erhielt ich bei der Analyse verschiedener Proben verschiedene, unter sich nicht stimmende Werthe; ich verfuhr deshalb in der Weise, dass ich eine beliebige Menge des Salzes in Wasser löste und von dieser Lösung 25 Cc. mit Schwefelsäure titrirte, andere 25 Cc. aber im Wasserbade eindampfte und schwach glühte. War das Salz carbaminsaures Natron, so musste die durch Eindampfen etc. erhaltene Menge kohlen-saures Natron gerade halb so viel Schwefelsäure zur Neutralisation gebrauchen, wie bei der Titrirung nöthig gewesen war. So wurden folgende Resultate erzielt:

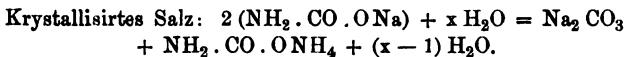
1) 25 Cc. Lösung mit 10,0 Cc. Schwefelsäure 10 Minuten lang heftig gekocht und mit Barytwasser zurücktitrirt. Gebraucht wurden 22,18 Cc. Barytlösung = 6,82 Cc. Schwefelsäure, also von letzterer zur Neutralisation verbraucht: 3,18 Cc.

2) 25 Cc. derselben Lösung hinterliessen beim Eindampfen auf dem Wasserbade und nachherigem gelindem Glühen: 0,0870 Grm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , welches von meiner titrirten Schwefelsäure 1,66 Cc., also fast ganz genau die Hälfte von obiger Menge zur Neutralisation gebrauchen würde.

Dem wasserfreien Salze kommt also die Formel zu:  $\text{NH}_2\text{.CO.O.Na}$ . In Wasser ist es leicht löslich; die frisch bereitete verdünnte Lösung selbst des mehrere Tage alten wasserfreien Salzes bleibt mit Chlorcalciumlösung

zunächst ganz klar und trübt sich erst allmählich, ganz wie die Lösung des reinen carbaminsauren Kalks. Beim Erhitzen zeigt das Salz verschiedenes Verhalten, je nachdem man es in wasserfreiem oder krystallisirtem Zustande anwendet. In letzterem Falle nämlich entwickelt sich sehr viel Ammoniak, Wasser und Kohlensäure, resp. carbaminsaures Ammon, und der Rückstand enthält nur kohlen-saures Natron, ist bei schwacher Hitze nicht schmelzbar; das wasserfreie Salz dagegen entwickelt weniger Ammoniak, resp. carbaminsaures Ammon, aber der Rückstand schmilzt theilweise und enthält cyansaures Natron. Dieses letztere wurde so nachgewiesen, dass zu der Lösung des halb geschmolzenen Rückstandes schwefelsaures Ammon im Ueberschuss zugesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft wurde; Alkohol entzog dem Rückstande Harnstoff, welcher leicht durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, Oxalsäure und beim Erhitzen (Schmelzen, dann Festwerden, Bildung von Biuret und Cyanursäure) mit vollkommener Sicherheit erkannt wurde.

Diese Zersetzungen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



welches entstehende Wasser natürlich auf einen anderen Theil des trocknen Salzes im Sinne der ersten Gleichung einwirkt.

## 7. Carbaminsaures Kali.

Dieses Salz habe ich auf verschiedene Weisen erhalten. Leitet man in verdünnte, mit Ammoniak versetzte Kalilauge Kohlensäure ein, so enthält die Flüssigkeit schon nach ein paar Minuten bedeutende Mengen Carbaminsäure neben Kohlensäure; nach Ausfällung der letzteren kann man leicht carbaminsauren Kalk mittelst Alkohols fällen und unter dem Mikroskop die nadelförmigen Kryställchen erkennen. Setzt man ferner zu der alkoholischen, noch

## 198 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

überschüssiges Ammoniak enthaltenden Mutterlauge von der Darstellung des carbaminsauren Ammons eine Lösung von Kalium in absolutem Alkohol, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, aber nach einigen Stunden setzt sie (bei 0° schneller) prächtige kleine Nadeln und Prismen ab, welche wasserfreies carbaminsaures Kali sind. Es ist zerfliesslich und die entstandene Lösung zersetzt sich sehr schnell; daher kommt es, dass man es nach dem für die Darstellung des Natronsalzes angegebenen Verfahren nicht bereiten kann, man erhält so immer nur ein Oel, welches nicht krystallisirt und schnell viel kohlenaures Salz enthält.

Eine andere Methode, das in Rede stehende Salz darzustellen, ist folgende. Man löst Kalium in stark überschüssigem absolutem Alkohol und sättigt die erhaltene Lösung nahezu mit trockenem Ammoniak bei 0°; leitet man nun trockne Kohlensäure ein, so entsteht ein flockiger, amorpher Niederschlag, der beim Stehen mit der Mutterlauge in etwa 24 Stunden krystallinisch wird (Körner und lange Nadeln). Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Er enthielt in Folge seiner stark hygroskopischen Eigenschaften eine Spur kohlenaures Kali, weshalb die frisch bereitete wässrige Lösung mit Chlorcalcium sofort opalisirend wurde. Die Analyse wurde in derselben Art und Weise ausgeführt wie beim Natronsalz.

1) 25 Cc. einer frisch bereiteten Lösung (Salz nach Methode II dargestellt) wurden mit 10,0 Cc. Schwefelsäure 5 Minuten lang heftig gekocht und mit Barytwasser zurücktitirt; gebraucht: 17,3 Cc. Barytlösung = 5,32 Cc. Schwefelsäure, also von letzterer verbraucht: 4,68 Cc.

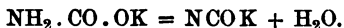
2) 25 Cc. derselben Lösung im Wasserbad eingedampft und der Rückstand schwach geglüht, gaben 0,1750 Grm.  $K_2CO_3$ , welche zu ihrer Neutralisation 2,56 Cc. Schwefelsäure, also ziemlich genau die Hälfte obiger Menge, gebrauchen würden.

Die Formel des Salzes ist also:  $NH_2.CO.O.K.$

Beim trocknen Erhitzen verhält sich das Salz ganz genau wie das trockne Natronsalz; auch hier schmilzt der Rückstand halb und enthält hernach cyansaures Kali, wel-

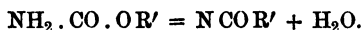
Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze. 199

ches ebenfalls auf die beim Natronsalz angegebene Art und Weise erkannt wurde. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

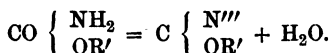


Cyanamid lässt sich weder im Rückstand vom Kalinoch in dem vom Natronsalz nachweisen; die Zersetzung verläuft also anscheinend bei den carbaminsauren Alkalien anders, als bei den carbaminsauren alkalischen Erden. Indessen ist dies nur scheinbar der Fall, indem, wie ich in der folgenden Abhandlung näher nachweisen werde, die primär gebildeten cyansauren alkalischen Erden beim weiteren Erhitzen sofort weiter zerfallen in Kohlensäure und Cyamide.

Alle bis jetzt untersuchten carbaminsauren Salze zeigen demnach das gleiche Verhalten beim Erhitzen; sie zerfallen in cyansaures Salz und Wasser nach der Gleichung:



Auch das carbaminsaure Ammon zersetzt sich in dieser Weise, aber das dabei entstehende cyansaure Ammon verwandelt sich sofort in Harnstoff, während die cyansauren alkalischen Erden in Cyamide und Kohlensäure zerfallen. Der Vorgang, die Wasserabspaltung, ist genau derselbe wie bei der Bildung der Nitrile aus den Amidn, und dies weist darauf hin, dass die entstehenden Cyanate die dem Cyanätholin entsprechenden sein müssen:



Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich zur Genüge, dass die carbaminsauren Salze durchaus nicht so unbeständige Verbindungen sind, als man bisher annehmen zu müssen glaubte, dass sie vielmehr unter Umständen eine ganz bemerkenswerthe Beständigkeit zeigen. Man sieht aber auch, wie ausserordentlich gross die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Ammoniak ist, dass diese beiden sich selbst in Gegenwart der stärksten Basen mit einander zu Carbaminsäure vereinigen, und dieser Befund

## 200 Drechsel: Einige neue carbaminsaure Salze.

ist ein unwiderleglicher Beweis für die früher schon von mir aufgestellte Behauptung<sup>1)</sup>, dass sich Carbaminsäure überall da bildet, wo Kohlensäure und Ammoniak zusammentreffen. Den einschränkenden Zusatz: „im Entstehungszustande“ kann ich jetzt weglassen, nachdem auf so mannichfache Art und Weise dargethan ist, dass sich die genannten Gase auch dann vereinigen, wenn sie bereits fertig gebildet mit einander in Berührung kommen.

### 8. Carbaminsaures Thalliumoxydul

habe ich nicht erhalten können. Eine Lösung von neutralem salpetersaurem Thalliumoxydul wurde mit einer überschüssigen Menge in Ammoniak gelösten carbaminsauren Ammons versetzt; es entstand kein Niederschlag, wohl aber, nachdem noch Alkohol hinzugefügt worden. Derselbe bestand aus prachtvollen farblosen Nadeln, und wurde, wie gewöhnlich, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet (beim Uebergiessen mit Aether färbte er sich oberflächlich schwach braun, jedenfalls in Folge des Ozongehaltes des Aethers). Beim Erhitzen schmolz er leicht unter Entwicklung einer Spur Ammoniak und verhielt sich überhaupt ganz wie kohlenensaures Thalliumoxydul. Die Analyse ergab:

0,5085 Grm. in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, im Wasserbade eingedampft und die überschüssige Schwefelsäure durch möglichst gelindes Erhitzen völlig verjagt, lieferten 0,5465 Grm.  $\text{Th}_2\text{SO}_4$  = 0,4424 Grm.  $\text{Th} = 87,00\%$ .

Kohlenensaures Thalliumoxydul enthält 87,20% Thallium. Also hatte sich das carbaminsaure Thalliumoxydul sofort unter Bildung des kohlenensauren Salzes zersetzt.

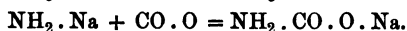
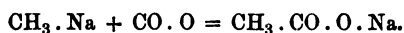
---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 12, 422.

## Zwei neue Bildungsweisen des Cyanamids;

von Demselben.

In der vorhergehenden Abhandlung über carbaminsaure Salze habe ich unter Anderem auch die Thatsache mitgetheilt, dass die carbaminsauren Alkalien beim Erhitzen sich in Cyanate und Wasser zersetzen, während die Salze der alkalischen Erden ein Cyamid hinterlassen. Während die erstere Zersetzung sofort verständlich ist und nichts Auffälliges darbietet, ist dies um so mehr mit der zweiten der Fall, denn es ist a priori nicht einzusehen, warum die Salze der alkalischen Erden ein anderes Verhalten beim Erhitzen zeigen, als die der reinen Alkalien. Allein auch die Bildung der Cyanate aus den Carbamaten der Alkalien erscheint auffällig, wenn man sich einer Beobachtung Geuther's und Beilstein's erinnert, welche fanden<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid cyansaures Natron nicht auftritt, wohl aber Cyanamid. Nach allen Analogien sollte man erwarten, dass Kohlensäure und Natriumamid sich unmittelbar vereinigen zu carbaminsaurem Natron, gerade wie Methylnatrium und Kohlensäure zu essigsaurem Natron:



Dann aber müsste das von Geuther und Beilstein nachgewiesene Cyanamid entweder ein Zersetzungsprodukt des carbaminsauren Natrons sein oder, wenn dies nicht der Fall wäre, in Folge einer secundären Reaction entstehen, welche mit solcher Vollständigkeit verlief, dass die Produkte der primären Reaction völlig aufgebraucht würden. Es gelingt nun in der That leicht, die Richtigkeit dieser letzteren Auffassung für beide in Rede stehende Fälle von Cyanamidbildung nachzuweisen und die secundären Re-

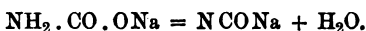
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 108, 93.



## 202 Drechsel: Zwei neue Bildungsweisen d. Cyanamids.

actionen kennen zu lernen, denen die Endpunkte ihre Entstehung verdanken.

Meine Versuche haben ergeben, dass die carbaminsauren Salze der Alkalien sich beim Erhitzen zersetzen in Cyanate und Wasser:



Bildet sich demnach bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid zunächst carbaminsaures Natron, so muss sich dieses (der bei der heftigen Reaction eintretenden starken Erhitzung wegen) sofort weiter zersetzen in Cyanat und Wasser. Nun aber findet das cyansaure Salz stets einen grossen Ueberschuss von Natriumamid vor, und es war also denkbar, dass letzteres sich mit dem ersteren zersetze unter Bildung einer Cyanamidverbindung, etwa nach folgender Gleichung:



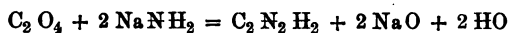
Dinatrium-  
cyanamid.

Das bei diesem Prozesse auftretende Wasser würde natürlich sofort einen anderen Theil Natriumamid in Ammoniak und Natronhydrat zersetzen; auch würde es hierdurch verständlich, dass das Cyanamid aus dem Reactionsprodukt überhaupt isolirt werden kann. Cyanamid selbst verträgt keine hohe Temperatur, sondern zersetzt sich schon bei  $150^\circ$ , und das gewöhnliche Mononatriumcyanid,  $\text{NaHCyN}$ , welches ich<sup>1)</sup> auf nassem Wege dargestellt habe, verträgt auch nicht Glühhitze, ohne sich zu zersetzen, während die Verbindung  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  sehr wohl beständig sein könnte.

Zur Entscheidung dieser Fragen habe ich mir Natriumamid nach der von Geuther und Beilstein angegebenen Methode bereitet und dasselbe auf geschmolzenes cyansaures Kali einwirken lassen; die Reaction ist sehr heftig, es entwickeln sich Ströme von Ammoniak, und aus dem Rückstand lassen sich, wenn kein überschüssiges

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 11, 311.

Cyanat mehr vorhanden, grosse Mengen von Cyanamid gewinnen. Hierdurch ist also der thatsächliche Beweis geliefert, dass die Bildung des Cyanamids nicht nach der von Geuther und Beilstein angenommenen Gleichung<sup>1)</sup>:



erfolgt, sondern dass die Einwirkung der Kohlensäure auf das Natriumamid folgende Bildungen und Zersetzungen veranlasst:

- I.  $\text{NaNH}_2 + \text{CO}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$ .
- II.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa} = \text{NCONa} + \text{H}_2\text{O}^2)$ .
- III.  $\text{NCONa} + \text{NaNH}_2 = \text{Na}_2\text{CN}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Das entstandene Wasser zerlegt selbstverständlich einen anderen Theil Natriumamid in Ammoniak und Natronhydrat.

Bei dieser Gelegenheit muss ich aber eine eigenthümliche Erfahrung erwähnen, die ich bei Darstellung des Natriumamids gemacht habe. Zunächst stellte ich es in Glasgefässen dar, allein diese wurden sehr stark angegriffen, und mein Präparat enthielt stets unmittelbar viel Cyanamid. Direct in Wasser gelöst gab es mit Silber-salzen den bekannten hochgelben Niederschlag von Silber-cyanid, bisweilen sogar in reichlicher Menge. Ich habe deshalb, d. h. um die Bildung des Cyanamids, welche doch offenbar nur der Gegenwart von Kohlensäure im Ammoniakgase ihren Ursprung verdankt, völlig zu vermeiden, das Natrium in einem Kupferschiffchen geschmolzen, welches vorher ausgeglüht und im Wasserstoffstrom reducirt worden war, und ein Ammoniakgas angewendet,

<sup>1)</sup> C = 6, O = 8, H = 1.

<sup>2)</sup> Diese beiden Gleichungen zeigen auch, dass die Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid der des Schwefelkohlenstoffs ganz analog ist; bei letzterer wird sich zunächst sulfocarbaminsaures Natron bilden, welches sofort in Rhodannatrium und Schwefelwasserstoff zerfällt:

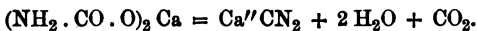
- I.  $\text{NaNH}_2 + \text{CS}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SNa}$ .
- II.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SNa} = \text{NCSNa} + \text{H}_2\text{S}$ .

Diese beiden Endprodukte sind von Geuther und Beilstein nachgewiesen worden.

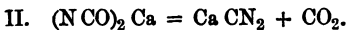
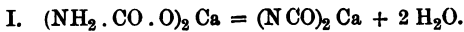
welches aus starker, mit Kalilauge versetzter Ammoniakflüssigkeit durch gelindes Erwärmen entwickelt und hierauf durch concentrirte Kalilauge, eine Woulff'sche Flasche mit Kalibimstein, eine ca. 2 Liter haltende Flasche mit gebranntem Kalk und schliesslich ein U-Rohr mit Aetzkali geleitet wurde. Jenseits der Röhre mit dem Metall musste es wiederum eine Flasche mit gebranntem Kalk passiren und gelangte nun erst zur Absorption. Trotz aller dieser Vorsichtsmaassregeln ist es mir nicht gelungen, ein völlig cyanamidfreies Präparat zu erhalten; geschmolzen war es bräunlich gelb und erstarrte beim Abkühlen unter geringer Gasentwicklung (von absorbirtem Ammoniak herrührend?) zu einer weissen, krystallinischen Masse. Von dieser wurde ein grösseres Stück in zwei annähernd gleich grosse zerbrochen, das eine unmittelbar in Wasser gelöst und auf Cyanamid geprüft; es enthielt eine Spur, denn die Lösung trübte sich mit ammoniakalischer Silberlösung, und der, allerdings sehr geringe, Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen, auf ein Uhrschälchen gespült und auf dem Wasserbade getrocknet; das von dem Uhrglase abgekratzte Pulver (etwa so viel wie ein Stecknadelkopf) wurde in einem Röhrchen erhitzt, wobei es sich erst dunkler färbte und dann mit schwacher Feuererscheinung verpuffte. Das andere Stück dagegen wurde mit etwas cyansaurem Kali in einem Probirröhrchen zusammengeschmolzen und die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgezogen; die Lösung enthielt sehr grosse Mengen von Cyanamid. Der Silberniederschlag wurde zunächst ausgewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, filtrirt, mit möglichst wenig Ammoniak gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Er färbte sich beim Erhitzen dunkler und verpuffte sodann; mit einer ungenügenden Menge Salzsäure zersetzt, Filtrat mit einer Spur Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, lieferte er einen Rückstand, welcher unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrte und beim Erhitzen im Röhrchen sich genau wie Cyanamid verhielt, auch mit essigsäurem Kupferoxyd einen braunschwarzen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag gab.

Der Unterschied in der Menge des vorhandenen Cyanamids war in beiden Fällen (ursprüngliches Natriumamid und dieses mit cyansaurem Kali geschmolzen) so ausserordentlich, dass ein Zweifel über die Entstehung desselben bei der in Rede stehenden Reaction nicht aufkommen kann, vielmehr die Richtigkeit der von mir aufgestellten Behauptung dadurch völlig erwiesen wird. Man ersieht aber aus den mitgetheilten Beobachtungen (ich habe im Ganzen die Darstellung des Natriumamids etwa sechs Mal wiederholt), wie ausserordentlich schwierig es ist, das Ammoniakgas von jeder Spur Kohlensäure zu befreien — übrigens ist der Cyanamidgehalt des Präparats in der Regel nicht in der ganzen Masse derselbe, am grössten ist er, namentlich wenn man in Glasgefässen arbeitet, oder wenn etwas der Schmelze über die Ränder des Kupferschiffchens steigt und aussen erstarrt in diesen äussersten Theilen der Masse.

Ich wende mich nun zu dem anderen Falle, zu der Bildung des Cyanamids aus carbaminsaurem Kalk oder Strontian. Für diese Reaction habe ich in der vorhergehenden Abhandlung folgende Gleichung aufgestellt, welche nur die Anfangs- und Endglieder berücksichtigt:



Nehmen wir indessen an, dass auch in diesem Falle zwei Reactionen hinter einander verlaufen, und dass die erste, wie bei den Alkalisalzen, darin bestehe, dass das carbaminsaure Salz in cyansaures und Wasser zerfällt, so musste nothwendig das Cyamid als Zersetzungsprodukt des Cyanats auftreten. Folgende beide Gleichungen drücken die vermutheten Zersetzungen aus:



Von einer derartigen Zersetzung des cyansauren Kalks war bisher noch nichts bekannt, da dieses Salz überhaupt noch wenig untersucht ist; ich habe daher einige Versuche in dieser Richtung angestellt, welche allerdings sofort die Richtigkeit meiner oben aufgestellten Vermuthung mit

## 206 Drechsel: Zwei neue Bildungsweisen d. Cyanamids.

völliger Sicherheit erwiesen. Da aber der cyansaure Kalk nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen aus seinen Lösungen nicht im festen Zustande erhalten werden kann, so benutzte ich an seiner Statt ein Gemenge von wasserfreiem Chlorcalcium mit cyansaurem Kali. Der Versuch selbst wurde folgender Maassen angestellt: In einem gewogenen Platintiegel wurde käufliches geschmolzenes Chlorcalcium erhitzt, bis alles Wasser entwichen war, und hierauf gewogen, seine Menge betrug 3 Grm. Hierauf wurden 2 Mol. cyansaures Kali (4,5 Grm.) hinzugefügt, und bis zum Schmelzen dieses letzteren Salzes erhitzt. Das Chlorcalcium löst sich in diesem geschmolzenen Salze mit grösster Leichtigkeit zu einer dünnen, farblosen, nur ganz leicht getrübbten Flüssigkeit auf. Nun wurde die Masse vorsichtig weiter erhitzt, wobei sofort eine starke Kohlensäureentwicklung eintrat unter gleichzeitiger Ausscheidung eines pulverigen weissen Niederschlages; der Tiegel wurde bedeckt gehalten und die Temperatur so regulirt, dass der Boden des Tiegels selbst gegen Ende der Operation kaum sichtbar roth glühte. Dabei nahm die Masse an Consistenz allmählich zu und wurde schliesslich fest. Nach völligem Erkalten wurde die Schmelze in kaltem Wasser gelöst, von einer geringen Menge kohlen-sauren Kalks abfiltrirt und mit ammoniakalischer Silberlösung ausgefällt; es entstand eine grosse Menge eines hochgelben, in Ammoniak unlöslichen Niederschlages, der abfiltrirt, ausgewaschen, in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit möglichst wenig Ammoniak wieder ausgefällt wurde. Nun wurde er wieder abfiltrirt, ausgewaschen und die grössere Hälfte, in Wasser angerührt, mit Salzsäure fast völlig zersetzt, das Filtrat mit einer Spur Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand blieb beim Erkalten unter dem Exsiccator zunächst flüssig, erstarrte aber beim Kratzen mit einer Messerspitze sehr schön krystallinisch. Diese krystallisirte Masse verhielt sich absolut wie Cyanamid, sie schmolz bei gelinder Wärme und zersetzte sich bei höherer Temperatur plötzlich unter Entwicklung von

## Drechsel: Zwei neue Bildungsweisen d. Cyanamids. 207

Ammoniak und Hinterlassung eines festen gelben Rückstandes von Melam; ihre wässrige Lösung gab mit Blei-, Silber- und Kupfersalzen die für das Cyanamid so charakteristischen Niederschläge. Die andere Hälfte der ursprünglichen Silberverbindung wurde im Luftbade getrocknet; sie zersetzte sich beim Erhitzen unter Verpuffung und schwacher Feuererscheinung.

Diese Thatsachen lassen keine andere Deutung zu, als die, dass der cyansaure Kalk sich beim Erhitzen wirklich nach der oben aufgestellten Gleichung zersetzt; um aber auch dem möglichen Einwande, dass die Gegenwart des Chlornatriums von Einfluss sein könne, zu begegnen, habe ich noch das Verhalten des cyansauren Baryts untersucht. Dieses Salz erhält man nach Berzelius leicht, indem man cyanursauren Baryt,  $Ba_2 H_2 (C_3 O_3)_2$ , für sich erhitzt; das Salz entwickelt dabei Wasserdämpfe, später Cyansäuredampf, resp. deren Zersetzungsprodukte, und schmilzt schliesslich bei schwacher Rothgluth zu einer farblosen Flüssigkeit. Ich habe den Versuch im Platintiegel angestellt und die Temperatur möglichst niedrig gehalten; allein die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst enthielt schon geringe Mengen von Cyanamid, wie der braunschwarze Niederschlag bewies, den essigsäures Kupfer in der Flüssigkeit erzeugte; auch war schon beim Zusammenschmelzen eine schwache Gasentwicklung wahrzunehmen gewesen. Nun wurde der geschmolzene cyansaure Baryt stärker erhitzt, bis zur hellen Rothgluth; sofort trat starke Gasentwicklung ein, die Masse verdickte sich und wurde schliesslich fast ganz fest. Nach dem Erkalten wurde die ganz weiss gebliebene Masse in Wasser gebracht, worin sie sich unter Zurücklassung eines weissen Pulvers grösstentheils auflöste; die Lösung enthielt grosse Mengen Cyanamid, welches durch die Reactionen mit Kupfer-, Silber- und Bleilösung nachgewiesen wurde. Ganz ebenso verhält sich ferner das cyansaure Thalliumoxydul. Dieses Salz, dargestellt durch Fällung einer weingeistigen Lösung von essigsäurem Thalliumoxydul mit einer eben solchen von cyansaurem Kali, schmilzt bei sehr vorsich-

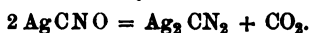
## 208 Drechsel: Zwei neue Bildungsweisen d. Cyanamids.

tigem Erhitzen zunächst zu einer ganz hellgelben, fast farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; erhitzt man etwas stärker, so tritt Kohlensäureentwicklung ein, bisweilen unter einer Art schwacher Verpuffung, und der flüssige Rückstand färbt sich nach und nach prächtig blutroth. Untersucht man nach dem Erkalten die Schmelze, so findet man dieselbe noch theilweise in Wasser löslich, die Lösung giebt mit Kupfersalzen einen schwarzbraunen, in Ammoniak löslichen, mit Silbersalzen dagegen einen gelben, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag; Beweis genug, dass auch hier Cyanamid vorhanden ist.

Der cyansaure Baryt und das cyansaure Thalliumoxydul verhalten sich demnach ganz wie der cyansaure Kalk, und ich stehe nicht an, die Vermuthung auszusprechen, dass sich alle cyansauren Salze in ähnlicher Weise verhalten möchten, mit Ausnahme der Alkalisalze. Cyansaures Kali giebt nur in heftiger Glühhitze einige wenige Gasblasen aus, in der Lösung der Schmelze lässt sich aber kein Cyanamid nachweisen; vielleicht verbindet es sich unmittelbar mit noch überschüssigem cyansaurem Kali zu amidodicyansaurem Salz oder einer ähnlichen Verbindung. Alle übrigen Metalleyanate zersetzen sich aber in Metallcyanid und Kohlensäure, in derselben Weise, wie die cyansauren alkalischen Erden, für welche Ansicht namentlich das von Liebig studirte Verhalten des trocknen cyansauren Silberoxyds beim Erhitzen spricht. Dieses Salz<sup>1)</sup> zeigt nämlich bei starkem Erhitzen eine Feuererscheinung und entwickelt mit Heftigkeit sehr viel Gas, von welchem die letzten Portionen 10 Vol. N auf 22 Vol. CO<sub>2</sub> enthalten. Nun aber ist es bekannt, dass das Silbercyanid Ag<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> bei nicht sehr hoher Temperatur mit grosser Heftigkeit und unter schwacher Feuererscheinung verpufft, wobei ein kohlen- und stickstoffhaltiges Silber zurückbleibt; dieses Silbercyanid müsste sich aber gerade bilden, wenn sich cyansaures Silberoxyd unter Kohlensäure-

1) Gmelin-Kraut, Handbuch, 4. Aufl. 4, 453.

abgabe zersetzt. Da nun die Kohlensäure direct nachgewiesen worden ist, so ist nichts natürlicher und einfacher, als die Zersetzung dieses Salzes in ähnlicher Weise zu interpretiren, wie die der cyansauren alkalischen Erden:



Die Temperatur, bei welcher diese Zersetzung eintritt, ist ohne Zweifel die nämliche, oder eine nicht viel niedrigere als die, bei welcher die Verbindung  $\text{Ag}_2 \text{CN}_2$  verpufft, und daraus erklärt es sich, dass man bisher diese erste Phase noch nicht direct beobachtet hat. Vielleicht gelingt es, die Zersetzung im Vacuum bei einer niedrigeren Temperatur zu erzielen, bei welcher das Silbercyanamid noch beständig ist.

Die Zersetzung der Cyanate in Cyamide und Kohlensäure ist aber noch in einer anderen Hinsicht von Interesse. Durch Fällung oder überhaupt auf nassem Wege lassen sich nämlich gewisse Metallderivate des Cyanamids nicht darstellen, deren Existenz man andererseits wohl vermuthen sollte; so namentlich die dem Silbercyanamid  $\text{Ag}_2 \text{CN}_2$  entsprechenden Verbindungen  $\text{K}_2 \text{CN}_2$ ,  $\text{Na}_2 \text{CN}_2$ ,  $\text{CaCN}_2$  etc. Ich habe früher schon darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, dass es mir nicht gelingen wollte, diese Körper zu erhalten, und ich kann heute noch hinzufügen, dass zwar Kalkmilch leicht von wässrigem Cyanamid gelöst wird zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche beim Eindampfen im Vacuum krystallisirt; aber auch die in dieser Lösung enthaltene Verbindung ist nicht  $\text{CaCN}_2$ , sondern  $\text{CaH}_2 \text{C}_2 \text{N}_4$ , entsprechend  $\text{NaHCN}_2$ , denn wenn man ihre wässrige Lösung mit ganz neutralem salpetersaurem Silberoxyd ausfällt, so entsteht eine stark saure Flüssigkeit, nach der Gleichung:

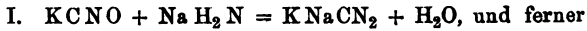


Nach den beiden, im Vorstehenden von mir mitgetheilten Methoden erhält man aber gerade diese, dem Silbercyanamid entsprechenden Verbindungen, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 11, 313.



## 210 Drechsel: Zwei neue Bildungsweisen d. Cyanamids.



Diese Körper besitzen nun einige bemerkenswerthe Eigenschaften. Während das Mononatriumcyanamid,  $\text{NaHCN}_2$ , sich beim Erhitzen leicht zersetzt<sup>1)</sup>, zeigen diese neuen Verbindungen viel grössere Beständigkeit in der Hitze;  $\text{KNaCN}_2$  kann man ziemlich bis zum anfangenden Glühen erhitzen, ebenso  $\text{Ti}_2\text{CN}_2$ ;  $\text{BaCN}_2$  und  $\text{CaCN}_2$  vertragen wirkliche Glühhitze, wenigstens bei abgehaltener Luft. Von Wasser aber werden sie zersetzt, unter Abscheidung der Hälfte des Metalls und Bildung der Monoverbindung, wie aus dem Verhalten der Kalkverbindung deutlich hervorgeht. Behandelt man diese nämlich mit verhältnissmässig wenig Wasser, so bleibt ein weisser pulveriger Rückstand ungelöst, der sich beim Auswaschen allmählich löst, das Filtrat verhält sich wie Kalkwasser. Folgende Gleichung drückt diese Zersetzung aus:



Schliesslich muss ich noch hinzufügen, dass die Ausbeute an Cyanamid beim Schmelzen eines Gemenges von Chlorcalcium und cyansaurem Kali eine sehr beträchtliche ist; namentlich für Vorlesungszwecke dürfte sich diese Reaction sehr empfehlen, da man sich vermittelst derselben binnen wenigen Minuten eine Lösung herstellen kann, welche unmittelbar alle Reactionen des Cyanamids zeigt und nicht erst eingedampft zu werden braucht. Ich lasse soeben Versuche darüber anstellen, ob sich auf diese Reaction eine bequeme und billige Darstellungsmethode für Cyanamid gründen lässt, und werde die erhaltenen Resultate seiner Zeit mittheilen.

Leipzig, den 8. Juli 1877.

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 11, 312.

## Ueber die Einwirkung von Ferridcyaniden auf metallisches Silber;

von

**Josef Maria Eder.**

Vor geraumer Zeit fand Schönbein<sup>1)</sup>, dass Ferridcyankalium im Allgemeinen von Metallen zu Ferrocyanalkalium reducirt wird und dass dieselben sich mit Ferrocyanmetallen bedecken.

Der Verlauf der Reaction, speciell jener bei Anwendung von Silber ist nicht näher quantitativ untersucht. Derselbe erregte für mich nicht nur in theoretischer Beziehung Interesse, sondern auch in praktischer, weil von v. Tóth und mir eine in der Photographie sehr verwendbare Kräftigungsmethode der Silbernegative angegeben wurde, welche im Wesentlichen darin besteht, dass man die letzteren mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz und Bleinitrat übergiesst, wodurch das Negativ an Intensität ausserordentlich gewinnt<sup>2)</sup>.

Ich studirte zuerst die Einwirkung von Ferridcyanalkalium auf metallisches Silber<sup>3)</sup>.

Eine ziemlich concentrirte Lösung von reinem Ferridcyanalkalium liess ich mehrere Stunden lang auf noch feuchtes, frisch mit Eisenvitriol aus Silbernitrat reducirtes und gut gewaschenes Silber wirken. Die Farbe des Silbers ging in eine bräunlich-weiße über. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung war frei von Silber und enthielt jetzt Ferrocyanalkalium. Der Rückstand enthielt kein Kalium und zeigte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet folgende Zusammensetzung:

---

1) Pogg. Ann. 67, 89.

2) Chem. Centralbl. 1877, S. 48 u. 60. — Aus Photograph. Correspondenz 13, 10.

3) Im Auszuge mitgetheilt: Chem. Centralbl. 1876, S. 569.

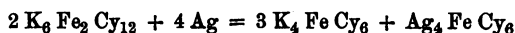
## 212 Eder: Ueber die Einwirkung von Ferridcyaniden

|      | Berechnete proc.<br>Zusammensetzung. | Gefunden. |
|------|--------------------------------------|-----------|
| 4 Ag | 67,09                                | 69,73     |
| Fe   | 8,69                                 | 7,96      |
| 6 Cy | 24,22                                | —         |
|      | 100,00                               |           |

Die Analyse wurde in der Art vorgenommen, dass 0,4238 Grm. der Silberverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt wurden, das Silber dann als Chlorid gefällt und das Eisen titrimetrisch bestimmt wurde. Die gefundenen Mengen von AgCl = 0,3924 Grm. und Fe = 0,0337 Grm., indem 15,8 Cc. Chamäleonlösung, wovon 1 Cc. = 0,00213 Grm. Eisen war, verbraucht wurden, liessen obige Zusammensetzung berechnen.

Die Zusammensetzung kommt also der des Ferrocyan-silbers so ziemlich nahe, jedoch scheint sich ein Theil des Silbers der Umsetzung entzogen zu haben, woher der zu hohe Befund stammt.

Um mich von der Richtigkeit der Vermuthung, die Reaction gehe nach der Gleichung



vor sich, zu überzeugen, liess ich wieder in der oben beschriebenen Weise Ferridcyankalium auf frisch gefälltes Silber wirken und bestimmte, wie viel Ferrocyan in der Lösung als Ferrocyankalium vorhanden, und wie viel an das Silber gebunden ist.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. In die Lösung gingen 0,439 Grm. Ferrocyankalium; denn es wurden nach de Haen's Methode<sup>1)</sup> 16,2 Cc. übermangansaures Kali verbraucht, wovon 1 Cc. = 0,0271 Grm. krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz war.

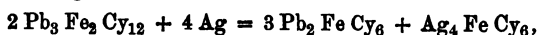
2. Die unlösliche Silberverbindung wurde mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen und dann mit Chamäleon titirt; der Verbrauch von 5,4 Cc. entsprach 0,146 Grm. Ferrocyankalium.

Es ist also im Niederschlag nur  $\frac{1}{3}$  des in der Lösung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 90, 160.

befindlichen Ferrocyanen enthalten, woraus folgt, dass Ferridcyankalium und Silber sich in Ferrocyankalium und Ferrocyan Silber nach dem oben angegebenen Schema umsetzen.

Ich nahm nun an, Ferridcyanblei wirke dem Ferridcyankalium analog; es bilde sich bei der Einwirkung desselben auf Silber: Ferrocyan Silber und Ferrocyanblei nach der Gleichung

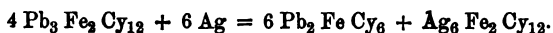


ohne weitere Versuche anzustellen.

Diese letztere Ansicht wurde von Prof. Wartha<sup>1)</sup> angegriffen, ohne dass er meine Zersetzungsgleichung für rothes Blutlaugensalz und Silber in Zweifel zog.

Wartha fand: das Produkt der Einwirkung von Ferridcyanblei auf metallisches Silber ist orangegelb; diese Farbe verschwindet beim Uebergiessen mit Wasser, welches geringe Mengen unterschwefligsaures Natron enthält, ebenso nach der Einwirkung von Zinkstaub.

Daraus schliesst nun Wartha, die Farbe stamme von Ferridcyansilber her, und gestützt auf die Gewichtszunahme, die Blattsilber in einer Lösung von Ferridcyanblei erlitt, und welche mit Wartha's Berechnung<sup>2)</sup> stimmte, stellte er folgende Zersetzungsgleichung auf



Nach Wartha's Behauptung bestände also der Niederschlag aus Ferridcyansilber und Ferrocyanblei, während ich sowohl Silber wie Blei in der Form von Ferrocyaniden vorhanden annahm.

Weil die a. a. O. beschriebenen Experimente aber für Wartha's Gleichung nicht entscheidend sind und mit meinen sonstigen Erfahrungen nicht übereinstimmten, stellte ich eingehendere Untersuchungen über den Process an, deren Endergebniss meine frühere Ansicht bestätigten.

1) Photograph. Correspondenz 14, 154.

2) Es wogen 0,1547 Grm. Silber nach der Digestion 1,178 Grm. Nach Wartha's Gleichung sollten 1,1539 Grm., nach meiner 0,903 Grm. resultiren.

## 214 Eder: Ueber die Einwirkung von Ferridcyaniden

Wenn man eine Lösung von Ferridcyanblei auf fein zertheiltes Silber einwirken lässt, so bildet sich nach kurzer Zeit ein voluminöser orangegeletter Niederschlag. Um das Eindringen der Flüssigkeit in das trockne schwammige Silber zu erleichtern, brachte ich das Gemenge unter die Luftpumpe und presste durch Evacuation die Lösung in das Silber. Nach 3 tägiger Einwirkung im Dunklen<sup>1)</sup> sammelte ich den Niederschlag und wusch bis zum Verschwinden der Ferridcyanreaction im Waschwasser.

Das vollständige Auswaschen geht unendlich schwierig vor sich; eine Menge von 1,6 Grm. des Niederschlages musste ich über 200 Mal waschen, was bei der Capacität des Filters von 12 Cc. etwa  $2\frac{1}{2}$  Liter Waschwasser ausmacht. Der Niederschlag wird dabei immer heller und heller, und endlich ist er nur mehr blassgelblich oder, wenn man langsam arbeitet, grünlich (durch die Zersetzung des Ferrocyanbleis); die gelblichen Waschwässer enthalten Ferridcyanblei, wie ich mich durch Eindampfen und Analysiren überzeugte.

Bemerkenswerth ist, dass das metallische Silber in verdünnten Lösungen von Ferridcyanblei weniger intensiv orangegeletter gefärbt wird und leichter auszuwaschen ist, als nach der Einwirkung von concentrirteren.

Als ich den erwähnten Niederschlag endlich genug gewaschen hatte, trocknete ich denselben bei  $30-40^{\circ}$  und liess ihn dann 3 Tage lang im luftleeren Raum über Schwefelsäure stehen. Ferrocyanblei hätte wohl das Trocknen bei  $100^{\circ}$  vertragen<sup>2)</sup>, aber ich fürchtete dabei die Silberverbindung zu zersetzen<sup>3)</sup>.

Ich hatte 0,2830 Grm. Silber in die Lösung von

---

1) Ferridcyanblei zersetzt sich in der wässrigen Lösung ziemlich rasch, so dass nach mehreren Tagen ein merklicher Bodensatz eines grünlich-weißen Niederschlages sich vorfindet.

2) Vergl. die neuesten Untersuchungen Wyruboff's über Ferrocyanide. Ann. ch. phys. [5] 8, 444.

3) Leider giebt Prof. Wartha die Temperatur nicht an, bei welcher er den Niederschlag trocknete, obschon dies bei der leichten Zersetzlichkeit von Ferro- und Ferridcyanblei wichtig erscheint.

Ferridcyanblei gebracht; nach beendigter Einwirkung, Waschen und Trocknen wog der Niederschlag 1,6398 Grm., was mit der nach meiner Gleichung berechneten Menge: 1,6519 Grm. so ziemlich, aber absolut nicht mit der nach Wartha's Zersetzungsgleichung berechneten Menge: 2,1111 Grm. stimmt. Der etwas zu niedrige Silberbefund erklärt sich durch die nicht ganz vollständige Umsetzung des Silbers in das Ferrocyanid und die partielle Zersetzung des Niederschlages an Luft und Licht.

Die Thatsache, dass die Farbe des Niederschlages beim genügenden Waschen weiss wird, dass die Waschwässer bis gegen Ende Ferridcyanblei enthalten, dass die Gewichtszunahme des Silbers bei sorgfältiger Behandlung mit meiner Gleichung stimmt, macht dieselbe sehr wahrscheinlich, während in demselben Maasse Wartha's Gleichung (nach welcher sich ja orangegelbes Ferridcyansilber bildet, welches durch Waschen nicht entfernt werden kann) an Wahrscheinlichkeit verliert. Die Annahme, dass das Reactionsprodukt aus Ferrocyanid Silber und Ferrocyanblei besteht, welchem hartnäckig das schwer lösliche Ferridcyanblei beigemischt ist, liegt nahe. Schon Gay-Lussac fand, dass aus Ferrocyanblei sich Eisencyanmetallösungen nur schwer wegwaschen lassen, welche Schwierigkeit durch die geringe Löslichkeit des Ferridcyanbleies — nach meinen Bestimmungen braucht 1 Thl. desselben 20 Thle. Wasser von 16° zu seiner Lösung — erhöht wird.

Zur Sicherstellung der Zersetzungsgleichung wollte ich noch eine detaillirte quantitative Analyse des Reactionsproduktes vornehmen und benutzte dabei meine Beobachtung, nach welcher Ferro- und Ferridcyanblei durch verdünnte Schwefelsäure und ebenso durch verdünnte Salzsäure nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unter Freiwerden von Ferrocyanwasserstoff, respective Ferridcyanwasserstoff zerlegt werden.

Die entsprechenden Silberverbindungen werden durch verdünnte Schwefelsäure nicht angegriffen, wohl aber durch Salzsäure zersetzt.

## 216 Eder: Ueber die Einwirkung von Ferridcyaniden

Um mich zu überzeugen, ob die Umsetzung quantitativ vor sich gehe, digerirte ich 0,4347 Grm. bei 100° getrocknetes Ferrocyanblei mit verdünnter Schwefelsäure und titirte das Filtrat mit einer Kaliumpermanganatlösung, wovon 1 Cc. = 0,0888 Grm. krystallisirtes Blutlaugensalz war, was 0,00445 Grm.  $\text{FeCy}_6$  entspricht. Ich verbrauchte 33,0 Cc., während der theoretische Verbrauch 33,6 Cc. ist. Ebenso sicher geht die Titirung vor sich, wenn man das Ferrocyanblei mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und sofort mit Chamäleon titirt; denn auf 0,5464 Grm. verbrauchte ich auf diese Weise 41,8 Cc. statt der berechneten Menge von 42,2 Cc. — Aus Ferridcyanbleilösungen wird alles Blei durch Schwefelsäure gefällt. —

Ferrocyan Silber giebt nach 24 Stunden an verdünnte Schwefelsäure nichts ab; etwa  $\frac{1}{2}$  Grm. desselben wurde so behandelt und das Filtrat wurde durch 2 Tropfen Chamäleonlösung deutlich bleibend geröthet. Um das Verhalten gegen verdünnte Salzsäure kennen zu lernen, liess ich letztere auf 0,3306 Grm. Ferrocyan Silber (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) wirken; das Filtrat wurde stark mit Wasser verdünnt und beim Titiren 20,2 Cc. Chamäleon verbraucht. Eine zweite Partie von 0,4841 Grm. wurde einige Stunden mit  $\text{HCl}$  übergossen und dann sofort mit Chamäleon titirt; es wurden 29,7 Cc. verbraucht.

Durch die verschiedene Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf die Silber- und Blei-Eisencyanide ist der Weg der Trennung derselben gegeben.

Zur quantitativen Analyse behandelte ich 0,8224 Grm. des Reactionsproductes mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirte nach 24 Stunden ab. Das Filtrat verdünnte ich auf 200 Cc. und titirte 100 Cc. sofort mit Chamäleon, wovon 1 Cc. 0,0122 Grm. krystallisirten Blutlaugensalzes = 0,0061 Grm.  $\text{FeCy}_6$  entsprach. Diese Titirung gab mir das an Blei gebundene Ferrocyan an; ich verbrauchte 16,2 Cc., was 24,10%  $\text{FeCy}_6$  in der ursprünglichen Substanz entspricht, die andere Hälfte wurde in alkalischer

Lösung mit Natriumamalgam<sup>1)</sup> reducirt, wonach ich (nach dem Ansäuern) 16,5 Cc. Chamäleon verbrauchte. Dieser Mehrverbrauch deutet auf eine kleine Menge von an Blei gebundenes Ferridcyan hin, und zwar berechnet sich der Gehalt des Niederschlages an Ferridcyanblei auf 0,66 %.

Der Rückstand von der Digestion mit Schwefelsäure wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, das Filtrat wieder in zwei Hälften getheilt und so wie oben Ferrocyan und Ferridcyan neben einander bestimmt. Ich verbrauchte aber sowohl für die reducirte, als die nicht reducirte Hälfte gleich viel Chamäleon, nämlich 2,0 Cc., was 2,96 % FeCy<sub>6</sub> entspricht. Daraus ergibt sich unzweifelhaft, dass in dem Reactionsprodukt von Ferridcyanblei auf Silber sich keine Spur Ferridcyansilber vorfindet, mit welcher Thatsache Wartha's Zersetzungsgleichung jeden Halt verloren hat. Das sich vorfindende Ferrocyan-silber hatte sich aber zum Theil schon zersetzt, und so erklärt es sich, dass ich nicht die theoretische Menge vorfand. Die Blei- und Silberbestimmung wurde nach Fresenius und Haidlen<sup>2)</sup> mit Cyankalium und kohlen-saurem Natron ausgeführt; das in die Lösung gegangene Silber wurde mit Schwefelammonium gefällt und nach H. Rose<sup>3)</sup> durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt und gewogen; das Bleicarbonat wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, als Schwefelblei gefällt und als solches nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom gewogen. Das Filter wurde eingäschert, mit Salpetersäure ausgezogen, und die gelösten Spuren von Blei ebenfalls als Schwefelblei gefällt und zum vorigen gegeben. Aus der gefundenen Menge Silber = 0,0904 Grm. und Schwefelblei = 0,2933 Grm. in 0,5166 Grm. des Reactionsproductes ergaben sich folgende Zahlen:

---

1) Nach Gintl's Methode, Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 447.

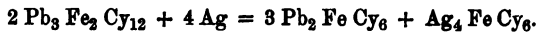
2) Ann. Chem. Pharm. 43, 129.

3) Pogg. Ann. 110, 139.



|                        | Gefunden. | Berechnet nach<br>meiner Gleichung. | Berechnet nach<br>Wartha's Gleichung. |
|------------------------|-----------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| { 4 Ag                 | 17,50     | 17,12                               | 13,42                                 |
| { Fe Cy <sub>6</sub>   | —         | 8,41                                | 8,78                                  |
| { 6 Pb                 | 49,56     | 49,25                               | 51,45                                 |
| { 3 Fe Cy <sub>6</sub> | 24,10     | 25,22                               | 26,35                                 |
|                        |           | 100,00                              | 100,00                                |

Aus dieser Analyse folgt, dass das Reactionsprodukt von Ferridcyanblei auf Silber aus Ferrocyan Silber und Ferrocyanblei besteht, welche in den, durch nachfolgende Zersetzungsgleichung ausgedrückten Verhältnissen vorhanden sind:



Die Reductionsfähigkeit des Niederschlages durch unterschwefligsaures Natron und Zink, so wie die auf Wartha's Formel zufällig passende Gewichtszunahme sind auf die schwierig zu entfernende Beimengung von Ferridcyanblei zurückzuführen.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Pohl an der technischen Hochschule in Wien ausgeführt.

Wien, Juli 1877.

## Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren;

von

Dr. Harry J. Smith.

Kolbe<sup>1)</sup> und Ost<sup>2)</sup> haben kürzlich gezeigt, dass das Verhalten des Natron- und des Kalisalzes der Salicylsäure, wenn sie auf circa 300° erhitzt werden, ein verschiedenes

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 10, 89.

<sup>2)</sup> Dasselbst [2] 11, 885.

ist. Diese Verschiedenheit besteht darin, dass das normal-salicylsäure Kali hierbei unter Abspaltung von Phenol und Kohlensäure basisch paraoxybenzoësaures Kali liefert, dagegen das Natronsalz unter keinen Umständen diese überraschende Umwandlung erleidet. Ferner hat Kupferberg<sup>1)</sup> gefunden, dass durch Erhitzen von normal-paraoxybenzoësaurem Natron eine partielle Umlagerung desselben in salicylsäures Natron vor sich geht.

Diese merkwürdigen Thatsachen veranlassten mich, auf Anrathen des Prof. Kolbe, das Verhalten der drei isomeren Oxybenzoësauren gegen trocknes Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

### Verhalten der Salicylsäure im trocknen Ammoniakstrome bei verschiedenen Temperaturen.

30 Gramm Salicylsäure in vollkommen trockenem Zustande wurden in eine Retorte, in die eine Röhre bis auf den Boden reichte, gebracht und langsam im Oelbade erhitzt. Während des Erhitzens wurde ein rascher Strom von trockenem Ammoniak eingeleitet, und die Temperatur so lange auf 100° erhalten, bis man annehmen konnte, dass die Salicylsäure vollständig in das Ammoniaksalz übergeführt war. Jedoch schon, bevor diese Umwandlung stattgefunden, begann unter dem Schmelzpunkte der Säure eine merkliche Zersetzung.

Ausser einer geringen Menge Wasser gingen starke weisse Nebel, so wie eine ölartige Flüssigkeit in die Vorlage über, und bei fortgesetztem Erhitzen verstopfte ein weisser fester Körper den Hals der Retorte. Von Zeit zu Zeit wurde dieser Körper entfernt, um die Destillation so lange wie möglich fortsetzen zu können. Sobald der Inhalt der Retorte zu verkohlen begann, wurde der Process unterbrochen, um sowohl Destillat als Retorteninhalte einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 18, 103.

Ein Theil des Inhalts der Vorlage wurde mit kohlen-saurem Ammoniak und Wasser in einem Cylinder durch-geschüttelt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdun- stung des ätherischen Auszuges blieb reines Phenol zurück.

Zu einem anderen Theile wurde Wasser gesetzt, um das Phenol von den in der Vorlage enthaltenen Verbindungen zu trennen. Sodann gab ich Salzsäure zu der wässrigen Lösung, wodurch lebhaftes Aufbrausen von Kohlensäure erfolgte, und wobei unveränderte Salicylsäure sich ausschied. Nach dem Abfiltriren der Säure befand sich im Filtrate nur Chlorammonium.

Der weisse Körper, der sich im Halse der Retorte abgesetzt hatte, zeigte bei genauer Prüfung alle Eigen- schaften des kohlen-sauren Ammoniaks.

Der Rückstand in der Retorte war eine verkohlte Substanz; in der Vermuthung, dass die Salicylsäure eine Umlagerung in Paraoxybenzoësäure erlitten haben könnte, wurde derselbe auf diese Säure geprüft. Jedoch wurde auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nur un- veränderte Salicylsäure erhalten.

Der Uebelstand, dass kohlen-saures (und carbaminsaures) Ammoniak den Hals der Retorte verstopften, war für die Ausführung quantitativer Versuche ausserordentlich hin- derlich.

### **Verhalten der Paraoxybenzoësäure gegen trocknes Ammoniak bei höheren Temperaturen.**

30 Gramm dieser Säure in vollständig trockenem Zu- stande wurden in ganz ähnlicher Weise, wie zuvor erwähnt, behandelt. Nachdem die Bildung des Ammoniaksalzes vor sich gegangen, wurde die Temperatur langsam erhöht. Eine Reaction trat erst gegen 200° ein.

Gerade wie bei dem Versuche mit Salicylsäure destil- lirten Phenol, Wasser und paraoxybenzoësäures Ammoniak über, wobei ebenfalls der Hals der Retorte sich verstopfte. Sobald der Inhalt derselben zu verkohlen anfang, wurde

der Versuch unterbrochen und der Inhalt der Vorlage denselben Prüfungen, wie oben beschrieben, unterworfen.

In Bezug auf die schon erwähnten Versuche von Kupferberg, nach welchen Paraoxybenzo Säure in Salicylsäure umgewandelt werden kann, prüfte ich den Rückstand der Retorte auf Salicylsäure, indem ich den durch Salzsäure entstandenen Niederschlag mit siedendem Chloroform behandelte. Der Versuch ergab, dass eine Umlagerung unter dem Einflusse des Ammoniaks gar nicht stattgefunden hatte.

Das Verhalten beider Säuren ist demnach vollständig dasselbe:

Ammoniak wirkt bei höheren Temperaturen, wie das Vorhandensein von Wasser in den Vorlagen deutlich beweist, stark wasserentziehend auf die Säuren. Sehr wahrscheinlich ist es, dass die Amide gebildet und bei der höheren Temperatur wieder zerstört werden.

### **Verhalten der Oxybenzo Säure im trocknen Ammoniakstrome bei verschiedenen Temperaturen.**

Die zu diesen Versuchen erforderliche Oxybenzo Säure war nach dem Verfahren von Barth<sup>1)</sup> bereitet.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxybenzo Säure erhält man vollständig andere Resultate, wie bei gleicher Behandlung von Salicyl- und Paraoxybenzo Säure.

Diese Säure wird weder durch langsames, noch durch rascheres Erhitzen in Phenol und Kohlensäure gespalten, sondern es bildet sich, wenn der Versuch vorsichtig geleitet wird, das Nitril der Oxybenzo Säure.

Da es mir gelungen ist, auf diese Weise das Nitril in für eine genaue Untersuchung genügenden Mengen darzustellen, so lasse ich eine eingehende Beschreibung dieses Verfahrens folgen:

<sup>1)</sup> Barth, Ann. Chem. Pharm. 148, 30; 159, 230. — Wien. Akad. Ber. 58, 292; 63, 169.

Man bringt 30 bis 40 Gramm der Säure in trockenem Zustande in eine Retorte, deren Hals ziemlich kurz ist, und leitet in dieselbe einen raschen Strom von Ammoniak. Als Vorlage benutzte ich eine Kochflasche mit kurzer und weiter Oeffnung, welche durch Wasser gut abgekühlt war.

Nachdem die Luft durch das Ammoniak aus der Retorte verdrängt ist, wird dieselbe längere Zeit über freiem Feuer auf 220 bis 230° erhitzt. Die Temperatur wird dann auf 300 bis 320° erhöht und der Ammoniakstrom etwas vermindert, um dadurch das Fortreissen von unverändertem Ammoniaksalz zu verhindern. Bei dieser Temperatur destillirt in die Vorlage ein Gemenge von oxybenzoësaurem Ammoniak, Nitril, Wasser und anderweitigen Zersetzungsprodukten. Sobald das Destillat eine tief rothbraune Farbe angenommen hat, wird die Vorlage entfernt.

Das erhaltene Destillat ist eine feste Masse. Um das Nitril von den beigemengten Substanzen zu trennen, löst man das Destillat in Wasser und schüttelt die wässrige Lösung mit Aether aus. Nach Abdampfen des Aethers erhält man das Nitril in zwar noch unreinem, aber doch krystallinischem Zustande. Um es von den Unreinigkeiten zu befreien, wird es zwischen Fliesspapier abgepresst, mehrmals mit Wasser und kohlenisaurem Natron behandelt und wieder mit Aether ausgezogen. Endlich wird es mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich hierbei nicht sofort aus, sondern erzeugt erst eine milchige Trübung.

Die mit dem Nitril ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2475 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und unter Vorlegung von Kupferspiralen verbrannt, gaben 0,6393 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.

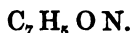
II. 0,2046 Grm. Substanz ebenso wie oben verbrannt, gaben 0,527 Grm. Kohlensäure und 0,09 Grm. Wasser.

III. 0,3985 Grm. Substanz, ebenso verbrannt, lieferten 1,0369 Grm. Kohlensäure und 0,1510 Grm. Wasser.

IV. 0,588 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupferspiralen im Kohlensäurestrom verbrannt, lieferten 59,6 Cc. Stick-

stoff bei einer Temperatur von 11,5° und einem Barometerstand von 743 Mm.

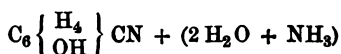
Die Formel des Oxybenzoësaurenitrils verlangt:



Gefunden.

|                |    | Theorie. | Gefunden. |       |       |       |
|----------------|----|----------|-----------|-------|-------|-------|
|                |    |          | I.        | II.   | III.  | IV.   |
| C <sub>7</sub> | 84 | 70,588 % | 70,86     | 70,23 | 70,96 | —     |
| H <sub>5</sub> | 5  | 4,201 „  | 4,90      | 4,90  | 4,21  | —     |
| O              | 16 | 13,447 „ | —         | —     | —     | —     |
| N              | 14 | 11,674 „ | —         | —     | —     | 11,77 |
| 119            |    | 100,000  |           |       |       |       |

Die bei der Zersetzung der Säure stattfindende Reaction kann man durch folgende Formel ausdrücken:



Griess<sup>1)</sup> hat das Nitril auf andere Weise dargestellt, dadurch, dass er die Schwefelsäureverbindung des Diazocyanbenzols (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CN)N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> so lange mit Wasser kochte, bis keine Entwicklung von Stickstoff stattfand. Er beschreibt das Nitril als einen aus Alkohol oder Aether in kleinen weissen rhombischen Prismen krystallisirenden Körper, der auch von heissem Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen wird. Die gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten zunächst milchig, worauf das Nitril in kleinen rhombischen Blättchen zum grössten Theile wieder auskrystallisirt. Er theilt ferner mit, dass es intensiv süss und zugleich stark beissend schmecke, und giebt den Schmelzpunkt zu 82° an. Diese Angaben stimmen mit meinen Resultaten vollständig überein.

Da die Ergebnisse der eben beschriebenen Darstellungsmethode noch nicht zufriedenstellend waren, so erwog ich die verschiedenen Bildungsweisen des Benzonitrils in

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 5, 669.

der Hoffnung, dass sich eine derselben auf die Ueberführung der Oxybenzoësäure in das Oxybenzonitril anwenden lassen möchte.

Das Verfahren von Letts<sup>1)</sup> schien die besten Erfolge zu versprechen. Diese Methode, die eine Ausbeute von 80% liefern soll, besteht darin, dass man 2 Moleküle Benzoësäure mit 1 Molekül sulfocyan-saurem Kali destillirt.

Da es von Interesse ist, die drei Oxybenzoësäuren in ihrem Verhalten zu vergleichen, so unterzog ich, wie bei den Versuchen über die Einwirkung von Ammoniak auf die Oxybenzoësäure, alle drei der nämlichen Behandlung.

#### **Verhalten der Salicylsäure beim Destilliren mit sulfocyan-saurem Kali.**

Eine innige Mischung von Salicylsäure und sulfocyan-saurem Kali, beide in vollständig trockenem Zustande, in dem Verhältnisse von zwei Molekülen der Säure zu einem Mol. des Salzes wurde in einem Oelbade erhitzt und die Temperatur allmählich erhöht. Bei 120° fing eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak an, also bei einer Temperatur, die um 36° niedriger ist, wie der Schmelzpunkt der Säure. Bei circa 180° destillirte in die Vorlage reines Phenol, welches rasch krystallinisch erstarrte.

Der schwach verkohlte Retortenrückstand wurde mit Wasser und kohlen-saurem Natron behandelt und mit Aether ausgezogen, um denselben auf etwa vorhandenes Nitril zu prüfen. Allein es war hierbei kein Körper wahrzunehmen, der die Eigenschaften des Nitrils zeigte.

Der bei höheren Temperaturen durch Erhitzen der Retorte über freiem Feuer wiederholte Versuch ergab das nämliche Resultat.

1) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 669.

### Verhalten der Paraoxybenzoësäure beim Destilliren mit sulfocycansaurem Kali.

Nach den vorhergehenden Versuchen kann man vermuthen, dass die Paraoxybenzoësäure gegen sulfocycansaures Kali sich genau wie die Salicylsäure verhalten werde. Um jeden Zweifel zu beseitigen, habe ich in gleicher Weise einige Versuche mit dieser Säure angestellt. Die eben ausgesprochene Erwartung hat sich vollständig bestätigt; nur ist zu bemerken, dass die Reaction erst bei etwas höherer Temperatur eintritt.

### Verhalten der Oxybenzoësäure beim Destilliren mit sulfocycansaurem Kali.

Aus dem Verhalten des Ammoniaks gegen die drei isomeren Oxybenzoësäuren konnte man schliessen, dass auch bei der Einwirkung von Rhodankalium die Oxybenzoësäure sich von den beiden anderen Säuren unterscheiden würde.

Erhitzt man eine Mischung von Oxybenzoësäure und sulfocycansaurem Kali in dem Verhältnisse von 2 Molekülen der Säure zu einem des Salzes im Oelbade und sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht zu rasch oder zu hoch steigt, so nimmt man wahr, dass bei 200° Schwefelwasserstoff und Ammoniak entweichen, jedoch unter keinen Bedingungen Phenol in die Vorlage übergeht.

Im Halse der Retorte sammelt sich ein gelbliches krystallinisches Sublimat, und im oberen Theile derselben setzt sich ein schneeweisser Körper ab. In die Vorlage destillirt eine ölartige Flüssigkeit, die allmählich krystallinisch wird.

Das gelbe Sublimat im Retortenhalse, so wie das Destillat sieht dem unreinen Nitril der Oxybenzoësäure sehr ähnlich, ist jedoch nichts anderes, als ein Gemisch von oxybenzoësaurem Ammoniak und wahrscheinlich etwas freier Sulfocycansäure und Persulfocycansäure. Wasser löst



das Ammoniaksalz und die freie Sulfoxyansäure auf, während Persulfoxyansäure meistens zurückbleibt. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Rückstandes blutroth. Durch Auswaschen dieses Rückstandes, bis Eisenchlorid nicht mehr die blutrothe Farbe erzeugt, und auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge wird isocyanosaures Kali erhalten, welches mit Eisenchlorid eine braune Farbe giebt.

Das schneeähnliche Sublimat giebt in der Kälte auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak aus, und aus der Lösung desselben wird durch Salzsäure Oxybenzoesäure niederschlagen. Daher ist dasselbe nichts anderes als oxybenzoesaures Ammoniak.

Der Rückstand in der Retorte bestand hauptsächlich aus oxybenzoesaurem Kali.

Obwohl sich bei diesem Versuche kein Nitril gebildet hatte, so war doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass man bei höheren Temperaturen den gewünschten Körper erhalten könnte.

Ich habe daher dieselbe Mischung wie in den vorhergehenden Versuchen über freiem Feuer erhitzt. Das Gemisch schmolz zu einer klaren Flüssigkeit unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis der Inhalt der Retorte zu verkohlen anfang.

Das Destillat wurde mit Wasser und kohlensaurem Ammoniak behandelt und mit Aether ausgezogen. Nach Abdampfen des Aethers erhielt ich eine ölige Flüssigkeit und einen festen krystallinischen Körper, welcher nach Abpressen zwischen Fliesspapier bei 82° schmolz. Eine kleine Menge davon wurde in heissem Wasser gelöst. Dem Ausscheiden aus der wässrigen Lösung ging die für das Nitril charakteristische Trübung vorher. Kalilauge wirkte in der Kälte nicht darauf ein; beim Kochen jedoch entwickelte sich Ammoniak, und aus der alkalischen Lösung wurde Oxybenzoesäure durch Salzsäure abgeschieden.

Hieraus ging mit Sicherheit hervor, dass sich Oxynitril gebildet hatte. Doch war die Ausbeute auch

in diesem Falle sehr gering. Die Methode bietet deshalb keine Vorzüge vor der oben beschriebenen, welche auf der Einwirkung von Ammoniak auf Oxybenzoësäure beruht.

Bekanntlich giebt Benzoësäure, mit cyansaurem Kali destillirt, Benzotrill. Deshalb war noch die Möglichkeit vorhanden, auf diese Weise mit Vortheil das Nitril darzustellen. Der Schwefelwasserstoff spielt vielleicht eine nachtheilige Rolle, obwohl die Versuche von Bernthsen<sup>1)</sup> über die Thiamide dieses unwahrscheinlich machen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben jedoch kein Nitril.

### Verhalten des Oxybenzotrills gegen Salpetersäure.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Benzotrill hat Gerland<sup>2)</sup> ein Nitrobenzotrill dargestellt. Es schien mir daher von Interesse, zu erforschen, in wie fern das Hydroxyl in dem Oxybenzotrill diese Reaction beeinflussen würde.

Zu diesem Zwecke wurden einige Gramme des Nitrills mit rauchender Salpetersäure behandelt und dafür gesorgt, dass die Reaction nicht zu heftig verlief, indem von Zeit zu Zeit die Kochflasche, in welcher die Masse sich befand, durch Wasser abgekühlt wurde. Nachdem die Reaction beendet war, wurde Wasser hinzugefügt, worauf beim Erkalten ein blassgelblicher Körper, der in langen seidenähnlichen Nadeln krystallisirt, sich aus der Lösung ausschied.

Der Körper wurde abfiltrirt und mehrmals umkrystallisirt, erwies sich jedoch unter dem Mikroskope als sehr stark verunreinigt. Um ihn von diesen Verunreinigungen zu befreien, wurde das Calciumsalz dargestellt und die Lösung desselben mit Aether behandelt, um etwa noch nicht angegriffenes Nitril zu entfernen. Nach Abheben

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 290.

<sup>2)</sup> Daselbst 146, 336. — Gerhardt Trait6 III, 130.

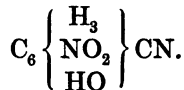
des Aethers wurde durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung die freie Nitroverbindung wieder ausgefällt. Nach Wiederholung derselben Operation und nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Körper schliesslich in analysirbarem Zustande erhalten.

Mit der bei einer Temperatur von 110° getrockneten Substanz ergab die Analyse folgende Werthe:

I. 0,3454 Grm. Substanz mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupferspiralen, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,6532 Grm. Kohlensäure und 0,0870 Grm. Wasser.

II. 0,1886 Grm. Substanz, wie oben erwähnt, verbrannt, lieferten 0,3565 Grm. Kohlensäure und 0,0521 Grm. Wasser.

Die Formel, welche der des Nitrooxybenzonitrils entspricht, verlangt:



|                |     | Gefunden. |       |       |
|----------------|-----|-----------|-------|-------|
|                |     | Theorie.  | I.    | II.   |
| C <sub>7</sub> | 84  | 51,219 %  | 51,03 | 51,54 |
| H <sub>4</sub> | 4   | 2,439 „   | 2,79  | 3,06  |
| O <sub>3</sub> | 48  | 29,269 „  | —     | —     |
| N <sub>2</sub> | 28  | 17,073 „  | —     | —     |
| <hr/>          |     |           |       |       |
|                | 164 | 100,000   |       |       |

Danach steht es ausser Zweifel, dass der Körper nichts Anderes ist, als Nitrooxybenzonitril.

Derselbe ist in Alkohol und Aether schon in der Kälte löslich, von kaltem Wasser dagegen wird er schwer gelöst, von warmem reichlich aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 182—183°; er schmeckt bitter-süss und zuletzt etwas scharf. Mit Basen liefert er Salze, die meistens ein dunkles Aussehen haben und in Wasser leicht löslich sind. Seine Lösung und die seiner Salze färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv dunkelroth.

Wird das Nitrooxybenzonitril mit Alkalien gekocht, so entwickelt sich in reichlicher Menge Ammoniak. Führt man mit dem Kochen so lange fort, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und setzt man Salzsäure zu der Lösung,

so fällt ein Körper nieder, der in kleinen blassgelblichen Prismen krystallisirt. Dieser Körper kann seiner Bildungsweise nach nichts Anderes als eine Nitrooxybenzoësaure sein.

### Verhalten des Oxybenzonnitrils gegen Schwefelsäure.

Da das Oxybenzonnitril gegen rauchende Salpetersäure sich vollständig analog dem Benzonnitril verhält, so schien es mir von Interesse, zu erforschen, ob sein Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure auch dem des Benzonnitrils ähnlich ist.

Beim Vermischen von einem Molekül des Nitrils mit einem Molekül rauchender Schwefelsäure fand eine von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaction statt. Die Masse wurde dickflüssig und nahm eine schön dunkelpurpurrothe Farbe an. Die Reaction wurde nun durch gelindes Erwärmen unterstützt und dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht höher als  $110^{\circ}$  stieg. Als nach etwa 15 Minuten Wasser zugesetzt wurde, verschwand die rothe Farbe und die Lösung färbte sich schmutzig gelb. Etwa unverändertes Nitril wurde mit Aether ausgezogen.

Die Lösung wurde mit kohlenurem Baryt neutralisirt, abfiltrirt und sodann bis zur vollständigen Trockne im Wasserbade verdampft. Ich versuchte wiederholt vergebens, den Rückstand zur Krystallisation zu bringen, und behandelte daher die Masse mit Alkohol; nachdem sie vollständig getrocknet war, wurde sie der Analyse unterworfen, welche die folgenden Werthe ergab:

I. 0,4109 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,3744 Grm. Kohlensäure und 0,1004 Grm. Wasser.

II. 0,3406 Grm. Substanz, wie oben verbrannt, lieferten 0,3112 Grm. Kohlensäure und 0,0833 Grm. Wasser.

III. 0,366 Grm. Substanz mit Salpeter und Soda geschmolzen, nachher in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorbarium versetzt, gaben 0,2984 Grm. schwefelsauren Baryt.

Das Verhalten des Benzonnitrils zu Schwefelsäure ist

von Buckton und A. W. Hofmann<sup>1)</sup> untersucht. Sie haben nachgewiesen, dass das Benzotrill, mit Schwefelsäure erhitzt, eine Sulfo- und eine Bisulfobenzoësäure liefert. Sollte nun das Verhalten des Oxybenzotrills dasselbe sein, so musste es eine Oxysulfobenzoësäure und eine Oxybisulfobenzoësäure liefern.

Die Formel des oxysulfobenzoësäuren Baryts  $C_7H_4O_6S Ba$  verlangt:

|       |     | Theorie. | Gefunden. |       |
|-------|-----|----------|-----------|-------|
|       |     |          | I.        | II.   |
| $C_7$ | 84  | 23,79 %  | 24,84     | 24,91 |
| $H_4$ | 4   | 1,18 „   | 2,71      | 2,85  |
| $O_6$ | 96  | — „      | —         | —     |
| $S$   | 32  | 9,06 „   | 11,19     | —     |
| $Ba$  | 137 | — „      | —         | —     |
|       |     | 353      |           |       |

Die Formel des oxybisulfobenzoësäuren Baryts  $2(C_7H_3O_9S_2) Ba_3$  verlangt: Kohlenstoff = 16,78 %, Wasserstoff = 0,59 %, Schwefel = 28,77 %.

Die Zahlen, die ich gefunden habe, stimmen mit denen, welche diese Körper verlangen, gar nicht überein. Vielmehr geht aus ihnen hervor, dass ich kein reines Produkt, sondern ein Gemisch unter den Händen hatte.

Leider ist es mir trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, eine reine chemische Verbindung aus dem Produkte abzusondern. Daher habe ich auf andere Weise die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Nitril versucht.

Die Lösung des rohen Produkts der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Nitril wurde, statt mit kohlen-saurem Baryt, mit kohlen-saurem Kali neutralisirt. Nachdem vollständig zur Trockne eingedampft war, wurde die Masse mit dem 2— $2\frac{1}{3}$ -fachen Gewichte Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine kleine Probe derselben mit Schwefelsäure schweflige Säure entwickelte. Aus der Lösung der Schmelze wurde durch Salzsäure ein Körper niedergeschlagen, welcher mit Aether ausgezogen, durch mehrmaliges

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 100, 155.

Umkrystallisiren gereinigt und bei 110—120° getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

I. 0,2465 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,503 Grm. Kohlensäure und 0,099 Grm. Wasser, also

$$C = 59,74\% \text{ und } H = 4,45\%.$$

II. 0,3596 Grm. Substanz, wie oben verbrannt, gaben 0,8018 Grm. Kohlensäure und 0,1386 Grm. Wasser, also

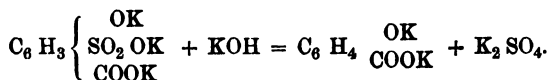
$$C = 60,80\% \text{ und } H = 4,28\%.$$

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche die Formel der Oxybenzoësaure verlängert, überein, und in der That ist der Körper seinen physikalischen Eigenschaften nach nichts Anderes als Oxybenzoësaure.

Ueberrascht von der Rückbildung der Oxybenzoësaure glaubte ich anfangs, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung:  $C_6 \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ OSO_2OH \end{array} \right\} COOH$  entstanden sei.

Dass dies jedoch nicht der Fall war, davon überzeugte ich mich dadurch, dass beim Kochen der Schwefelsäure-Einwirkungsprodukte mit Salzsäure keine freie Schwefelsäure gebildet wurde.

Dieses auffallende Resultat stimmt mit der Angabe von Barth<sup>1)</sup> überein, dass beim Schmelzen einer Mischung von Monobromoxybenzoësaure und Bibromoxybenzoësaure wieder nur Oxybenzoësaure entsteht. Ferner hat Remsen<sup>2)</sup> einen ganz analogen Fall der Substitution von  $SO_2OH$  durch  $H$  beobachtet, in so fern er fand, dass die Sulfosalicylsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure liefert:



Die kleine Differenz in den Zahlen der ersten Analyse kann wohl daher rühren, dass gleichzeitig eine kleine Menge der Bioxybenzoësaure gebildet war. Und in der That wurde auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung

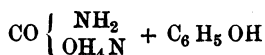
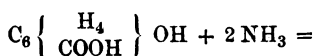
1) Ann. Chem. Pharm. 148, 41.

2) Dasselbst 179, 109.

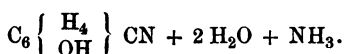
der Masse, die mit Aether nach dem Schmelzen mit Kalihydrat ausgezogen wurde, eine rothbraune Farbe erhalten. Diese Reaction ist charakteristisch für die Bioxybenzoësäure.<sup>1)</sup>

Obige Versuche liefern einen neuen Beitrag zur Kenntniss der Oxybenzoësäuren, sie bestätigen die bereits mehrfach ausgesprochene Erfahrung, dass die Salicyl- und Paraoxybenzoësäure in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen, während die isomere Oxybenzoësäure darin von beiden beträchtlich abweicht.

Durch Einwirkung von troeknem Ammoniak in der Hitze zerfallen Salicyl- und Paraoxybenzoësäure in Kohlensäure und Phenol, während die weit stabilere Oxybenzoësäure hierbei das Nitril liefert:



und



Wiederum verschieden verhalten sich die drei Säuren bei der troeknen Destillation mit Rhodankalium. Auch hierbei liefert nur die Oxybenzoësäure das Nitril, während Salicyl- und Paraoxybenzoësäure sich in Kohlensäure und Phenol spalten.

Das Nitril der Oxybenzoësäure ist ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der bei 82° schmilzt. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht ein Mononitrosubstitutionsprodukt, welches beim Kochen mit Alkalien eine Nitrooxybenzoësäure liefert.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Nitril erhält man wahrscheinlich ein Gemenge von Monooxysulfobenzoësäure und Monoxybisulfobenzoësäure, welches

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 161, 11.

beim Schmelzen mit Kalihydrat grösstentheils Oxybenzoësäure liefert, während nur ganz geringe Mengen Dioxybenzoësäure zu entstehen scheinen.

Die genaue Untersuchung der Sulfosäuren wird leider dadurch sehr erschwert, dass weder die Sulfosäuren selbst, noch deren Salze als krystallisirte Körper erhalten werden können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juni 1877.

---

Ueber eine neue und allgemeine Methode der  
Synthese von Kohlenwasserstoffen, Acetonen  
etc.;

von

**C. Friedel und J. M. Crafts.**

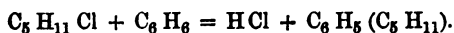
Unter diesem Titel sind in den Comptes rendus 1877, Bd. 84, S. 1392 und 1450 die ersten Resultate von Versuchen bekannt gemacht, bei denen eine neue Reaction von grosser Tragweite angewendet ist; wegen des grossen Interesse, welches der Inhalt der beiden kurzen Abhandlungen besitzt, seien dieselben im Auszug hier mitgetheilt.

Durch Versuche über die Einwirkung fein zertheilten Aluminiums auf organische Chlorverbindungen, welche anfangs sehr langsam, dann immer schneller unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt werden, haben die Verfasser gefunden, dass das bei dieser Reaction entstehende Aluminiumchlorid besonders lebhaft auf Chlorverbindungen einwirkt, und zwar beruht die Einwirkung desselben darauf, dass es den Austritt von Salzsäure bewirkt, ohne selbst wesentlich verändert zu werden. — Werden zu Chloramyl,  $C_5H_{11}Cl$ , kleine Mengen wasserfreien Aluminiumchlorids gesetzt, so entweicht schon in der Kälte

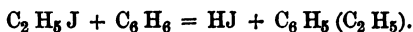


## 234 Friedel u. Crafts: Neue u. allgemeine Methode

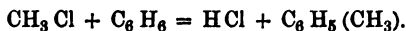
Salzsäure und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche durch Brom nicht absorbiert werden. Im Rückstande befinden sich neben unverändertem Chloraluminium verschiedene, z. Th. sehr hoch siedende Kohlenwasserstoffe, deren Untersuchung noch aussteht. Jedenfalls ist die Reaction sehr complicirt. — Einfacher gestaltet sich dieselbe, wenn Chloraluminium auf das Gemenge eines Kohlenwasserstoffs und eines organischen Chlorids einwirkt. Setzt man zu Chloramyl, welches in überschüssigem Benzol gelöst ist, Aluminiumchlorid in kleinen Portionen, so beginnt unter Salzsäureentwicklung eine regelmässig verlaufende Reaction; die Lösung theilt sich in zwei Schichten, deren obere das unangegriffene Benzol und Kohlenwasserstoffe enthält, während die untere alles Chloraluminium einschliesst. Als ein Hauptprodukt ist das Amylbenzol isolirt worden, dessen Entstehung durch folgende Gleichung erläutert wird:



Wie die Chloride, so unterliegen auch Bromide und Jodide der gleichen Reaction, wenn auch der Verlauf derselben nicht so glatt zu sein scheint. Eine Lösung von Jodäthyl in Benzol wird bei Gegenwart von Chloraluminium unter Austritt von Jodwasserstoff zersetzt; Aethylbenzol ist das Hauptzersetzungsprodukt; seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

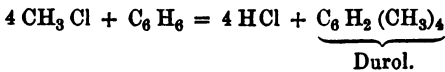
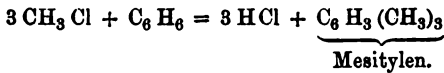
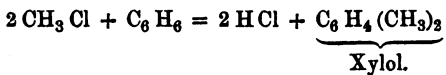


Durch Einleiten von Chlormethyl in Benzol, welches mit Chloraluminium versetzt und gelinde erwärmt ist, erhält man ziemliche Mengen von Toluol nach der Gleichung:



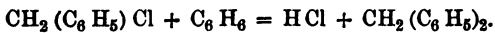
Gleichzeitig aber entstehen kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe dadurch, dass zwei, drei, ja vier Moleküle Chlormethyl mit einem Molekül Benzol zusammenwirken im Sinne der Gleichungen:

der Synthese v. Kohlenwasserstoffen, Acetonen etc. 235



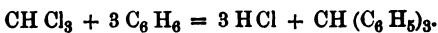
Diese bei dieser Reaction gebildeten methylirten Benzolabkömmlinge sind von Friedel und Crafts isolirt worden.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlorbenzyl,  $\text{CH}_2 (\text{C}_6 \text{H}_5) \text{Cl}$ , bei Gegenwart von Benzol entsteht unter Austritt von Salzsäure Diphenylmethan nach der Gleichung:



Das so gewonnene Diphenylmethan besitzt alle Eigenschaften des auf andere Weise dargestellten.

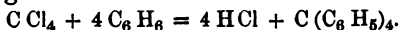
Auch Körper, welche mehr als ein Atom Chlor enthalten, unterliegen mit Benzol und Aluminiumchlorid zusammengebracht der analogen Reaction. Wirkt letzteres auf Chloroform und überschüssiges Benzol ein, so erfolgt eine gleichmässige Salzsäureentwicklung. Ausser Nebenprodukten, welche nicht näher untersucht sind, ist in grosser Menge Triphenylmethan entstanden, welches in dem über  $350^\circ$  erhaltenen Destillate sich befindet und durch Umkrystallisiren mit wenig Alkohol zu reinigen ist. Die Bildung dieser Verbindung wird erläutert durch die Gleichung:



Das Triphenylmethan ist identisch mit der von Kekulé und Franchimont (durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Chlorobenzol,  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CHCl}_2$ ) dargestellten Verbindung; nur wurde von dem Verfasser ein höherer Schmelzpunkt:  $95^\circ$  statt  $92,5^\circ$  beobachtet.

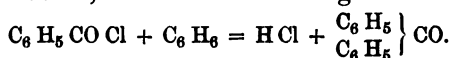
Auf ganz analoge Weise wirkt Aluminiumchlorid auf Vierfach-Chlorkohlenstoff, welcher in Benzol gelöst ist, ein, indem das bisher noch nicht mit Sicherheit bekannte

Tetraphenylmethan,  $C(C_6H_5)_4$ , gebildet wird nach der Gleichung:

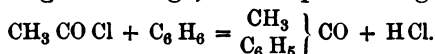


Dasselbe wird durch Destillation (es siedet weit über  $360^\circ$ ) und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; es bildet klinorhombische, bei  $96^\circ$  schmelzende Prismen.

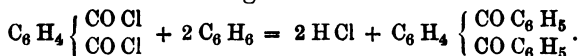
Säurechloride verhalten sich ebenso, wie die obigen Chlorverbindungen. Lässt man auf Benzoylchlorid, in überschüssigem Benzol gelöst, Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht als Hauptprodukt Benzophenon, welches gegen  $305^\circ$  überdestillirt, nach der Gleichung:



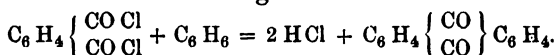
Bei Anwendung von Acetylchlorid wird, wenn auch in geringerer Menge, Acetophenon gebildet:



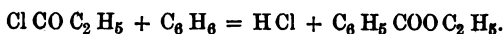
Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Phtalsäurechlorid in Benzol werden zwei Produkte erhalten: das eine ist „Phtalophenon“,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO C_6H_5 \\ CO C_6H_5 \end{array} \right.$ , welches aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei  $105^\circ$  schmilzt, bei  $320^\circ$  unter einem Druck von 40 Mm. siedet; es entsteht nach der Gleichung:



Das andere Produkt ist mit dem Anthrachinon gleich zusammengesetzt, vielleicht identisch; da es in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, kann es von dem Phtalophenon getrennt werden. Dasselbe bildet feine sublimirbare Nadeln vom Schmelzpunkt  $280-281^\circ$  (Anthrachinon schmilzt bei  $273^\circ$ ). Die Entstehung dieser Verbindung wird erläutert durch die Gleichung:



Eine Lösung von Chlorbenzol in Benzol widersteht vollkommen der Einwirkung des Aluminiumchlorids; die Reaction ist also von der Beschaffenheit des Chlorids abhängig. — Der Gedanke lag nahe, durch Behandeln eines Gemenges von Chlorkohlensäureäther und Benzol mit Aluminiumchlorid Benzoësäureäther, resp. die Aether mehrbasischer Säuren darzustellen, z. B.:

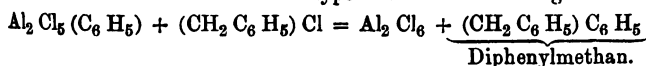
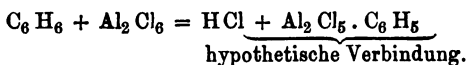


Jedoch verläuft die Reaction in anderem Sinne; Kohlensäure entweicht; das gleichzeitig entstehende Chloräthyl ( $\text{Cl COOC}_2\text{H}_5 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) wirkt unter dem Einfluss des Chloraluminiums auf Benzol ein und bildet Aethyl-, resp. Diäthylbenzol.

In einer dritten Note (Compt. rend. 85, 74) zeigen die Verf., dass nicht nur das Aluminiumchlorid, sondern auch andere Metallchloride ähnlich, also salzsäureentziehend wirken. Die von Zincke entdeckte Reaction (Einwirkung von Zinkstaub auf Benzol und ein Chlorid, z. B. Benzylchlorid) beruht auf der zunächst eintretenden Bildung von Chlorzink. Wird mit diesem eine Lösung von Chlorbenzyl in Benzol erhitzt, so erhält man eine ziemliche Ausbeute an Diphenylmethan.

Eisenchlorid wirkt schon in der Kälte auf diese Lösung ein in derselben Weise, wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorür erst beim Erwärmen. Die Chloride des Magnesiums, Kobalts, Kupfers etc. waren, wenigstens innerhalb der Versuchstemperaturen, wirkungslos.

Zur Erklärung der eigenthümlichen von Aluminiumchlorid geäußerten Wirkung stellen Friedel und Crafts die Hypothese auf, dass in der ersten Phase der Reaction sich eine organische Aluminiumverbindung bilde, welche sofort unter Regeneration des Chlorids zersetzt werde; für den Fall, dass Benzol und Benzylchlorid zusammenwirken, dienen folgende Gleichungen zur Erläuterung der Hypothese:



Beweise für die Richtigkeit der Hypothese sind noch nicht gebracht.

### Nachtrag zur Mittheilung: „Neue Methode zur Analyse der Milch etc.“;<sup>1)</sup>

von H. Ritthausen.

Bei Angabe der Einzelbestimmungen für Milchzucker zu Milch No. VIII in den Proben a, b, c, d, Bd. 15, S. 339,

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 15, 329—349.

sind von mir die ungenauen Zahlen des jedesmaligen Vorversuchs, bei dem die Milchzuckerlösung im Ueberschuss und bis zur deutlichen Gelbfärbung der Flüssigkeit zur Cu-Lösung hinzugefügt worden war, und dem entsprechend den Milchzuckergehalt zu niedrig angeben, niedergeschrieben worden, so dass das auf S. 340 angegebene Mittel nicht mit dem Mittel dieser Zahlen übereinstimmt. Ich theile nun nachstehend zur Berichtigung die Resultate der Bestimmungen mit, aus welchen das auf S. 340 angegebene Mittel berechnet ist; die Bestimmung für die Milchprobe a ist hierbei ausgeschlossen, da nach dem Vorversuch eine zweite Bestimmung wegen Verlust der Zuckerlösung nicht ausgeführt werden konnte.

b. Zucker: 0,470 = 4,547 pCt. statt 0,452 = 4,373 pCt.

c. do. 0,923 = 4,479 „ „ 0,877 = 4,251 „

d. do. 0,461 = 4,457 „ „ 0,411 = 4,203 „

Mittel von b-d = 4,494 pCt.

Auf S. 331, Zeile 3 von unten muss ferner 0,1995 CuO gesetzt werden statt 0,0995.

Stickstoffgehalt der Cu-Niederschläge nach den Methoden von Will-Varrentrapp und Dumas; von Hans Settegast.

Herr Settegast unterzog sich auf meinen Wunsch der Mühe, verschiedene Cu-Niederschläge nach den bekannten beiden Methoden zu untersuchen.

I. Cu-Niederschlag (aus 200 Grm. Milch durch Fällen mit  $\text{SO}_4\text{Cu}$  in der von mir angegebenen Weise dargestellt).

A. Nach Will-Varrentrapp.

0,4947 Grm. Subst. gaben 0,7114  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,04478 \text{ N} = 10,30 \text{ pCt.}$

B. Nach Dumas.

a) 0,3578 Subst. gaben 34,00 Cc. N bei  $20,8^0$  und 764,3 Mm. Bar.; corr. 31,02 Cc. = 0,03896 N = 10,90 pCt.

b) 0,4196 Subst. gaben 39,6 Cc. N bei  $23,1^0$  und 763,5 Mm. Bar.; corr. 35,66 Cc. = 0,04479 N = 10,67 pCt.

c) 0,6366 Subst. gaben 60,2 Cc. N bei  $20,0^0$  und 769,5 Mm. Bar.; corr. 55,51 Cc. = 0,06972 N = 10,93 pCt.

d) 0,3482 Subst. gaben 37,4 Cc. N bei  $22,2^0$  und 763,0 Mm. Bar.; corr. 33,82 Cc. = 0,04248 N = 10,94 pCt.

Gehalt der Subst. an CuO und Asche = 26,19 pCt.; als Gehalt der Eiweisssubstanzen an N berechnet sich hieraus:

A = 10,30 pCt., aschefrei 13,95 pCt.

B a. 10,90 „ „ 14,76 „

b. 10,67 „ „ 14,45 „

c. 10,93 „ „ 14,80 „

d. 10,94 „ „ 14,82 „

II. Cu-Niederschlag aus 50 Cc. Milch dargestellt.  
Gehalt an CuO und Asche = 29,53 pCt.

A. Nach Will-Varrentrapp.

0,4089 Subst. gaben 0,6763  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6 = 0,04247 \text{ N} = 10,37 \text{ pCt. N.}$

B. Nach Dumas.

0,5213 Subst. gaben 49,6 Cc. bei  $17,3^0$  und 767,0 Mm. Bar., corr. 46,17  
Cc.  $\text{N} = 0,05799 \text{ N} = 11,12 \text{ pCt.}$

A = 10,37 pCt., aschefrei 14,71 pCt.

B = 11,12 „ „ 15,77 „

III. Cu-Niederschlag von 180 Grm. Milch u. essigs. Cu.  
Gehalt an CuO u. Asche = 30,83 pCt.

A. Nach Will-Varrentrapp.

0,3015 Subst. gaben 0,4534  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6 = 0,02843 \text{ N} = 9,42 \text{ pCt.}$

B. Nach Dumas.

0,5285 Subst. gaben 42,7 Cc. bei  $17,7^0$  und 767,2 Mm. Bar.; corr. 39,68  
Cc.  $\text{N} = 0,04984 \text{ N} = 9,43 \text{ pCt.}$

A = 9,42 pCt., aschefrei 13,62 pCt. N.

B = 9,43 „ „ 13,63 „ N.

IV. Cu-Niederschlag. Gehalt an Asche = 27,59 pCt.

A. Nach Will-Varrentrapp.

0,2245 Subst. gaben 0,1756 Pt = 0,025004  $\text{N} = 11,13 \text{ pCt.}$

B. Nach Dumas.

0,4152 Subst. gaben 39,5 Cc. bei  $18,4^0$  und 764,3 Mm. Bar.; corr. 36,45  
Cc. = 0,04578  $\text{N} = 11,02 \text{ pCt.}$

A = 11,13 pCt., aschefrei 15,30 pCt.

B = 11,02 „ „ 15,21 „

V. Cu-Niederschlag, erhalten bei Analyse der Milch  
No. III, S. 337. Gehalt an Asche = 25,24 pCt.

A. Nach Will-Varrentrapp.

1) 0,2909 Grm. gaben 0,527  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6 = 0,03303 \text{ N} = 11,35 \text{ pCt.}$

2) 0,2114 „ „ 0,1669 Pt = 0,02374  $\text{N} = 11,23 \text{ pCt.}$

B. Nach Dumas.

0,4515 Subst. gaben 45,2 Cc. bei  $17,8^0$  und 761,5 Mm. Bar.; corr. 41,67  
Cc. = 0,052337  $\text{N} = 11,59 \text{ pCt.}$

A { 1) 11,35 pCt., aschefrei 15,22 pCt.

2) 11,23 „ „ 15,02 „

B = 11,59 „ „ 15,50 „

VI. Cu-Niederschlag, erhalten bei Analyse der Milch  
No. VI. Gehalt an CuO und Asche = 24,56 pCt.

A. Nach Will-Varrentrapp.

0,1951 Grm. gaben 0,1591 Pt = 0,02288  $\text{N} = 11,67 \text{ pCt.}$

## B. Nach Dumas.

0,3437 Grm. gaben 36,5 Cc. bei 18,1<sup>0</sup> und 759,8 Mm. Bar.; corr. 33,52  
Cc. = 0,0421 Grm. N = 11,67 pCt.

A = 11,67 pCt., aschefrei 15,46 pCt.

B = 11,67 „ „ 15,46 „

Zu den Analysen I und III waren Präparate genommen worden, deren Reinheit nicht vorausgesetzt werden konnte, zu den vergleichenden Bestimmungen, bei denen es auf den Grad der Reinheit nicht ankam, immerhin aber vollkommen geeignet waren.

Es ergibt sich aus den mitgetheilten Resultaten:

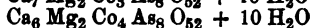
1) dass die von Ritthausen bereits geäußerte Ansicht (Bd. 15, 346) von der Unzulänglichkeit und Unsicherheit der Will-Varrentrapp'schen Methode bei Analyse dieser Cu-Verbindungen richtig ist und nur die Dumas'sche Methode sicher zuverlässige Resultate ergibt;

2) dass der Gehalt des durch Cu-Salz gefällten Gemenges der Eiweisskörper der Milch schwankt, je nach dem in der Milch bestehenden Verhältniss der einzelnen Körper, von 15,3—15,7 pCt. Stickstoff und im Mittel etwa 15,5 pCt. beträgt, wie Ritthausen auch bereits in seiner Mittheilung auf S. 346 bemerkt hat.

Agriculturechem. Laborat. d. Universität Königsberg.

## Berichtigung.

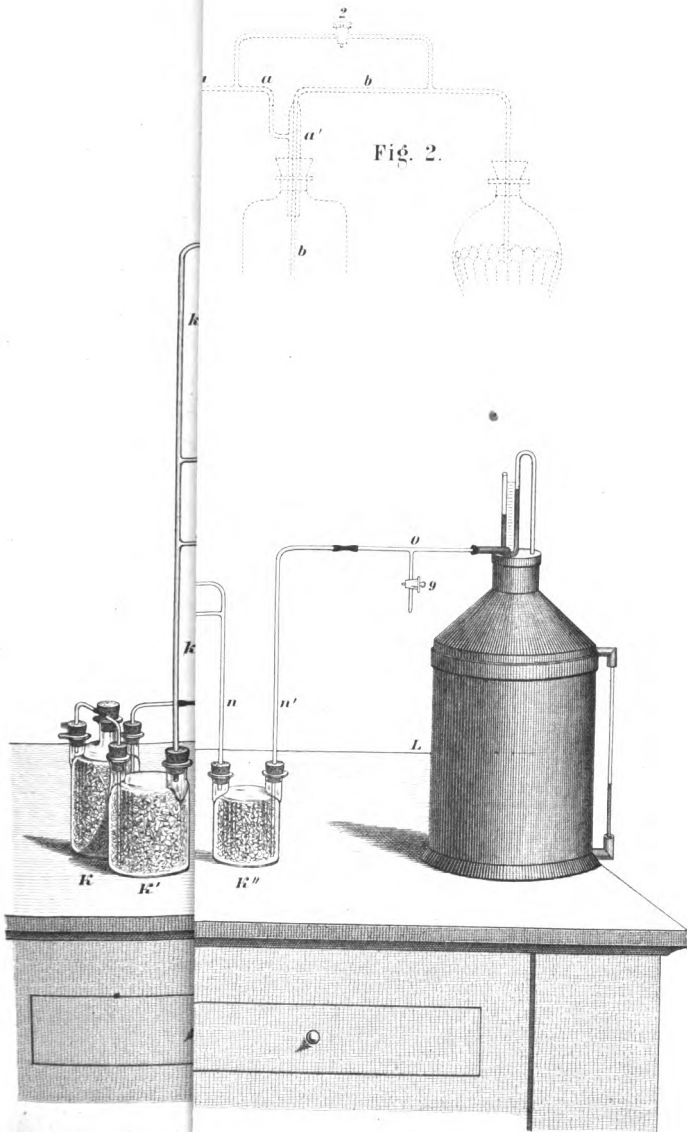
Der im Heft 11, 12 d. Jahrg., S. 86, mitgetheilten Untersuchung des Roseliths habe ich berichtigend zuzufügen, dass A. Schrauf in seiner Monographie genannten Minerals (Wien 1874) die Formel  $R_3As_2O_9 + 3H_2O$  nicht unbedingt aufstellt, sondern nur ausspricht, dass dieselbe richtig sein könne. Derselbe leitet vielmehr aus seinen Analysen die Formeln



ab, was bei Formelvereinfachung, unter Annahme eines allgemeinen Basisradikals  $R'$ , einem zwischen 2 und 3 Mol. die Mitte haltenden Wassergehalte entsprechen würde. Die wiederholten Vergleiche zwischen den Formeln  $R_3As_2O_9 + 2H_2O$  und  $R_3As_2O_9 + 3H_2O$ , welche Schrauf (a. a. O. S. 148) anstellt, hatten mich zu der Annahme veranlasst, dass er die letztgenannte derselben als feststehend erachte, ein Irrthum, den hiermit zu berichtigen ich mich für verpflichtet halte. Im Uebrigen dürfte aus meinen Untersuchungen nunmehr zweifellos hervorgehen, dass dem Roselith nur 2 Mol. Wasser zukommen.

Freiberg, den 25. Juli 1877.

Clemens Winkler.







## Ueber Plato- und Diplatonitrite;

von

L. F. Nilson.<sup>1)</sup>

In einer Abhandlung über die salpetrigsauren Salze führte Fischer<sup>2)</sup> 1848 ein aus Kaliumpalladiumchlorür und Kaliumnitrit dargestelltes Doppelnitrit dieser Metalle an, welches, sofern bekannt, die erste Verbindung einer interessanten Salzklasse ist, mit deren Untersuchung Lang hauptsächlich in praktischer und Blomstrand mehr in theoretischer Hinsicht später sich beschäftigten.

Während seiner umfassenden Studien über die Nitrite und Doppelnitrite untersuchte Lang<sup>3)</sup> 1861 die genannte Palladiumverbindung näher. Die von den übrigen Doppelnitriten abweichenden Reactionen, welche dieselbe zeigte, veranlassten ihn, seine Aufmerksamkeit den analogen Salzen des leichter zugänglichen Platins zu widmen.

Er fand dabei, dass ein Gemisch von Kaliumchloroplatinat und Kaliumnitrit sich beim Erhitzen schnell entfärbte, und dann ein in der Mutterlauge fast unlösliches, mit Fischer's Palladiumsalze isomorphes, Kaliumplatinanitrit in schönen, farblosen Prismen abschied. Auch dieses Doppelnitrit zeigte, wie die Palladiumverbindung im Vergleich mit den übrigen von Lang untersuchten Doppelsalzen, höchst abweichende und bemerkenswerthe Reactionen. Weder Alkalicarbonat, noch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium vermochte nämlich das Platin aus der Lösung desselben niederzuschlagen, und überdies schienen auch die Eigenschaften, welche für die salpetrige Säure sonst auszeichnend sind, entweder gänzlich modificirt oder sogar verloren gegangen zu sein. Die Lösung des fraglichen Salzes blieb nämlich klar und unverändert, nicht

<sup>1)</sup> Aus Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. 3 vom Verfasser mitgetheilt. (D. Red.)

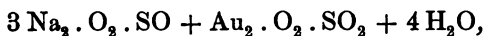
<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 74, 115.

<sup>3)</sup> Om några nya platinaoxydulöreningar. Upsala 1861; auch dies. Journ. 88, 415.

nur nach Zusatz der genannten Reagentien, sondern auch beim Vermischen mit Kobaltnitrat und Kupfersulfat, schlug aber mit Hydrargyronitrat eine krystallinische Hydrargyroverbindung nieder. Wäre nun die salpetrige Säure in der in Rede stehenden Platinverbindung ganz wie in den übrigen Doppelsalzen gebunden, welche Kaliumnitrit mit den Nitriten anderer Metalle bildet, so hätte man nicht erwarten können, dass die Lösung beim Vermischen mit Kobalt- und Kupfersalz vollkommen klar bleiben würde, noch ein beständiges Hydrargyrosalz zu erhalten. Lang hatte nämlich vorher gezeigt, dass die erwähnten Doppelnitrite immer von Hydrargyronitrat und Kupfersulfat unter Entwicklung von Stickoxyd destruiert werden, und ferner, dass dieselben aus Kobaltlösung stets St. Evre's gelbes Salz abscheiden. Als Beweis, dass die Eigenschaften der salpetrigen Säure in den neuen Verbindungen eine sehr bedeutende Abänderung erlitten hatten, führt Lang endlich die Ammoniumverbindung, und die aus dem Bariumplatinanitrit und Schwefelsäure erhaltene und von ihm als „saurer salpetrigsaurer Platinoxidul“ beschriebene Verbindung an. Jene zeigte nämlich eine vergleichsmässig weit grössere Beständigkeit als die übrigen Ammoniumdoppelnitrite, und diese, deren Existenz vollkommen unmöglich war, wenn sie gewöhnliche salpetrige Säure enthielte, war auch eine sehr beständige Verbindung. Alle diese Charaktere zeigten, dass diese Verbindungen als gewöhnliche Doppelsalze nicht aufgefasst werden könnten.

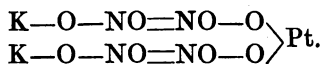
Zur Zeit der erwähnten Untersuchung, welche ausser den schon angeführten Verbindungen auch die Natrium- und Silbersalze umfasste, war es indessen, aus leicht ersichtlichen Gründen, schwer, eine befriedigende Erklärung dieser Umstände zu finden. Lang giebt nur einige Andeutungen darüber. Er sagt nämlich, dass die in Rede stehenden Doppelnitrite zu derselben Klasse von Verbindungen vielleicht gehören, wie das von Fordos und Gelis<sup>1)</sup> entdeckte Natriumgoldsulfit:

<sup>1)</sup> Ann. ch. phys. [3] 13, 394.



welches sich den gepaarten Cyanüren und Aethersäuren nähert.

Erst nachdem der Begriff von der Sättigungscapacität der Grundstoffe in der Wissenschaft eingebürgert war, wurde auch über die rationelle Constitution der in Rede stehenden Verbindungen Aufklärung gegeben. In seiner „Chemie der Jetztzeit“<sup>1)</sup> stellt Blomstrand Ansichten darüber auf, welche er später in einer besonderen Abhandlung „zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs“<sup>2)</sup> weiter entwickelte. Auf die Originalaufsätze verweisend, sei es mir erlaubt, hier nur Folgendes daraus zu entnehmen. Der Stickstoff scheint, wie der Kohlenstoff, mit dem Vermögen begabt zu sein, sich selbst zu binden; wenn aber der Kohlenstoff nach beinahe unbegrenzter Polymerisirung als selbständiges Ganzes auftritt, so setzt dieselbe bei dem Stickstoff die Gegenwart eines mehrwerthigen Metalls voraus, das theils, mittelbar und unmittelbar, den Stickstoff bindet und theils, nach der grösseren oder geringeren Stärke dieser Bindung, auch die Stärke bestimmt, womit die Stickstoffatome einander binden. Das Vermögen, die Bindung der Stickstoffatome in dieser eigenthümlichen Weise [durch „Paarung“] zu vermitteln, kommt besonders ausgeprägt bei den Eisen- und Platinmetallen vor, wie z. B. in den Blutlaugensalzen und ammoniakalischen Platinverbindungen. Auch in dem fraglichen Platindoppelnitrite zeigt es sich in bemerkenswerth hohem Grade. Nach der erwähnten Ansicht lässt dasselbe sich in folgender Formel ausdrücken, aus welcher auch die gegebene Erklärung klar hervorgeht:



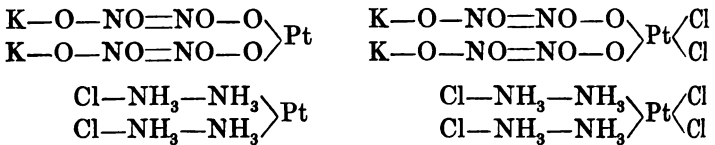
Wie man sieht, ist das Platin darin zweiatomig angenommen, und Blomstrand hat auch den experimentellen

<sup>1)</sup> S. 352.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 3, 186, Öfvers. af svenska Vet. Akad. förhandl. 1869, S. 201.

244 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

Beweis dafür geliefert. Das Kaliumplatindoppelsalz nimmt nämlich sehr leicht Chlor oder Brom auf und bildet dabei additive Verbindungen des vieratomigen Platins, in welcher Hinsicht es mit dem Chloride der Reiset'schen Base eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung zeigt. Die beiden Verbindungen, wie die additiven Produkte derselben, zeigen auch eine ähnliche Constitution:



doch liegt darin ein Unterschied, dass bei den Nitrosylverbindungen eine bei den Ammoniakcomplexen nicht vorhandene doppelte Bindung der Stickstoffatome angenommen werden muss.

Die abweichenden Eigenschaften der in Rede stehenden Verbindungen rühren also von der durch zwei Sauerstoffatome vermittelten, innigen Bindung zwischen Platin und vier, zwei und zwei einander bindenden, Nitrosylgruppen her. Aus diesen Componenten ist ein negatives Radical gebildet, für dessen Annahme ähnliche Gründe vorliegen, wie für die Annahme von Ferro- und Ferricyan in den Blutlaugensalzen. Man kann dasselbe als Platotetranitrosyl bezeichnen. Die mit Lang's saurem salpetrigsaurem Platinoxidul identische Säure bekommt dann den Namen Platotetranitrosylsäure oder abgekürzt Platonitrosylsäure. Die Salze derselben sind hier Platonitrite genannt.

Die Lösungen einiger dieser Platonitrite werden unter gewissen Umständen zerlegt und scheiden dann Salze ab, welche aus unten näher angegebenen Gründen hier als Diplatonitrite bezeichnet sind.

Nach dieser Erörterung lasse ich nun die Beschreibung der verschiedenen Verbindungen folgen, deren Untersuchung im nächsten Anschluss an die schon mitgetheilten Arbeiten über die Chlorosalze des Platins unternommen ist.

**A. Verbindungen einwerthiger Metalle.**

**Kaliumplatonitrite.**

**1. Wasserfreies:  $K_2 \cdot 4NO_2 \cdot Pt$ .**

Diese von Lang untersuchte Verbindung, welche man, wie schon oben erwähnt, aus  $2 KCl \cdot PtCl_2$  und  $4 [K \cdot O \cdot NO]$  erhält und welche in kleinen, farblosen, wasserhellen, diamantglänzenden, vier- oder sechsseitigen monoklinischen nadelförmigen Prismen<sup>1)</sup> anschießt, bildet das Material zur Darstellung aller übrigen Platonitrite. Zu diesem Zweck wird es nämlich durch Silbernitrat in Silberplatonitrit und dies durch Chlorbarium in Bariumplatonitrit übergeführt. Durch doppelte Zerlegung mit äquivalenten Mengen von Chloriden und Sulfaten lassen sich die übrigen Salze aus diesen beiden leicht darstellen. Sofern nicht anders angegeben ist, wurden die so gewonnenen Lösungen im Wasserbade concentrirt und dann über Schwefelsäure zur Krystallisation weiter verdunstet.

Das Kaliumplatonitrit krystallisirt aus chlorkaliumhaltiger Lösung wasserfrei. Löst man es dagegen in reinem Wasser, so schießt beim freiwilligen Verdunsten

**2. Wasserhaltiges:  $K_2 \cdot 4NO_2 \cdot Pt + 2H_2O$**

an, welches auch von Lang erhalten ist. Nach ihm hat das Salz grosse Neigung, an der Luft zu verwittern, wesshalb eine genaue Wasserbestimmung nicht leicht auszuführen wäre. Er hat auch in drei Bestimmungen immer ein wenig zu viel Wasser erhalten. Dies nebst dem unveränderten Aussehen beim Aufbewahren in der Luft des

---

1) Die in dieser Abhandlung vorkommenden krystallographischen Angaben sind mir von Herrn Dr. H. Topsoe in Kiobenhavn gütigst mitgetheilt. Krystalle der meisten hier beschriebenen Chlorosalze und Doppelnitrite sind nämlich ihm zur krystallographischen Untersuchung von mir überliefert, und er wird hoffentlich bald im Stande sein, die Resultate derselben zu veröffentlichen, da die Umstände leider nicht erlaubten, schon hier die Krystallographie der verschiedenen Verbindungen ausführlich mitzutheilen.

## 246 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

in ziemlich grossen, farblosen, wasserhellen, sechsseitigen, aber sehr dünnen Tafeln krystallisirenden Salzes veranlasste mich, dasselbe zur erneuerten Untersuchung aufzunehmen. Eine Probe wurde geschwind zwischen Fließpapier pulverförmig gepresst und brauchte, in einem unbedeckten Platintiegel, 24 Stunden, um sein Wasser an der Luft beinahe vollständig zu verlieren. Es verwittert also, wird selbst in kalter und mässig feuchter Luft recht bald matt, alles Wasser geht endlich weg, aber das Salz behält dennoch seine ursprüngliche Form bei.

### Analyse:

0,549 Grm. gepressten Salzes verloren allmählich bei gewöhnlicher Temperatur 0,0375 oder 6,83 % Wasser, ferner bei 100° 0,002 Grm. Der Rückstand gab nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4095 Grm. Kaliumsulfat + Platin, ein Gemisch, das 0,217 Grm. Platin und also 0,1925 Grm. Kaliumsulfat, entsprechend 0,0864 Grm. Kalium, enthielt.

Dem zufolge wird die procentische Zusammensetzung:

|                                   | Gefunden. | Berechnet.     |                 |
|-----------------------------------|-----------|----------------|-----------------|
| Kaliumsulfat + Platin . . . . .   | 74,59     | $K_2SO_4 + Pt$ | 372,2    75,01  |
| Kalium . . . . .                  | 15,74     | $K_2$          | 78,2    15,76   |
| Platin . . . . .                  | 39,53     | Pt             | 198,0    39,90  |
| Stickstoff + Sauerstoff . [37,54] |           | $4NO_2$        | 184,0    37,08  |
| Wasser . . . . .                  | 7,19      | $2H_2O$        | 36,0    7,26    |
|                                   | 100,00    |                | 496,2    100,00 |

### Rubidiumplatonitrite.

#### 1. Wasserfreies: $Rb_2 \cdot 4NO_2 \cdot Pt$ .

Wenn eine aus Silbersalz und Chlorrubidium gewonnene Lösung bei erhöhter Temperatur oder nach sehr starker Concentrirung oder am besten nach Zusatz von Chlorrubidium krystallisirt, so schießt eine wasserfreie Verbindung in kleinen farblosen, oder schwach gelblichen, glasglänzenden, durchsichtigen, vierseitigen, monoklinischen nadelförmigen Prismen an, von dem Aussehen des analogen Kaliumsalzes und damit isomorph. An der Luft ist es beständig [nach Aufbewahrung einiger Zeit darin wird es jedoch undurchsichtig], bei 100° verändert es sich

Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite. 247

nicht. Löst sich sehr träge in kaltem, leichter in warmem Wasser.

Analyse:

0,519 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° Nichts an Gewicht und gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,185 Grm. Platin und 0,25 Grm. Rubidiumsulfat, entsprechend 0,1601 Grm. Rubidiummetall.

In Procenten:

|                           | Gefunden. | Berechnet.       |                 |
|---------------------------|-----------|------------------|-----------------|
| Rubidiumsulfat + Platin . | 83,81     | $Rb_2 SO_4 + Pt$ | 464,8    84,08  |
| Rubidium . . . . .        | 30,85     | $Rb_2$           | 170,8    30,89  |
| Platin . . . . .          | 35,65     | Pt               | 198,0    35,82  |
| Stickstoff + Sauerstoff . | [33,50]   | $4 NO_2$         | 184,0    33,29  |
|                           | 100,00    |                  | 552,8    100,00 |

2. Wasserhaltiges:  $Rb_2 \cdot 4 NO_3 \cdot Pt + 2 H_2O$ .

Nach freiwilligem Verdunsten der ziemlich verdünnten Lösung schoss ein wasserhaltiges Rubidiumplatonitrit in Krystallen von demselben Aussehen wie das entsprechende Kaliumsalz an. Die Krystalle sind fast farblose, zum Theil durchsichtige, zum Theil undurchsichtige, glasglänzende, sechsseitige, monoklinische Säulen oder vierseitige Tafeln, mit den entsprechenden Salzen von Kalium und Ammonium isomorph. Das Salz hält sich bei gewöhnlicher Temperatur recht gut an der Luft, verwittert aber in warmer, trockner Winterluft recht bald, löst sich in kaltem Wasser sehr träge, beim Erhitzen leichter, und giebt bei 100° alles Krystallwasser ab.

Das Resultat der Analyse ist folgendes:

1) 0,64 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,04 Grm. Wasser und gaben 0,5015 Grm. Rubidiumsulfat + Platin, wovon 0,214 Grm. Platin und 0,2875 Grm. Rubidiumsulfat, entsprechend 0,1841 Grm. Rubidium.

2) 0,743 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0475 Grm. Wasser und gaben 0,582 Grm. Rubidiumsulfat + Platin, wovon 0,2475 Grm. Platin und 0,3345 Grm. Rubidiumsulfat = 0,2141 Grm. Rubidium.



248 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

Diese Werthe betragen in Procenten:

|                         | Gefunden. |        | Berechnet.       |                 |
|-------------------------|-----------|--------|------------------|-----------------|
|                         | 1.        | 2.     |                  |                 |
| Rubidiumsulfat + Platin | 78,36     | 78,33  | $Rb_2 SO_4 + Pt$ | 464,8    78,94  |
| Rubidium . . . . .      | 28,76     | 28,82  | $Rb_2$           | 170,8    29,01  |
| Platin . . . . .        | 33,44     | 33,31  | Pt               | 198,0    33,63  |
| Stickstoff + Sauerstoff | [31,55    | 31,53] | $4 NO_2$         | 184,0    31,25  |
| Wasser . . . . .        | 6,25      | 6,34   | $2 H_2O$         | 36,0    6,11    |
|                         | 100,00    | 100,00 |                  | 588,8    100,00 |

Cäsiumplatonitrit.



Aus Silberplatonitrit und Chlorcäsium erhalten, schoss das Salz nach dem Erkalten der ziemlich verdünnten Lösung in farblosen oder gelblichen, nur zum Theil durchsichtigen, glänzenden, vier- oder sechsseitigen, nadelförmigen, oft zu grösseren Säulen zusammengewachsenen, monoklinischen Prismen an. Es ist sowohl an der Luft, als bei 100° vollkommen beständig und löst sich in kaltem Wasser sehr träge, leichter in siedendem. Da es unter den erwähnten Umständen wasserfrei krystallisirte und in der Mutterlauge kein Salz von anderer Form sich bildete, so scheint Cäsiumplatonitrit mit Wasser nicht krystallisiren zu können.

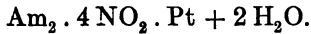
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,511 Grm. gepressten Salzes erlitten in der Luft und bei 100° keinen Verlust und ergaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,44 Grm. Cäsiumsulfat + Platin, welches Gemisch 0,155 Grm. Platin und 0,285 Grm. Sulfat = 0,2094 Grm. Cäsium enthielt.

Dies wird procentisch:

|                         | Gefunden. |  | Berechnet.         |               |
|-------------------------|-----------|--|--------------------|---------------|
|                         |           |  |                    |               |
| Cäsiumsulfat + Platin   | 86,11     |  | $Cs_2 3 SO_4 + Pt$ | 560    86,42  |
| Cäsium . . . . .        | 40,98     |  | $Cs_2$             | 266    41,05  |
| Platin . . . . .        | 30,33     |  | Pt                 | 198    30,55  |
| Stickstoff + Sauerstoff | [28,69]   |  | $4 NO_2$           | 184    28,40  |
|                         | 100,00    |  |                    | 648    100,00 |

Ammoniumplatonitrit.



Durch Zusammenreiben von äquivalenten Mengen Chlorammonium und Silberplatonitrit mit ein wenig Wasser wurde eine Lösung erhalten, welche beim Abdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe das Salz in brillanten, farblosen oder schwach gelben, glänzenden, sechsseitigen, gewöhnlich tafelförmigen rhombischen Prismen abschied. Löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer; beim Kochen der Lösung hat Lang eine Zerlegung des Salzes unter Stickstoffentwicklung beobachtet. Es verliert im Vacuum über Schwefelsäure 2 Mol. Krystallwasser, hält sich aber an der Luft unverändert.

Analyse:

1) 0,5085 Grm. gepressten Salzes gaben nach vorsichtigem Erhitzen 0,22 Grm. Platin.

2) 0,69 Grm. gepressten Salzes verloren unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure 0,055 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung wird also:

|                                   | Gefunden. |      | Berechnet.         |               |
|-----------------------------------|-----------|------|--------------------|---------------|
|                                   | 1.        | 2.   |                    |               |
| Ammonium . . . . .                | —         | —    | Am <sub>2</sub>    | 36    7,93    |
| Platin . . . . .                  | 43,26     | —    | Pt                 | 198    43,61  |
| Stickstoff + Sauerstoff . . . . . | —         | —    | 4 NO <sub>2</sub>  | 184    40,53  |
| Wasser . . . . .                  | —         | 7,97 | 2 H <sub>2</sub> O | 36    7,93    |
|                                   |           |      |                    | 454    100,00 |

Das Salz wird auch bei dem gelindesten Erhitzen über freiem Feuer mit explosionsartiger Heftigkeit und Feuererscheinung zerlegt, und hinterlässt nachher einen schwammigen, sehr voluminösen Platinrückstand. Bei der Analyse 2 wurde das wasserfreie Salz sogar aus dem bedeckten Tiegel theilweise geschleudert, weshalb der Platingehalt sich nicht bestimmen liess.

Nach Lang's Analyse enthält das Salz nur 1 Mol. Wasser. Das rührt davon her, dass er dasselbe vorher über kaustischem Kali getrocknet hatte. Augenscheinlich hat es dabei 1 Mol. Wasser verloren, was ihm entgangen

## 250 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

ist. Da er die Beständigkeit der Verbindung an der Luft beobachtet hatte, so fragt man sich vergebens, warum er es dann für die Analyse auf diese Weise trocknete.

### Thalliumplatonitrit.



Aus Bariumplatonitrit und Thalliumsulfat wurde ein Filtrat erhalten, woraus sich beim Erkalten die Verbindung in kleinen diamantglänzenden, farblosen, halb durchsichtigen, vier- oder sechseitigen, nadelförmigen monoklinischen Prismen bald abschied. Löst sich sehr träge in kaltem Wasser, wird aber von siedendem ziemlich leicht aufgenommen. Sowohl an feuchter, wie trockener Luft und bei 100° unveränderlich.

#### Analyse:

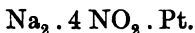
1) 0,549 Grm. gepressten Salzes verloren Nichts an Gewicht bei 100° und gaben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure 0,488 Grm. Thalliumsulfat + Platin, wovon Wasser 0,348 Grm. Sulfat = 0,2817 Grm. Thallium löste und 0,14 Grm. Platin hinterliess.

2) 0,6685 Grm. ebenso behandelten Salzes gaben 0,5945 Grm. Thalliumsulfat + Platin, welchem Gemisch Wasser 0,427 Grm. Thalliumsulfat entzog, was 0,3457 Grm. Thallium entspricht; 0,1675 Grm. Platin blieben zurück.

In Procenten, Stickstoff und Sauerstoff als Verlust:

|                           | Gefunden. |        | Berechnet.                            |            |
|---------------------------|-----------|--------|---------------------------------------|------------|
|                           | 1.        | 2.     |                                       |            |
| Thalliumsulfat + Platin . | 88,89     | 88,83  | $\text{Tl}_2 \text{SO}_4 + \text{Pt}$ | 702 88,86  |
| Thallium . . . . .        | 51,31     | 51,71  | $\text{Tl}_2$                         | 408 51,64  |
| Platin . . . . .          | 25,50     | 25,06  | Pt                                    | 198 25,06  |
| Stickstoff + Sauerstoff . | [23,19    | 23,23] | $4 \text{NO}_2$                       | 184 23,30  |
|                           | 100,00    | 100,00 |                                       | 790 100,00 |

### Natriumplatonitrit.



Diese Verbindung, die aus Silbersalz und Chlornatrium bereitet wurde, krystallisirte aus concentrirter Lösung in

langen, farblosen, glänzenden, durchsichtigen, sechsseitigen, rhombischen oder monoklinischen Säulen. In kaltem wie warmem Wasser leicht löslich, verliert bei 100° Nichts an Gewicht, wird aber in der Luft bald an den Flächen matt.

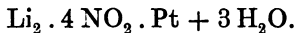
Lang giebt an, dass das von ihm untersuchte Salz in octaëdrischer Form krystallisire; zufolge dessen wurde das prismatische Salz analysirt, ergab aber dasselbe Resultat, wie das von Lang erhaltene, denn

0,543 Grm. gepressten Salzes erlitten bei 100° keinen Verlust und gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4295 Grm. Natriumsulfat + Platin, 0,251 Grm. Platin und 0,1785 Grm. Sulfat, entsprechend 0,0578 Grm. Natrium.

Dem zufolge wird die procentische Zusammensetzung:

|                           | Gefunden.     | Berechnet.                           |                   |
|---------------------------|---------------|--------------------------------------|-------------------|
| Natriumsulfat + Platin .  | 79,10         | $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$ | <u>340</u> 79,44  |
| Natrium . . . . .         | 10,64         | $\text{Na}_2$                        | 46    10,75       |
| Platin . . . . .          | 46,23         | Pt                                   | 198    46,26      |
| Stickstoff + Sauerstoff . | [43,13]       | $4\text{NO}_2$                       | <u>184</u> 42,99  |
|                           | <u>100,00</u> |                                      | <u>428</u> 100,00 |

Lithiumplatonitrit.



Krystallisirte aus einer von Chlorlithium und Silbersalz erhaltenen concentrirten Lösung in sehr schönen, glänzenden, farblosen, durchsichtigen, kurzen rhombischen Prismen. In Wasser ist das Salz leicht löslich, wird an der Luft etwas feucht und verliert alles Wasser bei 100°.

Analyse:

0,767 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0955 Grm. Wasser und gaben dann nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,521 Grm. Lithiumsulfat + Platin, welches Gemenge 0,3345 Grm. Platin und 0,1865 Grm. Lithiumsulfat = 0,0237 Grm. Lithium enthielt.

Dies wird procentisch:

252 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

|                                   | Gefunden.     | Berechnet.                           |                  |
|-----------------------------------|---------------|--------------------------------------|------------------|
| Lithiumsulfat + Platin . . . . .  | 67,93         | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt | <u>308</u> 68,44 |
| Lithium . . . . .                 | 3,10          | Li <sub>2</sub>                      | 14 3,11          |
| Platin . . . . .                  | 43,81         | Pt                                   | 198 44,00        |
| Stickstoff + Sauerstoff . . . . . | [40,84]       | 4 NO <sub>2</sub>                    | 184 40,89        |
| Wasser . . . . .                  | 12,45         | 3 H <sub>2</sub> O                   | <u>54</u> 12,00  |
|                                   | <u>100,00</u> |                                      | 450 100,00       |

Silberplatonitrit.



Nach der Zerlegung von Kaliumplatonitrit mit Silbernitrat erhält man unmittelbar kein reines Produkt; man muss dasselbe wenigstens dreimal bei Gegenwart überschüssigen Silbernitrats umkrystallisiren, um ein kaliumfreies Silbersalz zu gewinnen, wie aus folgenden Zahlen einleuchtend hervorgeht:

1) 0,241 Grm. unmittelbar nach der erwähnten Zerlegung krystallisirten Salzes gaben nach dem Glühen 0,1585 Grm. oder 65,77 Proc. Rückstand, der mit Wasser benetzt stark alkalisch reagirte.

2) 0,649 Grm. einmal umkrystallisirten Salzes gaben einen Rückstand von 0,442 Grm. oder 68,10 Proc., wovon Wasser 0,0185 Grm. oder 2,85 Proc. auszog.

3) 0,2595 Grm. zweimal umkrystallisirten Salzes gaben einen Rückstand von 0,178 Grm. oder 68,59 Proc., der mit Wasser befeuchtet noch alkalisch reagirte.

4) 0,5635 Grm. dreimal umkrystallisirten Salzes gaben einen Rückstand von 0,39 Grm. oder 69,21 Proc., wovon 0,187 Grm. oder 33,19 Proc. Platin und 0,203 Grm. oder 36,02 Proc. Silber. Dieses Salz theilte der Flamme keine Kaliumfärbung mehr mit.

Aus der Formel berechnet sich ein Rückstand von Silber + Platin 69,23, Silber 36,12, Platin 33,11 Proc.

Das Salz krystallisirt in kleinen, gelblichen, diamantglänzenden, nur zum Theil durchsichtigen, monoklinischen vierseitigen Prismen, an den Enden von der negativen Pyramidenhälfte, seltener von der vollständigen Pyramide begrenzt. Es ist an der Luft beständig, in kochendem Wasser löst es sich ziemlich leicht, ist aber in kaltem so schwer löslich, dass nach dem Erkalten der gesättigten warmen Lösung nur etwa 5 Proc. gelöst bleiben und das Uebrige sich ausscheidet.

Silberdiplatonitrit.



Es wurde beim Umkrystallisiren des erwähnten Silber-  
salzes immer eine grüne oder gelbgrüne, unlösliche Fäll-  
ung gebildet, die sich bei Vergrößerung als sehr kleine,  
in strahligen Büscheln angereihte, vierseitige Prismen mit  
schiefen Endflächen zeigten, aber nur in so unbedeutender  
Quantität erhalten wurden, dass obwohl mehr als 400 Grm.  
Silberplatonitrit dargestellt wurden, kaum mehr als hin-  
reichendes Material für die Analyse zu erhalten war.

Analyse:

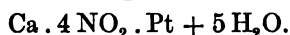
1) 0,441 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem  
Glühen 0,332 Grm. Silber + Platin; nach dem Abtreiben mit Schwefel-  
säure und Auskochen des Silbersulfats mit ammoniakhaltigem Wasser  
wurden daraus 0,2115 Grm. Platin und 0,1205 Grm. Silber erhalten.

2) 0,316 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben ebenso 0,237  
Grm. Platin + Silber, wovon 0,1495 Grm. Platin und 0,0875 Grm.  
Silber waren.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes wird  
also:

|                                | Gefunden. |        | Berechnet.                  |               |
|--------------------------------|-----------|--------|-----------------------------|---------------|
|                                | 1.        | 2.     |                             |               |
| Silber + Platin . .            | 75,28     | 75,00  | $\text{Ag}_2 + \text{Pt}_2$ | 612    75,37  |
| Silber. . . . .                | 27,32     | 27,69  | $\text{Ag}_2$               | 216    26,60  |
| Platin . . . . .               | 47,96     | 47,31  | Pt                          | 396    48,77  |
| Stickstoff + Sauerstoff [24,72 |           | 25,00] | 4 $\text{NO}_2$             | 184    22,66  |
|                                |           |        | O                           | 16    1,97    |
|                                | <hr/>     | <hr/>  |                             | <hr/>         |
|                                | 100,00    | 100,00 |                             | 812    100,00 |

Auf die Umstände, welche die Bildung dieser Ver-  
bindung begleiten oder verursachen, werde ich weiter  
unten zurückkommen, wenn von der rationellen Consti-  
tution dieses und ähnlicher Salze von Beryllium und eini-  
gen anderen Metallen die Rede sein wird.

**B. Verbindungen zweiwerthiger Metalle.****Calciumplatonitrit.**

Diese Verbindung, aus Chlorcalcium und Silberplatonitrit erhalten, krystallisirte aus der concentrirten Lösung in gelblichen, dünnen, schief vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen. An feuchter Luft beständig, verwittert das Salz beim Aufbewahren über Schwefelsäure und verliert bei 100° alles Krystallwasser. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

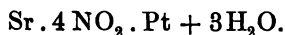
**Analyse:**

1) 0,4615 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,084 Grm. Wasser und gaben dann nach dem Glühen 0,227 Grm. Kalk + Platin, welches Gemenge 0,175 Grm. Platin und 0,052 Grm. Kalk = 0,0371 Grm. Calcium enthielt.

2) 0,503 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0915 Grm. Wasser und gaben ebenso 0,246 Grm. Kalk + Platin, 0,1895 Grm. Platin und 0,0565 Grm. Kalk = 0,0404 Grm. Calcium.

Daraus folgende procentische Zusammensetzung:

|  | Gefunden.    |              | Berechnet.         |                     |
|--|--------------|--------------|--------------------|---------------------|
|  | 1.           | 2.           |                    |                     |
| Kalk + Platin . . . . .                  | 49,19        | 48,91        | CaO + Pt           | 254    49,61        |
| Calcium . . . . .                        | 8,04         | 8,03         | Ca                 | 40    7,81          |
| Platin . . . . .                         | 37,92        | 37,67        | Pt                 | 198    38,67        |
| Stickstoff + Sauerstoff [35,84    36,11] |              |              | 4 NO <sub>2</sub>  | 184    35,94        |
| Wasser . . . . .                         | 18,20        | 18,19        | 5 H <sub>2</sub> O | 90    17,58         |
|  | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |                    | <hr/> 512    100,00 |

**Strontiumplatonitrit.**

Aus einer nach der Zerlegung von Chlorstrontium mit Silbersalz erhaltenen Lösung krystallisirte Strontiumplatonitrit in farblosen oder schwach gelblichen, wasserhellen, grossen, glänzenden, sechsseitigen, monoklinischen, tafelförmigen Prismen. An der Luft hält sich das Salz gut, verliert aber bei 100°  $\frac{2}{3}$  seines Wassers, löst sich leicht

in warmem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Es erträgt ohne Zerlegung eine ziemlich hohe Temperatur, erst bei dunkler Rothglühhitze schwärzt es sich.

**Analyse:**

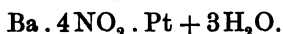
1) 0,4865 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,034 Grm. Wasser und gaben dann nach dem Glühen mit Ammoniumcarbonat ein Gemisch von 0,318 Grm., wovon 0,1805 Grm. Platin und 0,1375 Grm. Strontiumcarbonat, entsprechend 0,0816 Grm. Strontium.

2) 0,514 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0355 Grm. Wasser und gaben ebenso 0,337 Grm. Strontiumcarbonat + Platin, 0,191 Grm. Platin und 0,146 Grm. Strontiumcarbonat, entsprechend 0,0866 Grm. Strontium.

Diese Werthe sind in Procenten:

|                                   | Gefunden.       |               | Berechnet.            |                     |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|-----------------------|---------------------|
|                                   | 1.              | 2.            |                       |                     |
| Strontiumcarbonat+Platin          | 65,36           | 65,56         | SrCO <sub>3</sub> +Pt | 344,5 65,81         |
| Strontium . . . . .               | 16,77           | 16,85         | Sr                    | 87,5 16,71          |
| Platin . . . . .                  | 37,10           | 37,16         | Pt                    | 198,0 37,82         |
| Stickstoff + Sauerstoff . . . . . | ] [39,14 39,08] |               | 4 NO <sub>2</sub>     | 184,0 35,15         |
| Wasser . . . . .                  | ]               |               | H <sub>2</sub> O      | 18,0 3,44           |
| Wasser . . . . .                  | 6,99            | 6,91          | 2 H <sub>2</sub> O    | 36,0 6,88           |
|                                   | <u>100,00</u>   | <u>100,00</u> |                       | <u>523,5 100,00</u> |

**Bariumplatonitrit.**



Dieses Salz ist vorher von Lang untersucht. Für die Darstellung mehrerer der folgenden Platonitrite durch doppelten Austausch mit Sulfaten wurde es in grossen Quantitäten aus Silbersalz und Chlorbarium bereitet. Es krystallisirt sehr leicht aus concentrirter Lösung in farblosen, wasserhellen, diamantglänzenden, tafel- oder säulenförmigen Krystallen von derselben Form wie das Strontiumsalz und damit isomorph, ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich, verliert bei 100° alles Wasser, ist aber an der Luft vollkommen beständig.

Da die Krystalle nicht die von Lang angegebene octaëdrische Form hatten, so wurde das Salz folgenden analytischen Versuchen unterworfen.



## 256 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

1) 0,5345 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen mit Ammoniumcarbonat 0,368 Grm. Bariumcarbonat + Platin; daraus löste Chlorwasserstoffsäure 0,1845 Grm. Carbonat = 0,1283 Grm. Bariummetall und das rückständige Platin wog 0,1835 Grm.

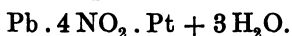
2) 0,5045 Grm. gepressten Salzes ergaben ebenso 0,347 Grm. Bariumcarbonat + Platin, 0,174 Grm. Platin, 0,173 Grm. Carbonat = 0,1204 Grm. Barium.

3) 0,5755 Grm. gepressten Salzes erlitten bei 100° einen Verlust von 0,052 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen geht diese procentische Zusammensetzung hervor:

|                         | Gefunden. |       |      | Berechnet.             |                  |
|-------------------------|-----------|-------|------|------------------------|------------------|
|                         | 1.        | 2.    | 3.   |                        |                  |
| Bariumcarbonat + Platin | 68,85     | 68,78 | —    | BaCO <sub>3</sub> + Pt | 395 68,93        |
| Barium . . .            | 24,04     | 23,86 | —    | Ba                     | 137 23,91        |
| Platin . . .            | 34,33     | 34,49 | —    | Pt                     | 198 34,56        |
| Stokst. + Sauerst.      | —         | —     | —    | 4 NO <sub>2</sub>      | 184 32,11        |
| Wasser . . .            | —         | —     | 9,04 | 3 H <sub>2</sub> O     | 54 9,42          |
|                         |           |       |      |                        | <hr/> 573 100,00 |

### Bleiplatonitrit.



Da die aus Chlorblei und Silberplatonitrit gewonnene, verdünnte Lösung beim Abdampfen im Wasserbade gern ein orangerotes Produkt abschied, was eine stattfindende Zerlegung andeutete, so wurde dieselbe über Schwefelsäure weiter verdunstet. Es krystallisirte dabei das Salz in gelben, fast undurchsichtigen, sechsseitigen, monoklinischen, mit den Strontium- und Bariumsalzen isomorphen Prismen, die, an der Luft beständig, bei 100° ihr Wasser verloren und im Wasser schwer löslich waren.

#### Analyse:

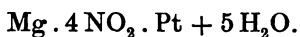
1) 0,547 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0435 Grm. Wasser und gaben dann nach dem Glühen 0,3575 Grm. eines Gemisches, das 0,1665 Grm. Platin und 0,191 Grm. Bleioxyd, entsprechend 0,1773 Grm. Blei, enthielt.

2) 0,5555 Grm. gepressten Salzes verloren ebenso 0,045 Grm. Wasser und gaben 0,364 Grm. eines Gemenges, das 0,168 Grm. Platin und 0,196 Grm. Bleioxyd = 0,1819 Grm. Blei enthielt.

Daraus geht folgender Procentgehalt hervor:

|                              | Gefunden.    |              | Berechnet.         |                  |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------------|------------------|
|                              | 1.           | 2.           |                    |                  |
| Bleioxyd + Platin .          | 65,36        | 65,53        | Pb O + Pt          | 421 65,47        |
| Blei . . . . .               | 32,41        | 32,75        | Pb                 | 207 32,19        |
| Platin . . . . .             | 30,44        | 30,24        | Pt                 | 198 30,79        |
| Stickstoff + Sauerst. [29,20 |              | 28,91]       | 4 NO <sub>2</sub>  | 184 28,62        |
| Wasser . . . . .             | 7,95         | 8,10         | 3 H <sub>2</sub> O | 54 8,40          |
|                              | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |                    | <hr/> 643 100,00 |

Magnesiumplatonitrit.



Nach der Zerlegung von Bariumsalz mit Magnesiumsulfat krystallisirte die Verbindung aus dem Filtrate in farblosen, wasserhellen, glänzenden, sechsseitigen, monoklinischen Prismen. Sowohl in heissem wie kaltem Wasser leicht löslich, ist das Salz an der Luft beständig, auch beim Erhitzen bei 100°; bei schwachem Glühen wird es zerlegt und schwillt dabei ausserordentlich auf, ungefähr wie die sogenannten Pharaoschlangen.

Analyse:

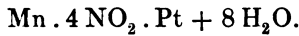
1) 0,45 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen einen Rückstand von 0,2135 Grm., wovon 0,179 Grm. Platin und 0,0345 Grm. Magnesia, entsprechend 0,0207 Grm. Magnesium.

2) 0,497 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben ebenso ein Gemisch von 0,2375 Grm., wovon 0,1985 Grm. Platin und 0,039 Grm. Magnesia, entsprechend 0,0234 Grm. Magnesium.

Diese Zahlen sind in Procenten:

|                           | Gefunden.    |              | Berechnet.         |                  |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------------|------------------|
|                           | 1.           | 2.           |                    |                  |
| Magnesia + Platin .       | 47,44        | 47,79        | MgO + Pt           | 238 47,98        |
| Magnesium . . . . .       | 4,60         | 4,71         | Mg                 | 24 4,84          |
| Platin . . . . .          | 39,78        | 39,94        | Pt                 | 198 39,92        |
| Stickstoff + Sauerstoff ] |              |              | 4 NO <sub>2</sub>  | 184 37,10        |
| Wasser . . . . . ]        | [55,62       | 55,35]       | 5 H <sub>2</sub> O | 90 18,14         |
|                           | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |                    | <hr/> 496 100,00 |

Manganplatonitrit.



Aus einer von Bariumplatonitrit und Mangansulfat erhaltenen Lösung des Salzes krystallisirte es in grossen, prachtvollen, rosarothern, durchsichtigen, gestreiften, glänzenden triklinischen Prismen, die beim Aufbewahren in der Luft allmählich von ausgeschiedenen braunen Manganoxyden immer dunkler werden. Uebrigens ist es an der Luft beständig, verträgt aber nicht das Erhitzen bis zu 100°; es schwärzt sich nämlich dabei, Stickoxyd entweicht und Mangan wird in höhere Oxyde überführt.

Bei der Analyse wurde folgendes Resultat erhalten:

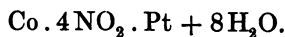
1) 0,5205 Grm. gepressten Salzes erlitten bei 100° die genannte Zerlegung und gaben nach dem Glühen einen Rückstand von Manganoxydoxydul und Platin, der 0,24 Grm. wog. Nach gelindem Erhitzen desselben mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Wasser blieben 0,174 Grm. Platin zurück; das Gewicht des Manganoxydoxyduls betrug also 0,066 Grm., entsprechend 0,0475 Grm. Mangan.

2) 0,5015 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,233 Grm. Manganoxydoxydul + Platin, und dieses Gemisch bestand aus 0,169 Grm. Platin und 0,064 Grm. Manganoxydoxydul, entsprechend 0,0461 Grm. Mangan.

Dem zufolge wird die procentische Zusammensetzung:

|                                   | Gefunden. |        | Berechnet.         |                  |
|-----------------------------------|-----------|--------|--------------------|------------------|
|                                   | 1.        | 2.     |                    |                  |
| Manganoxydoxydul + Platin         | 46,11     | 46,46  | $\text{MnO}_3$     | 274,33    47,22  |
| Mangan . . . . .                  | 9,12      | 9,19   | Mn                 | 55        9,47   |
| Platin . . . . .                  | 33,43     | 33,69  | Pt                 | 198       34,08  |
| Stickstoff + Sauerstoff . . . . . | ] 57,45   | 57,12] | 4 NO <sub>2</sub>  | 184       31,66  |
| Wasser . . . . .                  |           |        | 8 H <sub>2</sub> O | 144       24,79  |
|                                   | 100,00    | 100,00 |                    | 581       100,00 |

Kobaltplatonitrit.



Krystallisirte aus einer nach der Zerlegung des Sulfats mit Bariumplatonitrit gewonnenen Lösung in grossen, prachtvollen, rothen, durchsichtigen, vierseitigen, glänzen-

den, triklinischen Säulen, welche mit dem Mangansalz isomorph sind. Leicht löslich in Wasser und beständig an der Luft, kann das Salz nicht ohne Zerlegung bei 100° erhitzt werden; ausser Wasser entweichen dabei auch reichliche Dämpfe salpetriger Säure.

Analyse:

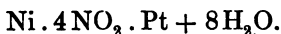
1) 0,565 Grm. gepressten Salzes entwickelten bei 100° rothe Dämpfe und gaben nach dem Glühen 0,2675 Grm. gemischten Kobaltoxyduloxys und Platins; nach gelindem Glühen mit Schwefelsäure und Behandlung mit Wasser blieben davon 0,189 Grm. Platin zurück, das Kobaltoxyduloxys wog also 0,0775 Grm., entsprechend 0,0569 Grm. Kobalt.

2) 0,6645 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso einen geglühten Rückstand von Kobaltoxyduloxys und Platin, der 0,316 Grm. wog. Nach dem Glühen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Wasser blieben davon 0,221 Grm. Platin zurück, das Gewicht des Kobaltoxyduloxys betrug also 0,095 Grm., entsprechend 0,0698 Grm. Kobalt.

In Procenten:

|                           | Gefunden. |        | Berechnet.         |        |        |
|---------------------------|-----------|--------|--------------------|--------|--------|
|                           | 1.        | 2.     |                    |        |        |
| Kobaltoxyduloxys + Platin | 47,34     | 47,55  | CoO <sub>2</sub>   | 278,33 | 47,57  |
| Kobalt . . . . .          | 10,07     | 10,50  | Co                 | 59     | 10,09  |
| Platin . . . . .          | 33,45     | 33,26  | Pt                 | 198    | 33,85  |
| Stickstoff + Sauerstoff . | ] [56,48  | 56,24] | 4 NO <sub>2</sub>  | 184    | 31,45  |
| Wasser . . . . .          |           |        | 8 H <sub>2</sub> O | 144    | 24,61  |
|                           | 100,00    | 100,00 |                    | 585    | 100,00 |

Nickelplatonitrit.



Das aus Sulfat und Bariumplatonitrit dargestellte Salz krystallisirte in prachtvollen, grünen, durchsichtigen, glänzenden, sehr dünnen, mit den Mangan- und Kobaltsalzen isomorphen Tafeln oder Blättern. Es ist in Wasser leicht löslich, unveränderlich an der Luft, erträgt aber, wie die Mangan- und Kobaltverbindungen, nicht das Erhitzen bis zu 100°; es wird nämlich dabei geschwärzt und giebt ausser Wasser rothgelbe Dämpfe ab.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

## 260 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

1) 0,553 Grm. gepressten Salzes wurden, nachdem sie bei 100° die genannte Destruction erlitten hatten, geglüht und ergaben 0,256 Grm. eines Gemenges, wovon nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Ausziehen mit Wasser 0,183 Grm. Platin zurückblieben und also 0,078 Grm. Nickeloxydul aufgelöst wurden, entsprechend 0,0574 Grm. Nickel.

2) 0,5115 Grm. gepressten Salzes gaben nach der erwähnten Behandlung 0,2365 Grm. Rückstand, wovon 0,169 Grm. Platin und 0,0675 Grm. Nickeloxydul, entsprechend 0,0531 Grm. Nickel.

Diese Werthe betragen in Procenten:

|                         | Gefunden. |        | Berechnet.         |           |
|-------------------------|-----------|--------|--------------------|-----------|
|                         | 1.        | 2.     |                    |           |
| Nickeloxydul + Platin   | 46,29     | 46,24  | NiO + Pt           | 273 46,67 |
| Nickel . . . . .        | 10,38     | 10,38  | Ni                 | 59 10,09  |
| Platin . . . . .        | 33,09     | 33,04  | Pt                 | 198 33,85 |
| Stickstoff + Sauerstoff | ] 56,53   | 56,58] | 4 NO <sub>2</sub>  | 184 31,45 |
| Wasser . . . . .        |           |        | 8 H <sub>2</sub> O | 144 24,61 |
|                         | 100,00    | 100,00 | 585                | 100,00    |

### Ferroplatonitrit.

Bei Zerlegung einer warmen Lösung von Bariumplatonitrit mit Ferrosulfat entstand ein Niederschlag von Bariumsulfat, welcher von ein wenig Ferrihydrat ockergelb gefärbt war. Das bei der Oxydation des Eisens gebildete Stickoxyd theilte dem Filtrate eine braune Farbe mit bei dessen Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure erfüllte sich der Recipient mit Stickoxyd und es blieb ein dunkelrother Syrup zurück, worin ohne Zweifel das unten erwähnte Ferridiplatonitrit vorhanden war. Eine krystalinische Verbindung von der Form desselben wurde nämlich darin beobachtet, aber nicht näher untersucht.

### Kupferplatonitrite.

1. Basisches:  $3[\text{Cu} \cdot 4\text{NO}_2 \cdot \text{Pt}] + \text{CuO} + 18\text{H}_2\text{O}$ .

Nach der Zerlegung des Bariumplatonitrits mit Kupfersulfat erhielt man eine Lösung, aus welcher bei starker Concentration ein Salz in goldgelben, äusserst feinen, concentrisch angereichten Nadeln anschoss. Mit Wasser gab

Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite. 261

es eine grüne Lösung und einen dunkelfarbigem Niederschlag; es wird also davon zerlegt. Bei 100° wird es destruiert, indem rothgelbe Dämpfe entweichen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,57 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen einen Rückstand von Kupferoxyd + Platin, welcher 0,302 Grm. wog. Nach dem Schmelzen desselben mit Kaliumbisulfat und Ausziehen mit Wasser blieben davon 0,2 Grm. Platin zurück; das Gewicht des Kupferoxyds betrug also 0,102 Grm., entsprechend 0,0815 Grm. Kupfer.

Daraus geht folgende procentische Zusammensetzung hervor:

|                     | Gefunden. |                         | Berechnet. |        |
|---------------------|-----------|-------------------------|------------|--------|
| Kupferoxyd + Platin | 52,98     | 4 CuO + Pt <sub>3</sub> | 912        | 52,41  |
| Kupfer . . . . .    | 14,29     | Cu <sub>4</sub>         | 254        | 14,60  |
| Platin . . . . .    | 35,09     | Pt <sub>3</sub>         | 594        | 34,14  |
|                     |           | 12 NO <sub>2</sub>      | 552        | 31,72  |
|                     |           | O                       | 16         | 0,92   |
|                     |           | 18 H <sub>2</sub> O     | 324        | 18,62  |
|                     |           |                         | 1740       | 100,00 |

2. Normales: Cu.4NO<sub>2</sub>.Pt + 3H<sub>2</sub>O.

Aus der Mutterlauge des soeben erwähnten Salzes krystallisirte diese Verbindung in sehr kleinen, lebhaft grünen Nadeln, welche mit Wasser sehr leicht und ohne Zerlegung eine grüne Lösung gaben. Bei 100° wird das Salz vollkommen destruiert.

Analyse:

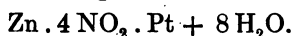
0,3495 Grm. gepressten Salzes gaben einen geglühten Rückstand von 0,1935 Grm. Nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Kochen mit Wasser blieben 0,1415 Grm. Platin zurück, das Gewicht des Kupferoxyds betrug folglich 0,052 Grm., entsprechend 0,0415 Grm. Kupfer.

Die procentische Zusammensetzung wird folglich:

|                     | Gefunden. |                    | Berechnet. |        |
|---------------------|-----------|--------------------|------------|--------|
| Kupferoxyd + Platin | 55,37     | CuO + Pt           | 277,5      | 55,55  |
| Kupfer . . . . .    | 11,88     | Cu                 | 63,5       | 12,71  |
| Platin . . . . .    | 40,49     | Pt                 | 198,0      | 39,64  |
|                     |           | 4 NO <sub>2</sub>  | 184,0      | 36,84  |
|                     |           | 3 H <sub>2</sub> O | 54,0       | 10,81  |
|                     |           |                    | 499,5      | 100,00 |

## 262 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

### Zinkplatonitrit.



Eine von Zinksulfat und Bariumplatonitrit erhaltene Lösung lieferte sehr grosse und schöne, farblose oder schwach gelbliche, durchsichtige, glasglänzende, rhomboëderähnliche Krystalle, welche mit den Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen isomorph sind. In der Luft wurden sie vom ausgeschiedenen rothen Diplatonitrite hier und da gefleckt, blieben aber übrigens unverändert. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich und wird bei 100° vollkommen destruiert, indem mit Wasser auch rothgelbe Dämpfe entweichen.

Das analytische Resultat ist dieses:

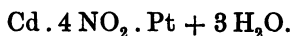
1) 0,6195 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen ein Gemenge von Zinkoxyd + Platin, das 0,294 Grm. wog. Daraus wurden 0,09 Grm. Zinkoxyd = 0,0722 Grm. Zink ausgezogen, denn das rückständige Platin wog 0,204 Grm.

2) 0,697 Grm. des gepressten Salzes gaben nach dem Glühen 0,331 Grm. Zinkoxyd + Platin, aus welchem Gemenge 0,233 Grm. Platin und 0,098 Grm. Zinkoxyd = 0,0786 Grm. Zink gewonnen wurden.

Dies wird procentisch:

|                         | Gefunden. |        | Berechnet.         |           |
|-------------------------|-----------|--------|--------------------|-----------|
|                         | 1.        | 2.     |                    |           |
| Zinkoxyd + Platin       | 47,46     | 47,49  | ZnO + Pt           | 279 47,21 |
| Zink                    | 11,66     | 11,28  | Zn                 | 65 11,00  |
| Platin                  | 32,93     | 33,43  | Pt                 | 198 33,50 |
| Stickstoff + Sauerstoff | ] 55,41   | 55,29] | 4 NO <sub>2</sub>  | 184 31,13 |
| Wasser                  |           |        | 8 H <sub>2</sub> O | 144 24,37 |
|                         | 100,00    | 100,00 | 591                | 100,00    |

### Cadmiumplatonitrit.



Bildete, durch doppelten Austausch zwischen Sulfat und Bariumplatonitrit erhalten, grosse, wachsgelbe, durchsichtige, glänzende, vierseitige, monoklinische Prismen mit Pyramidenflächen. Es ist in Wasser leicht löslich, an feuchter Luft hält es sich gut, an trockner verwittert es

sehr schnell und verliert bei 100° alles Wasser, ohne zu zerfallen.

Analyse:

1) 0,4615 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0445 Grm. Wasser und gaben dann nach dem Glühen 0,274 Grm. Cadmiumoxyd + Platin. Kochende Salpetersäure nahm daraus 0,1105 Grm. Cadmiumoxyd = 0,0967 Grm. Cadmium auf, denn das rückständige Platinmetall wog 0,1635 Grm.

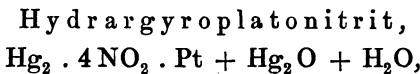
2) 0,5615 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,054 Grm. Wasser und 0,3335 Grm. Cadmiumoxyd + Platin. Daraus wurden 0,1995 Grm. Platin und 0,134 Grm. Cadmiumoxyd = 0,1172 Grm. Cadmium gewonnen.

Oder in Procenten:

|                           | Gefunden.     |               | Berechnet.         |                   |
|---------------------------|---------------|---------------|--------------------|-------------------|
|                           | 1.            | 2.            |                    |                   |
| Cadmiumoxyd + Platin      | 59,37         | 59,39         | CdO + Pt           | 326 59,49         |
| Cadmium . . . . .         | 20,95         | 20,88         | Cd                 | 112 20,44         |
| Platin . . . . .          | 35,43         | 35,53         | Pt                 | 198 36,13         |
| Stickstoff + Sauerstoff . | [33,98        | 33,97]        | 4 NO <sub>2</sub>  | 184 33,58         |
| Wasser . . . . .          | 9,64          | 9,62          | 3 H <sub>2</sub> O | 54 9,85           |
|                           | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |                    | <u>548 100,00</u> |

Hydrargyriplatonitrit.

Beim Vermischen siedender Lösungen von Quecksilberchlorid und Silberplatonitrit wurde ein gelbes Chlorsilber niedergeschlagen, und das Filtrat schied alsbald eine hochgelbe, amorphe, schwer lösliche Verbindung ab, welche sich auch beim Verdunsten über Schwefelsäure immerfort bildete, dabei dennoch mit kleinen hellgelben Krystallen vermischt. Da es aber nicht möglich war, das krystallisierte Salz von dem amorphen Produkt frei zu erhalten, so musste die nähere Untersuchung derselben aufgegeben werden.

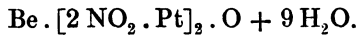


ist, wie erwähnt, von Lang untersucht. Es bildet beim Vermischen von Kaliumplatonitrit und Hydrargyronitrat



einen gelbweissen Niederschlag aus kleinen zugespitzten und einander durchkreuzenden Prismen, die in Wasser fast unlöslich sind und bei 60° das Wasser verlieren.

### Berylliumdiplatonitrit.



Nachdem eine aus Berylliumsulfat und Bariumplatonitrit gewonnene Lösung im Wasserbade zu ziemlich starker Concentration abgedampft war, nahm sie eine rothgelbe Farbe an und schied dann, über Schwefelsäure noch weiter verdunstet, ein Salz in kleinen lebhaft rothen Krystallen ab, welche bei Vergrösserung unter dem Mikroskope sich entweder als isolirte kleine Prismen mit Doppelpyramiden zeigten, oder öfters als zusammengewachsene Aggregate davon in derselben Weise, wie Alaunkrystalle sich an einander zu reihen pflegen. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösung ist lebhaft gelb. Bei 100° verliert es nur  $\frac{2}{3}$  seines Wassers. Für die Analyse wurden die Proben mit Wasser abgespült und dann zwischen Löschpapier gepresst; nach dieser Behandlung bildete das Salz eine gelbrothe klebrige Masse.

Die Analyse führte folgendes Resultat herbei:

1) 0,5 Grm. Salz verloren bei 100° 0,075 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen 0,277 Grm. Beryllerde + Platin. Nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Ausziehen mit Wasser wog das rückständige Platinmetall 0,2615 Grm., also enthielt das Gemenge 0,0155 Grm. Beryllerde, entsprechend 0,0057 Grm. Beryllium.

2) 0,2021 Grm. Salz gaben bei volumetrischer Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 13,25 Cc. Stickstoff bei 18° und 0,766 Mm. Der Rückstand aus Platin und Beryllerde wog 0,1124 Grm.

3) 0,2144 Grm. zur Stickstoffbestimmung abgewogenen Salzes, die jedoch verloren ging, gaben einen Rückstand von Platin und Beryllerde, der 0,1188 Grm. wog.

4) 0,2266 Grm. des in 2) und 3) erhaltenen geglühten Rückstandes, welcher 0,409 Grm. der ursprünglichen Substanz entspricht, gaben nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Ausziehen mit Wasser 0,2132 Grm. Platin; also betrug das Gewicht der Beryllerde 0,0134 Grm., entsprechend 0,049 Grm. Beryllium.

Nach diesen Zahlen wird die procentische Zusammensetzung:

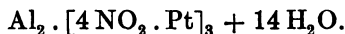
|                     | Gefunden. |       |       |       | Berechnet.         |              |
|---------------------|-----------|-------|-------|-------|--------------------|--------------|
|                     | 1.        | 2.    | 3.    | 4.    |                    |              |
| Beryllerde + Platin | 55,40     | 55,41 | 55,62 | —     | BeO + Pt           | 421,2 54,90  |
| Beryllium . . .     | 1,14      | —     | —     | 1,20  | Be                 | 9,2 1,20     |
| Platin . . . .      | 52,30     | —     | —     | 52,12 | Pt <sub>2</sub>    | 396,0 51,62  |
| Stickstoff . . .    | —         | 7,58  | —     | —     | N <sub>4</sub>     | 56,0 7,29    |
| Sauerstoff . . .    | —         | —     | —     | —     | O <sub>9</sub>     | 144,0 18,77  |
| Wasser . . . .      | —         | —     | —     | —     | 3 H <sub>2</sub> O | 54,0 7,04    |
| Wasser . . . .      | 15,00     | —     | —     | —     | 6 H <sub>2</sub> O | 108,0 14,08  |
|                     |           |       |       |       |                    | 767,2 100,00 |

Als die Lösung beim Abdampfen im Wasserbade concentrirter wurde, beobachtete man, sowohl hier wie bei den folgenden vier Diplatonitriten, dass salpetrige Säure entwich. Ich werde unten bei Erklärung der rationellen Constitution dieser Verbindungen auf diesen Umstand zurückkommen.

Auch wenn man aus Berylliumsulfat und Bariumplatonitrit, ohne zu erhitzen, eine Lösung bereitet und dieselbe im Vacuum verdampft, so scheidet sie das beschriebene Diplatonitrit ab; ein Berylliumplatonitrit scheint also nicht existiren zu können.

### C. Verbindungen sechswerthiger Metalle: R<sub>2</sub><sup>VI</sup>.

#### Aluminiumplatonitrit.



Nach der Zerlegung von Aluminiumsulfat mit der äquivalenten Menge Bariumplatonitrits in der Hitze wurde eine Lösung erhalten, welche, ohne Erhitzen über Schwefelsäure verdunstet, ein farbloses Salz in ziemlich grossen, dem Ansehen nach kubischen Krystallen abschied. Sie wurden jedoch sehr leicht von dem unten beschriebenen Aluminiumdiplatonitrit etwas roth gefärbt, welches Salz gleichzeitig und unvermeidlich, wenn auch nur spurenweise, gebildet wird. An der Luft hält sich dieses Salz ziemlich

gut, wird aber bei  $100^{\circ}$  unter Entwicklung rothgelber Dämpfe destruiert.

## Analyse:

1) 0,9455 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen einen Rückstand von Platin und Thonerde, der 0,452 Grm. wog, wovon nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat 0,3885 Grm. Platin zurückblieben. Die Thonerde wog also 0,0635 Grm., entsprechend 0,0899 Grm. Aluminium.

2) 0,849 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,406 Grm. Platin + Thonerde, 0,3495 Grm. Platin, 0,0565 Grm. Thonerde, entsprechend 0,0802 Grm. Aluminium.

## In Procenten:

|                             | Gefunden. |       | Berechnet.                            |                  |
|-----------------------------|-----------|-------|---------------------------------------|------------------|
|                             | 1.        | 2.    |                                       |                  |
| Thonerde + Platin . . . . . | 47,81     | 47,82 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}_3$ | <u>697</u> 47,97 |
| Aluminium . . . . .         | 3,59      | 3,56  | $\text{Al}_2$                         | 55 3,78          |
| Platin . . . . .            | 41,09     | 41,17 | $\text{Pt}_3$                         | 594 40,88        |
| Stickstoff + Sauerstoff     | —         | —     | 12 $\text{NO}_2$                      | 552 38,00        |
| Wasser . . . . .            | —         | —     | 14 $\text{H}_2\text{O}$               | <u>252</u> 17,34 |
|                             |           |       |                                       | 1453 100,00      |

## Aluminiumdiplatonitrit.



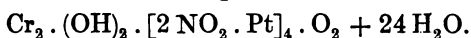
Aequivalente Mengen von Bariumplatonitrit und Aluminiumsulfat gaben nach doppelter Zerlegung eine Lösung, die, nach derselben Behandlung, wie bei der Berylliumverbindung oben angeführt ist, rothgelb wurde und dann ein lebhaft orangerotheres Salz in sehr kleinen, feinen Nadeln abschied. Das Salz, welches an der Luft beständig ist, wird von kaltem Wasser schwer, von warmem Wasser und Alkohol leicht mit orangerother Farbe gelöst. Zwischen Löschpapier gepresst bildete es eine klebrige Masse, welche bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurde, wobei eine beträchtliche Menge Wasser wegging (dessen quantitative Bestimmung aber verloren ging), und dann folgender Analyse unterworfen:

0,5775 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen einen Rückstand von 0,3515 Grm., welcher mit Kaliumbisulfat geschmolzen 0,3135 Grm. Platin lieferte; die aufgeschlossene Thonerde wog also 0,038 Grm., entsprechend 0,0203 Grm. Aluminium.

In Procenten:

|                    | Gefunden. |  | Berechnet.                            |                   |
|--------------------|-----------|--|---------------------------------------|-------------------|
|                    |           |  |                                       |                   |
| Thonerde + Platin  | 61,08     |  | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}_4$ | 895 61,26         |
| Aluminium . . .    | 3,52      |  | $\text{Al}_2$                         | 55 3,76           |
| Platin . . . . .   | 54,29     |  | $\text{Pt}_4$                         | 792 54,22         |
| Stickstoff. . . .  | —         |  | $\text{N}_8$                          | 112 7,66          |
| Sauerstoff . . . . | —         |  | $\text{O}_{19}$                       | 304 20,81         |
| Wasser . . . . .   | —         |  | $11 \text{H}_2\text{O}$               | 198 13,55         |
|                    |           |  |                                       | <hr/> 1461 100,00 |

Chromdiplatonitrit.



Diese aus Chromsulfat und Bariumplatonitrit dargestellte Verbindung schied sich aus der concentrirten Lösung in kleinen Krystallen ab, die ihrem Aussehen nach dem obigen Berylliumsalze vollkommen ähnlich waren. Die rothen Krystalle gaben mit Wasser eine grünlich violette Lösung und verloren bei 100°, nachdem sie durch Pressen eine klebrige, dunkelrothe Masse gegeben, 18 Mol. ihres Wassers, dabei einen blasigen, gelbgrünen Rückstand hinterlassend.

Analyse:

1) 0,5165 Grm. des gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0955 Grm. Wasser und gaben geglüht 0,274 Grm. Chromoxyd + Platin, wovon nach dem Schmelzen mit Kaliumcarbonat und ein wenig Salpeter und nach dem Ausziehen mit Wasser 0,2305 Grm. Platin zurückblieben, also betrug das Gewicht des aufgeschlossenen Chromoxyds 0,0435 Grm., entsprechend 0,0299 Grm. Chrom.

2) 0,2652 Grm. gepressten Salzes gaben bei Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 16,5 Cc. Stickstoff bei 11,3° und 0,763 M.

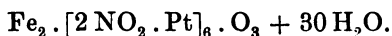
In Procenten:

|                    | Gefunden. |      | Berechnet.                            |                   |
|--------------------|-----------|------|---------------------------------------|-------------------|
|                    | 1.        | 2.   |                                       |                   |
| Chromoxyd + Platin | 53,05     | —    | $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pt}_4$ | 945 53,60         |
| Chrom . . . . .    | 5,80      | —    | $\text{Cr}_2$                         | 105 5,96          |
| Platin . . . . .   | 44,63     | —    | $\text{Pt}_4$                         | 792 44,93         |
| Stickstoff . . . . | —         | 7,21 | $\text{N}_8$                          | 112 6,35          |
| Sauerstoff . . . . | —         | —    | $\text{O}_{19}$                       | 304 17,24         |
| Wasser . . . . .   | —         | —    | $7 \text{H}_2\text{O}$                | 126 7,14          |
| Wasser . . . . .   | 18,49     | —    | $18 \text{H}_2\text{O}$               | 324 18,38         |
|                    |           |      |                                       | <hr/> 1763 100,00 |

## 268 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

Eine ohne jedes Erhitzen bereitete Lösung trocknete, nach dem Verdunsten im Vacuum, über Schwefelsäure zu einem violetten Syrup und endlich zu einer glasigen Masse ein, ohne das erwähnte Chromdiplatonitrit oder irgend ein anderes krystallisirendes Produkt abzuscheiden. Die gebildete Verbindung, welche vielleicht ein amorphes Chromplatonitrit war, wurde nicht näher untersucht.

### Ferridiplatonitrit.



Nach dem Verdampfen einer Lösung, welche aus äquivalenten Mengen Ferrichlorids und Silberplatonitrits dargestellt wurde, im Wasserbade, und nachdem dabei salpetrige Säure ziemlich reichlich entwichen war, krystallisirte dieses Salz in einer dem Chrom- und Berylliums Salze sehr ähnlichen Form. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem sehr leicht löslich und verliert  $\frac{4}{5}$  seines Krystallwassergehalts bei  $100^\circ$ .

#### Analyse:

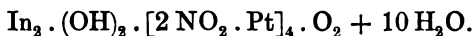
1) 0,5165 Grm. des gepressten Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,092 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen 0,286 Grm. Eisenoxyd + Platin, welches Gemenge nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und nach dem Auskochen mit Wasser 0,254 Grm. Platinmetall hinterliess; also wog das Eisenoxyd 0,032 Grm., entsprechend 0,0224 Grm. Eisen.

2) 0,235 Grm. gepressten Salzes gaben bei volumetrischer Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 14,2 Cc. Stickstoff bei  $21^\circ$  und 0,767 M.

Daraus folgt diese procentische Zusammensetzung:

|                      | Gefunden. |      | Berechnet.                             |                           |
|----------------------|-----------|------|--|---------------------------|
|                      | 1.        | 2.   |  |                           |
| Eisenoxyd + Platin   | 55,37     | —    | $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{Pt}_6$ | <u>1348</u> <u>55,25</u>  |
| Eisen . . . . .      | 4,34      | —    | $\text{Fe}_2$                          | 112    4,59               |
| Platin . . . . .     | 49,18     | —    | $\text{Pt}_6$                          | 1188    48,69             |
| Stickstoff . . . . . | —         | 6,94 | $\text{N}_{12}$                        | 168    6,89               |
| Sauerstoff . . . . . | —         | —    | $\text{O}_{27}$                        | 432    17,70              |
| Wasser . . . . .     | —         | —    | $6 \text{H}_2\text{O}$                 | 108    4,43               |
| Wasser . . . . .     | 17,81     | —    | $24 \text{H}_2\text{O}$                | <u>432</u> <u>17,70</u>   |
|                      |           |      |  | <u>2440</u> <u>100,00</u> |

Indiumdiplatonitrit.



Indiumchlorid wurde mit der äquivalenten Menge Silberplatonitrit zerlegt, und das gewonnene Filtrat wie bei den vorigen Verbindungen behandelt. Die gelbe Lösung schied ein schön rothes Salz in sehr kleinen, büschelförmig angereihten Nadeln ab. In kaltem Wasser ist es mit orangerothener Farbe schwer löslich, wurde deshalb für die Analyse damit abgespült. Bei 100° verliert es 7 Mol. Wasser.

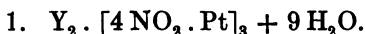
Analyse:

0,718 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,054 Grm. Wasser und gaben gegläht 0,4675 Grm. Indiumoxyd + Platin, wovon nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Auskochen mit Wasser 0,349 Grm. Platin den Rückstand bildete, indem 0,1185 Grm. Indiumoxyd sich löste, entsprechend 0,0978 Grm. Indium.

In Procenten:

|                      | Gefunden. |                                       | Berechnet. |        |
|----------------------|-----------|---------------------------------------|------------|--------|
| Indiumoxyd + Platin  | 65,11     | $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Pt}_4$ | 1066,8     | 65,33  |
| Indium . . . . .     | 13,62     | $\text{In}_2$                         | 226,8      | 13,89  |
| Platin . . . . .     | 48,61     | $\text{Pt}_4$                         | 792,0      | 48,51  |
| Stickstoff . . . . . | —         | $\text{N}_8$                          | 112,0      | 6,86   |
| Sauerstoff . . . . . | —         | $\text{O}_{16}$                       | 304,0      | 18,62  |
| Wasser . . . . .     | —         | $4 \text{H}_2\text{O}$                | 72,0       | 4,40   |
| Wasser . . . . .     | 7,52      | $7 \text{H}_2\text{O}$                | 126,0      | 7,72   |
|                      |           |                                       | <hr/>      |        |
|                      |           |                                       | 1632,8     | 100,00 |

Yttriumplatonitrite.



Yttriumsulfat gab nach doppeltem Austausch mit Bariumplatonitrit eine Lösung, die bei starker Concentration kleine citronengelbe, schief vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen abschied. An der Luft ist das Salz beständig, verliert aber  $\frac{1}{3}$  des Wassers bei 100°. Im Wasser löst es sich leicht.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

## 270 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

1) 0,458 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0195 Grm. Wasser und gaben gegläht 0,249 Grm. Yttererde + Platin. Salpetersäure löste davon 0,0725 Yttererde, entsprechend 0,0572 Grm. Yttrium, aus; das rückständige Platin wog nämlich 0,1765 Grm.

2) 0,4315 Grm. gepressten Salzes verloren ebenso 0,0165 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen 0,235 Grm. Rückstand, wovon 0,167 Grm. Platin und 0,068 Grm. Yttererde, entsprechend 0,0536 Grm. Yttrium.

Als procentische Zusammensetzung folgt also:

|                     | Gefunden. |       | Berechnet.                                      |                  |
|---------------------|-----------|-------|---|------------------|
|                     | 1.        | 2.    |   |                  |
| Yttererde + Platin  | 54,37     | 54,46 | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt <sub>3</sub> | 821,6    55,23   |
| Yttrium . . . . .   | 12,48     | 12,43 | Y <sub>2</sub>                                  | 179,6    12,07   |
| Platin . . . . .    | 38,54     | 38,70 | Pt <sub>3</sub>                                 | 594,0    39,93   |
| Stickst.+Sauerstoff | —         | —     | 12 NO <sub>2</sub>                              | 552,0    37,10   |
| Wasser . . . . .    | 4,25      | 3,82  | 6 H <sub>2</sub> O                              | 108,0    3,63    |
| Wasser . . . . .    | —         | —     | 3 H <sub>2</sub> O                              | 54,0    7,27     |
|                     |           |       |   | <hr/>            |
|                     |           |       |   | 1487,6    100,00 |



Aus der Mutterlauge des vorigen Salzes krystallisirte ein anderes in grossen, farblosen oder schwach gelben, dem Ansehen nach kubischen oder rhomboëdrischen Krystallen. Es ist in der Luft beständig und verliert bei 100° 18 Mol. Wasser.

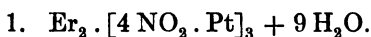
Analyse:

0,464 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0895 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen 0,222 Grm. Rückstand, woraus Salpetersäure 0,0685 Grm. Yttererde = 0,054 Grm. Yttrium löste und 0,1535 Grm. Platin hinterliess.

In Procenten:

|                           | Gefunden. |  | Berechnet.                                      |                |
|---------------------------|-----------|--|---|----------------|
|                           |           |  |   |                |
| Yttererde + Platin . .    | 47,84     |  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt <sub>3</sub> | 819    48,09   |
| Yttrium . . . . .         | 11,64     |  | Y <sub>2</sub>                                  | 179    10,51   |
| Platin . . . . .          | 33,08     |  | Pt <sub>3</sub>                                 | 594    34,88   |
| Stickstoff + Sauerstoff . | —         |  | 12 NO <sub>2</sub>                              | 552    32,41   |
| Wasser . . . . .          | —         |  | 3 H <sub>2</sub> O                              | 54    3,17     |
| Wasser . . . . .          | 19,29     |  | 18 H <sub>2</sub> O                             | 324    19,03   |
|                           |           |  |   | <hr/>          |
|                           |           |  |   | 1703    100,00 |

Erbiumplatonitrite.



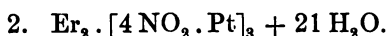
Bildet, nach demselben Verfahren wie das Yttriumsalz erhalten, kleine pomeranzengelbe, schief vierseitige Prismen von ganz derselben Form wie dieses. Die Krystalle sind gewöhnlich in strahligen Büscheln geordnet. An der Luft ist das Salz beständig, leicht löslich im Wasser und verliert bei  $100^\circ \frac{2}{3}$  seines Krystallwassers.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,5805 Grm. gepressten Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,038 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen 0,343 Grm. Erbinerde und Platin; davon blieben bei der Behandlung mit Salpetersäure 0,203 Grm. Platinmetall zurück und die Erbinerde wog folglich 0,14 Grm., entsprechend 0,1227 Grm. Erbium.

Der Procentgehalt wird also:

|                           | Gefunden. | Berechnet.                            |                |
|---------------------------|-----------|---------------------------------------|----------------|
| Erbinerde + Platin . .    | 59,09     | $\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Pt}_3$ | 983    59,61   |
| Erbium . . . . .          | 21,14     | $\text{Er}_2$                         | 341    20,68   |
| Platin . . . . .          | 34,97     | $\text{Pt}_3$                         | 594    36,02   |
| Stickstoff + Sauerstoff . | —         | $12 \text{NO}_2$                      | 552    33,48   |
| Wasser . . . . .          | —         | $3 \text{H}_2\text{O}$                | 54    3,27     |
| Wasser . . . . .          | 6,55      | $6 \text{H}_2\text{O}$                | 108    6,55    |
|                           |           |                                       | <hr/>          |
|                           |           |                                       | 1649    100,00 |



Aus der Mutterlauge des soeben angeführten Erbiumsalzes krystallisirte eine wasserreichere Verbindung in grossen, schwach röthlichen, dem Anscheine nach kubischen oder rhomboëdrischen Krystallen. Wie die entsprechende Yttriumverbindung hält es sich an der Luft recht gut, wird aber nach und nach roth und glanzlos und bei  $100^\circ$  unter Entbindung rothgelber Dämpfe vollkommen destruiert.

Analyse:

1) 0,9105 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen einen aus 0,482 Grm. Erbinerde + Platin bestehenden Rückstand, woraus Salpetersäure 0,198 Grm. Erbinerde = 0,1735 Grm. Erbium auszog und 0,284 Grm. Platin hinterliess.



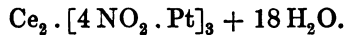
## 272 Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

2) 0,863 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,456 Grm. Erbinerde + Platin, 0,2705 Grm. Platin und 0,1855 Grm. Erbinerde, entsprechend 0,1626 Grm. Erbiummetall.

Die erhaltenen Werthe sind procentisch:

|                              | Gefunden. |       | Berechnet.                            |             |
|------------------------------|-----------|-------|---------------------------------------|-------------|
|                              | 1.        | 2.    |                                       |             |
| Erbinerde + Platin . . . . . | 52,92     | 52,84 | $\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Pt}_3$ | 983 52,71   |
| Erbium . . . . .             | 19,05     | 18,84 | $\text{Er}_2$                         | 341 18,28   |
| Platin . . . . .             | 31,14     | 31,55 | $\text{Pt}_3$                         | 594 31,85   |
| Stickstoff + Sauerstoff      | —         | —     | $12 \text{NO}_2$                      | 552 29,60   |
| Wasser . . . . .             | —         | —     | $21 \text{H}_2\text{O}$               | 378 20,27   |
|                              |           |       |                                       | 1865 100,00 |

### Ceroplatonitrit.



Cerosulfat wurde mit Bariumplatonitrit zerlegt. Das Cerosalz krystallisirte aus sehr concentrirter Lösung in ziemlich grossen, gelblichen, schief vierseitigen Tafeln oder rhomboöderähnlichen Krystallen. Aus der Mutterlauge genommen blieben sie an der Luft, und ebenso, wenn in Glasröhrchen eingeschmolzen, nur kurze Zeit unverändert; sie verloren ihren Glanz und zerfielen in kleinere unansehnliche Krystalle. An trockner Luft scheint das Salz beständiger zu sein. Bei  $100^\circ$  verliert es  $\frac{5}{6}$  seines Wassers. Im Wasser löst es sich sehr leicht.

Folgende analytische Bestimmungen wurden unternommen:

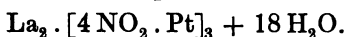
1) 0,4755 Grm. gepressten Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,0725 Grm. Wasser, gaben nach dem Glühen 0,252 Grm. Cerioxyd und Platin, nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure und der Behandlung mit Wasser 0,161 Grm. Platin und also 0,091 Grm. Cerioxyd, entsprechend 0,0739 Grm. Cerium.

2) 0,438 Grm. gepressten Salzes verloren ebenso 0,0685 Grm. Wasser und gaben 0,235 Grm. Cerioxyd + Platin, davon 0,149 Grm. Platin und 0,086 Grm. Cerioxyd oder 0,0698 Grm. Cerium waren.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes wird also:

|                             | Gefunden. |       | Berechnet.                        |             |
|-----------------------------|-----------|-------|-----------------------------------|-------------|
|                             | 1.        | 2.    |                                   |             |
| Cerioxid + Platin . . . . . | 53,00     | 53,65 | $2\text{CeO}_2 + \text{Pt}_3$ 934 | 53,49       |
| Cerium . . . . .            | 15,54     | 15,94 | $\text{Ce}_2$                     | 276 15,81   |
| Platin . . . . .            | 33,86     | 34,02 | $\text{Pt}_3$                     | 594 34,02   |
| Stickstoff + Sauerstoff     | —         | —     | $12\text{NO}_2$                   | 552 31,61   |
| Wasser . . . . .            | —         | —     | $3\text{H}_2\text{O}$             | 54 3,10     |
| Wasser . . . . .            | 15,25     | 15,64 | $15\text{H}_2\text{O}$            | 270 15,46   |
|                             |           |       |                                   | <hr/>       |
|                             |           |       |                                   | 1766 100,00 |

Lanthanplatonitrit.



Aus Lanthansulfat und Bariumplatonitrit. Krystalle von ganz derselben Form und demselben Aussehen wie die des Cerosalzes. An feuchter Luft zerfließt das Salz, ist aber beim Aufbewahren über Schwefelsäure beständig, bei  $100^\circ$  verliert es  $\frac{5}{6}$  seines Krystallwassers und giebt dabei auch Spuren salpetriger Säure ab, was auch in der Analyse merkbar ist. Im Wasser ist das Salz sehr leicht löslich.

Analyse:

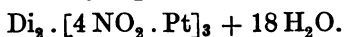
1) 0,76 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen 0,393 Grm. Lanthanoxyd und Platin. Salpetersäure löste davon 0,14 Grm. Lanthanoxyd = 0,1193 Grm. Lanthan auf und 0,253 Grm. Platin blieben zurück.

2) 0,6125 Grm. gepressten Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,106 Grm. Wasser [und ein wenig salpetrige Säure] und gaben dann geglüht 0,322 Grm. eines Rückstandes, woraus Salpetersäure 0,115 Grm. Lanthanoxyd oder 0,098 Grm. Lanthan löste und 0,207 Grm. Platin hinterliess.

Also in Procenten:

|                         | Gefunden. |       | Berechnet.                                |             |
|-------------------------|-----------|-------|---|-------------|
|                         | 1.        | 2.    |   |             |
| Lanthanoxyd + Platin    | 51,71     | 52,57 | $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Pt}_3$ 920 | 52,63       |
| Lanthan . . . . .       | 15,70     | 16,01 | $\text{La}_2$                             | 278 15,90   |
| Platin . . . . .        | 33,29     | 33,79 | $\text{Pt}_3$                             | 594 33,98   |
| Stickstoff + Sauerstoff | —         | —     | $12\text{NO}_2$                           | 552 31,58   |
| Wasser . . . . .        | —         | —     | $3\text{H}_2\text{O}$                     | 54 3,09     |
| Wasser . . . . .        | —         | 17,30 | $15\text{H}_2\text{O}$                    | 270 15,45   |
|                         |           |       |   | <hr/>       |
|                         |           |       |   | 1748 100,00 |

## Didymplatonitrit.



Nach ähnlichem Verfahren wie bei den soeben erwähnten Salzen dargestellt, schoss das Didymsalz auch in einer Form an, die mit denselben vollkommen übereinstimmt, scheint aber beständiger als die beiden anderen analogen Salze zu sein; es behält nämlich, in einem zugeblasenen Röhrchen eingeschlossen, Form und Glanz mehrere Stunden hindurch. In Wasser leicht löslich und an trockner Luft beständig, zerfließt es an feuchter, und verliert bei 100°, wie die Cero- und Lanthansalze,  $\frac{5}{6}$  seines Wassers.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0,4975 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0795 Grm. Wasser und gaben, mit Schwefelsäure abgetrieben, 0,3385 Grm. Didymsulfat + Platin, wovon 0,169 Grm. Platin und 0,1645 Grm. Sulfat oder 0,0831 Grm. Didym waren.

2) 0,6125 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0985 Grm. Wasser und gaben ebenso 0,4125 Grm. Didymsulfat + Platin, wovon Wasser 0,213 Grm. Platin hinterliess und 0,1995 Grm. Sulfat oder 0,1008 Grm. Didym löste.

In Procenten:

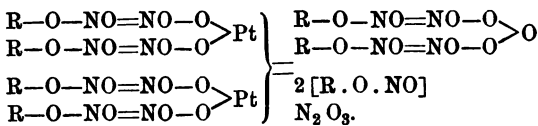
|                         | Gefunden. |       | Berechnet.                                |             |
|-------------------------|-----------|-------|---|-------------|
|                         | 1.        | 2.    |   |             |
| Didymsulfat + Platin    | 67,03     | 67,34 | $\text{Di}_2 3 \text{SO}_4 + \text{Pt}_3$ | 1176 67,66  |
| Didym . . . . .         | 16,70     | 16,45 | $\text{Di}_2$                             | 294 16,67   |
| Platin . . . . .        | 33,97     | 34,57 | $\text{Pt}_3$                             | 594 33,67   |
| Stickstoff + Sauerstoff | —         | —     | $12 \text{NO}_2$                          | 552 31,29   |
| Wasser . . . . .        | —         | —     | $3 \text{H}_2\text{O}$                    | 54 3,07     |
| Wasser . . . . .        | 15,98     | 16,08 | $15 \text{H}_2\text{O}$                   | 270 15,30   |
|                         |           |       |   | 1764 100,00 |

Wie man aus dem oben Mitgetheilten ersieht, hat die Platonitrosylsäure mit den meisten Metallen normale Salze gegeben, Kupfer überdies eine basische Verbindung; von Quecksilber kennt man dagegen nur das von Lang untersuchte basische Hydrargyrosalz. Beryllium-, Ferro-, Ferri- und Indium-Platonitrite scheinen überhaupt nicht

existiren zu können; Aluminium aber lieferte krystallisirtes Salz und stimmt darin mit den Gadolinit- und Ceritmetallen überein.

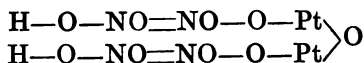
Die Platonitrite krystallisiren beinahe ohne Ausnahme sehr schön (ein einziges, nämlich das Chromsalz, ist nur in amorpher Gestalt erhalten), und zwar dürfte diese Salzreihe nicht leicht von einer anderen in dieser Hinsicht übertroffen werden. Die meisten lösen sich in Wasser sehr leicht und schiessen deshalb erst aus sehr concentrirter Lösung an; nur das basische Hydrargyrosalz ist unlöslich, und unter den schwer löslicheren sind die Salze der einwerthigen Metalle Kalium, Cäsium, Rubidium, Thallium und Silber zu erwähnen. Bei 100° sind die Platonitrite meistens beständig, die wasserhaltigen verlieren dabei nur Wasser, theilweise oder vollständig; Ausnahme machen jedoch die Salze von Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Erbium, welche ausser Wasser auch salpetrige Säure dabei abgeben und also vollkommen destruiert werden.

Der Grund, dass, wie schon erwähnt, einige Metalle keine Platonitrite bilden können, liegt in der Neigung ihrer Lösungen unter Entbindung von salpetriger Säure in beständigere Destructionsprodukte überzugehen. Diese Zerlegung findet nach folgender Reactionsformel statt:

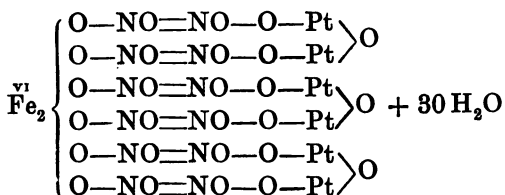
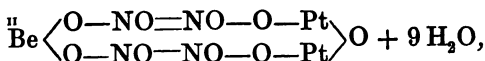
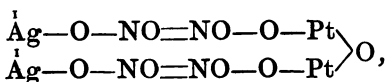


Aus zwei Mol. des Platonitrits treten also vier Nitrosylgruppen als Nitrit und Salpetrigsäureanhydrid aus, und die Reste derselben bilden dann, durch ein Sauerstoffatom vereinigt, die Salze, welche oben unter den Namen Diplatonitrite angeführt sind; das negative Radikal derselben enthält nämlich doppelt so viel Platin als das Platotetranitrosyl, und dürfte deshalb Diplatotetranitrosyl und die Säure Diplatonitrosylsäure genannt werden können.

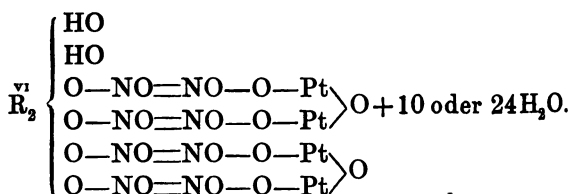
Ersetzt man den Wasserstoff dieser Säure:



durch äquivalente Mengen der Metalle, so erhält man oben beschriebene normale Diplatonitrite von Silber, Beryllium und Eisen:



und basische Diplatonitrite von Aluminium, Chrom und Indium:



Ausser dem grünen Silbersalze sind alle hier beschriebenen Diplatonitrite durch ihre lebhaft rothe Farbe ausgezeichnet. Das Silbersalz ist unlöslich, die übrigen in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösung orange-gelb. An der Luft scheinen sie beständig zu sein und bei 100° verlieren sie, ohne übrigens zerlegt zu werden, nur einen Theil ihres Wassers.

Es verdient bemerkt zu werden, dass schwache Basen vorzugsweise geneigt sind, diese Destructionsprodukte zu bilden. Unter den einwerthigen Metallen ist es namentlich Silber, unter den zweiwerthigen Beryllium, unter den

sechswerthigen  $R_2^{VI}$  Aluminium, Chrom, Eisen, Indium welche entweder unter allen Umständen oder nur beim Verdampfen der Platonitritlösungen im Wasserbade Diplatonitrite gebildet haben. Von denselben gaben Silber und Aluminium zugleich schön krystallisirte Platonitrite, Chrom dagegen nur ein amorphes Platonitrit; die übrigen aber scheinen Platonitrite in fester Form gar nicht bilden zu können, denn ihre Lösungen fangen bei einer gewissen Concentration an, auch bei gewöhnlicher Temperatur rothe Krystalle von Diplatonitrit unter Entbindung saurer Dämpfe abzuscheiden. Es mag noch bemerkt werden, dass mehrere Salzlösungen, besonders wenn sie über Schwefelsäure vollkommen eintrockneten, geneigt sind, roth gefärbt zu werden oder schwer lösliche rothe Verbindungen abzuscheiden. Dies ist z. B. der Fall gewesen mit Platonitriten von Ammonium, Calcium, Blei, Zink, Quecksilber Yttrium, Erbium etc.; die Zerlegung fand aber gewöhnlich nur spurenweise statt, und dadurch wurde jede Untersuchung der erhaltenen rothen Produkte verhindert.

Hinsichtlich der seltenen Erdmetalle mag zuletzt hier folgende Bemerkung Platz finden. In den in Rede stehenden Verbindungen besteht, wie man sieht, nur eine sehr geringe Uebereinstimmung zwischen den Gadolinit-Ceritmetallen und den entschieden sechswerthigen Grundstoffen. Denn während die ersteren sämmtlich wohl charakterisirte Platonitrite bildeten, war es nur möglich, ein einziges Salz der letzteren Gruppe, nämlich von Aluminium, darzustellen, da die Platonitrite der übrigen Glieder nicht in fester Form bestehen können, sondern immer in Diplatonitrite übergehen. Die Lösung des Berylliumsalzes zeigt auch ein ähnliches Verhalten und dadurch nähert sich dieses Metall weit mehr der Aluminiumgruppe, als die übrigen seltenen Erdmetalle. Es braucht jedoch kaum darauf hingewiesen zu werden, dass, wie oben schon angedeutet, die erwähnten Umstände ihre hinlängliche Erklärung in einer mehr oder weniger ausgeprägten Basicität der verschiedenen Metalloxyde finden. Uebrigens liefern die Plato-

## 278 Fresenius: Analyse der warmen Quelle

nitrite der seltenen Erdmetalle keine Beiträge zur Lösung der Frage über die Valenz derselben, da deren Formeln, man möge die Gadolinit- und Ceritmetalle als drei- oder vierwerthig betrachten, ganz identisch werden.

---

### Analyse der warmen Quelle zu Assmannshausen;

von

**R. Fresenius.**

#### **A. Geschichte und Fassung des Brunnens.<sup>1)</sup>**

Schon im Mittelalter waren warme, am Fusse des Kammerforstes bei Assmannshausen, da wo der ältere Thonschiefer des Rheingaugebirges nach dem Sonwalde hinübertritt, entspringende Quellen bekannt und zu Heilzwecken benutzt. Nachdem dieselben im Anfange des 16. Jahrhunderts in Vergessenheit gerathen und verloren gegangen waren, wurden seit dem Jahre 1660 von den Kurfürsten von Mainz langjährige Versuche zur Auffindung und Fassung derselben gemacht. Da man nämlich im Rheine, welcher damals bis hart an das Gebirge reichte, eine Stelle beobachtet hatte, an welcher sich auch in den strengsten Wintern kein Eis bildete, und man daraus auf eine daselbst befindliche warme Quelle schloss, so setzte man diese Stelle mit dem etwa 100' entfernten Ufer mittelst eines Steindammes in Verbindung, welcher noch heute die Grundlage des das Badgrundstück umschliessenden Walles bildet. Nach vielen Kosten und Arbeiten, zu denen auch wiederholt Ruthenschläger hinzugezogen wurden, brachte man im Jahre 1705 eine Fassung der Quelle daselbst in der Art zu Stande, dass man zwei hölzerne Kasten ver-

---

<sup>1)</sup> Die Mittheilungen über Geschichte und Fassung des Brunnens verdanke ich Herrn Gerichtsassessor M. Augustin, dessen Familie die Quelle, das Badehaus etc. besitzt.

senkte, von denen der innere eine warme Quelle umschloss, während der Zwischenraum zwischen ihm und dem äusseren mit Lehm verpackt wurde. Es scheint hiermit alles für die Hilfsmittel jener Zeit Mögliche geleistet zu sein; wenigstens berichtet der Landschreiber Götz zu Eltville unterm 14. Juni ej., „es befinde sich in dem Kasten 12 Schuhe Badewasser, welches merklich wärmer sei als das ungewärmte Schlangenwasser, dasselbe stehe einen Schuh höher als im Rheine.“

Indessen begnügte man sich mit dieser Anlage nicht, sondern versuchte eine Quelfassung am Lande selbst. Man fand denn etwa 250' von der gedachten Stelle am Fusse des Gebirges in der That weitere vier Quellen. Obwohl das Wasser, wie es in den Berichten heisst, nicht halb so warm war wie das der Quelle im Rheine, so legte man doch daselbst ein Bad an, welches in der Folge stark benutzt wurde. —

Im Laufe des Jahrhunderts kam dasselbe jedoch wieder in Verfall, und die Quellen wurden allmählich verschüttet. Die nassauische Regierung wollte in späterer Zeit zwar die Sache wieder aufnehmen, allein, da sie zu den Arbeiten nur Sträflinge verwendete, die von den Ortschaften Rudesheim, Assmannshausen und Lorch unterhalten werden mussten, und dies zu vielen Ungelegenheiten Veranlassung gab, auch eine grosse Ueberschwemmung dazutrat, so wurde das Unternehmen aufgegeben.

Mittlerweile war der Raum zwischen dem vorgedachten Steindamme und dem Ufer bei dem starken Sinken des Rheinspiegels in den letzten hundert Jahren und durch Anschwemmungen allmählich ausgefüllt und zu einer hungrigen Wiesenfläche geworden.

In dem kalten Winter von 1839—40 entdeckte der verstorbene Baron Klein zu Assmannshausen bei 18° R. Kälte und dicht gefrorenem Rheine in der Nähe der Ueberreste des alten Badgebäudes das Hervortreten einer Quelle von 8° R., wie es ihm auch auffiel, dass sich eine Stelle der Wiese an dem alten Damme von Schnee frei hielt, und er vermuthete, dass letztere der Platz der alten Quelle im Rheine



sei. Auf seine Anregung bildete sich eine Actiengesellschaft, welche die Aufsuchung der Quellen in Angriff nahm.

Bei Ausgrabung der Ruinen des Bades traf man auf ein schönes, aus Quadern gebautes Bassin von 24' Tiefe mit einem Durchmesser von 7', auf dessen Boden aus Thonschiefer 4 Quellen mit einer Temperatur von 17—19° R. entsprangen und dasselbe je in drei Stunden ausfüllten. An der Stelle am Rheine fand man in einer Tiefe von 6' den alten Kasten auf. Nachdem man den Lehm aus demselben entfernt hatte, traf man in einer weiteren Tiefe von 8' auf hartes Gestein, aus welchem Wasser von 25° R. in Menge hervorquoll. Nun begann aber trotz des niederen Wasserstandes der Druck des Rheines sich geltend zu machen, Flusswasser strömte in immer grösseren Mengen in den Schacht und konnte bei den mangelhaften Pumpvorrichtungen nur mit Mühe bewältigt werden. Dabei zeigte sich der Umstand, dass das Wasser in dem alten Bassin fiel, sobald man das Wasser im Schachte auspumpte. Nach vielen Mühen war man 28' tief hinabgedrungen, an drei Seiten befand man sich im Felsen, auf der Rheinseite aber noch im Kiesgerölle des Stromes. Nunmehr legte man einen Brunnen von 4' Durchmesser an, dessen Boden drei Quellen von nicht ganz übereinstimmender Temperatur entsprangen. Das vereinigte Wasser derselben hatte eine Wärme von 25,4° R.

Als man soweit gekommen war, fingen die Mittel an auszugehen, und das Unternehmen zerschlug sich. Im Jahre 1872 wurde es von dem verstorbenen Oberlandesgerichtsrath Augustin wieder aufgenommen und der Bau eines Badgebäudes über jenem Brunnen begonnen.

Im Winter 1874 war der Wasserstand des Rheines ein so aussergewöhnlich niedriger, dass ein Versuch, die Quelle im festen Gesteine zu fassen und jede Verunreinigung durch wildes Wasser unmöglich zu machen, nahe lag und wenig Schwierigkeiten zu bieten schien. Es wurde dabei, gestützt auf die früheren Erfahrungen, angenommen, dass man nur wenige Fuss vom Brunnen aus nach der

Bergseite zu einzuschlagen brauche, um in geringer Tiefe, unbelästigt vom Rheine, warme Quellen im Felsen selbst zu finden und zu fassen. Die Gefahr für das bereits darüber stehende Gebäude schien hierbei gering, da dasselbe sehr starke und tiefe Fundamente hat, und man glaubte, die Arbeit in kürzester Zeit und nahe dem Erdboden ausführen zu können.

Ueber die Beschaffung einer geeigneten Locomobile und Pumpe kam der März heran; der Wasserstand blieb indess günstig, und ohne Schwierigkeit wurde im Thurme des Badgebäudes unter Leitung des Herrn Architekten Sossenheimer zu Rüdesheim neben dem alten Brunnen ein Schacht abgeteuft.

Nachdem eine Schicht Schlick abgebaut war, traf man auf Kiesgeschiebe, welche warmes Wasser in Menge führten. Unter diesem Gerölle befand sich nach der Lorcher Seite zu stark mit Eisen durchsetzter Thonschiefer, welcher auf der Assmannshäuser Seite in harten Quarzit überging. Es wäre nun schon hier, wie bei Beginn der Arbeit vorausgesetzt war, möglich gewesen, warme Quellen, welche in Menge aus den Spalten des Gesteins hervordrangen, mit ausreichender Wassermasse zu fassen, wenn dem Thonschiefer nicht von der Bergseite her kalte Quellen entströmt wären, die sich bei der Zerklüftung des Gesteines nicht abschliessen liessen. Diese kalten Wasserzüge wurden in der Tiefe, in die man nothgedrungen hinabsteigen musste, so bedeutend, dass sie die Arbeiten ungemein erschwerten und eine Fassung hier verhinderten. Dagegen zeigte sich bei weiterem Tiefergehen, dass die warmen Quellen mehr von der Assmannshäuser Seite herkamen, und dass der Thonschiefer mit den kalten Quellen nach Lorch zu zurückwich, während der Quarzit, welcher von wildem Wasser frei war, sich mehr nach der Mitte zog. Es wurde daher beschlossen, so tief zu gehen, bis die Quarzitschicht eine genügende Breite zum Aufsetzen eines Brunnenkessels erlangt haben würde.

Indessen wurde auch die Erwartung, dass der Quarzit sich wie bisher weiter nach der Lorcher Seite ziehen

würde, getäuscht. Derselbe zeigte bald einen senkrechten Abfall, wozu noch kam, dass der Schacht, der ja für eine grössere Tiefe ursprünglich nicht berechnet war, sich nach Unten stark verjüngte, und dass deswegen ein weiteres Tiefgehen unmöglich wurde. Die Arbeiten wurden ausserdem durch das nun massenhaft herabströmende Rheinwasser überaus erschwert, und endlich stand zu befürchten, die Fundamente möchten das Unterspülen nicht länger aushalten. Da sich nun aus dem bisherigen Verlaufe der Arbeiten als unzweifelhaft herausgestellt hatte, dass die Fassung nur im Quarzit zu bewerkstelligen sei, wurde beschlossen, in demselben unter dem Schachte hindurch nach Assmannshausen zu eine Höhlung auszuhauen. Dies gelang auch, ohne dass der Schacht zusammenbrach. So wurde in einer Tiefe von 34' unter dem Pegel am Binger Loch genügender Raum zum Aufsetzen des Brunnenrohres gewonnen.

Auf dem Boden der Höhlung befanden sich drei Quellen, zwei schwache und eine starke, in gleicher Temperatur von  $26^{\circ}$  R. Die Wassermenge derselben war offenbar zum Betriebe eines Bades vollständig genügend, zumal anzunehmen war, dass beim Auspumpen dieser Quellzüge von anderen, unter vorliegenden Umständen nicht zu fassenden Gängen Wasser in die gefassten nachströmen würde.

Es wurden nunmehr in den Quarzit breite Falze gehauen und in diese — im Quadrat — starke, etwa 1 Meter breite, in einander passende Sandsteine gefügt. Dieselben hatten in der Mitte je eine Oeffnung, welche nach Aussen und Innen durch Gummi- und Eisenplatten mittelst Anziehens je einer Schraube geschlossen werden konnten. Vorläufig mussten diese Züge offen bleiben, damit das herabströmende Rheinwasser hinausgepumpt werden konnte, ohne den Cement beim Aufmauern des Brunnens mit sich fortzureissen.

Als der Brunnen, und zwar aus der Höhle heraus mit einer Schlippe, über die Rheinhöhe geführt war, wurden die Schrauben angezogen und die Oeffnungen in den Sand-

steinen somit geschlossen. Der Druck des Rheines erwies sich aber nunmehr so stark, dass sein Wasser zwischen den Sandsteinen und den Falzen am Boden des Brunnens, wo irgend eine Unebenheit war, hindurchspritzte und das Quellwasser auf 23° R. abkühlte. Zum Unglück trat jetzt, Ende Mai 1874, Hochwasser ein, der ganze Schacht wurde überfluthet, und die Locomobilen und Pumpen, welche durch unausgesetztes Arbeiten arg mitgenommen waren, konnten das Wasser nicht mehr bewältigen. Die Arbeiten wurden eingestellt.

Nachdem im September eine neue Dampfmaschine von 16 Pferdekraften und eine Centrifugalpumpe von 4 $\frac{1}{2}$ '' Rohrdurchmesser aufgestellt waren, auch der Wasserstand im Rheine ein leidlicher geworden war, wurden die Arbeiten wieder aufgenommen.

Es wurde nunmehr ein Gestell auf den Boden des Brunnens gestellt und der Raum zwischen ihm und den Sandsteinen mit kleinen Säcken mit Cement vollständig ausgefüllt. Nachdem es so gelungen war, das Rheinwasser abzuschliessen, wurde, um jede Möglichkeit eines Durchbruches zu verhindern, der innen verbliebene Raum mit Cementsäcken so gründlich verpackt, dass der ganze untere Theil des Brunnens ein einziger Cementblock geworden ist, aus welchem die warmen Quellen in das ebenfalls mit Cement aufgemauerte Brunnenrohr hinaufsteigen.

Es ergibt sich somit, dass die gefassten Quellzüge zwar in voller Reinheit zu Tage geführt sind, dass es aber nicht gelungen ist, die gesammte warme Wassermasse in das Brunnenrohr hineinzuzwingen. Abgesehen von den höher streichenden Zügen, welche bei dieser Quellfassung durchschnitten wurden, befindet sich noch im alten Brunnen warmes Wasser. Gleichermassen war man beim Ausgraben der Fundamente des Badgebäudes auf der Bergseite auf warmes Wasser gestossen; desgleichen beim Graben eines Brunnens, etwa 40 Schritte vom Badgebäude nach Assmannshausen zu. Die vier Quellen im alten Kurmainzischen Badgebäude liegen jetzt unter dem Eisenbahndamm verschüttet. Den ursprünglich gemeinsamen Stamm aller

dieser Verästelungen aufzufinden, dürfte bei der grossen Härte des Gesteines und den Schwierigkeiten, welche das durch den Kies hindurchdringende Rheinwasser bereitet, eine Unmöglichkeit sein.

### B. Physikalische Verhältnisse.

Die warme Assmannshäuser Quelle, welche — wie sich aus dem Vorstehenden ergibt — nunmehr ganz solid gefasst und gegen den Zutritt kalter Quellen, wie gegen den von Rheinwasser geschützt ist, befindet sich in dem viereckigen Thurme an der Südwestecke des grossen und zweckmässig eingerichteten neu erbauten Badehauses, welches etwas unterhalb Assmannshausen, dicht am Rheine in prächtigster Umgebung liegt. Das Badehaus mit seinen Einrichtungen geht seiner Vollendung entgegen, so dass das Bad Assmannshausen voraussichtlich im Jahre 1877 eröffnet werden wird.

Die warme Quelle hat keinen freiwilligen Abfluss, sondern es wird das Wasser dem runden Brunnenschachte mittelst einer starken Dampfmaschine entnommen und in die Badewannen etc. geführt.

Das der Quelle frisch entnommene Wasser hat ein weisslich-opalisirendes Aussehen und fühlt sich weich an. Beim Schütteln in halb gefüllter Flasche entbindet sich kein Gas. Der Geschmack des Wassers ist sehr mild und weich, schwach, etwas alkalisch, kaum bemerkbar salzig, nicht prickelnd. Sein Geruch ist sehr schwach, kaum wahrnehmbar, nur entfernt an Schwefelwasserstoff erinnernd.

Die Temperatur der Quelle fand ich beim Einsenken einer Flasche mit Thermometer in den Brunnenschacht am 22. September 1875 bei  $21,2^{\circ}$  C. oder  $17^{\circ}$  R. =  $31,1^{\circ}$  C. oder  $24,9^{\circ}$  R.

Ich bemerke dabei, dass die Temperaturbestimmung erst vorgenommen wurde, nachdem längere Zeit hindurch mittelst der Dampfmaschine der Quelle grosse Wassermengen entnommen waren, und sich somit der Inhalt des Schachtes

wenigstens zum grössten Theil erneuert hatte. Es lässt sich jedoch fast mit Gewissheit voraussagen, dass die Temperatur noch etwas höher gefunden werden wird, wenn die Pumpe fortwährend im Betriebe ist.

Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, ist sehr gross, aber nicht genau zu bestimmen. Beim Betrieb der grossen Dampfmaschine sinkt der Wasserspiegel natürlich, aber nur bis zu einem gewissen Punkte, dann bleibt er constant.

Beim Stehen des Wassers in Flaschen wird dasselbe allmählich völlig klar, auf dem Boden findet man Spuren weisslichen Thones, oft ausserdem geringe Ausscheidungen röthlich gelber Eisenoxydverbindungen.

Das specifische Gewicht des Wassers ergab sich bei 15° mittelst des Pyknometers bestimmt zu 1,000832.

### C. Chemische Verhältnisse.

Das Wasser der Assmannshäuser Therme scheidet bei Luftberührung nur sehr geringe Mengen gelblicher Eisenoxydverbindungen aus. Bei längerem Kochen bildet sich ein ziemlich erheblicher, grösstentheils krystallinischer, fast weisser Niederschlag. Die Reaction des gekochten und durch Eindampfen etwas concentrirten Wassers ist sehr deutlich alkalisch.

Zu Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Blaues Lackmuspapier bleibt im Wasser unverändert.

Curcumpapier ebenfalls, beim Trocknen der eingetaucht gewesenen Streifen werden dieselben deutlich gebräunt.

Salzsäure bewirkt keine Gasentwicklung.

Ammon lässt das Wasser eine Zeit lang unverändert, allmählich bildet sich eine ziemlich geringe weisse Trübung, später ein weisser Niederschlag.

Chlorbarium erzeugt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser nach kurzer Zeit mässige Trübung, später nicht bedeutenden weissen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser einen ziemlich starken weissen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt fast sogleich mässige Trübung, später nicht bedeutenden weissen Niederschlag.

Gerbsäure veranlasst bald eine mässige violette Färbung.

Gallussäure bewirkt nach einiger Zeit eine mässige blau-violette Färbung.

Mit etwas angesäuertem Kupferchlorid vermischt, nimmt das Wasser keine bräunliche Färbung an.

Mit Jodkalium, Stärkekleister und etwas Schwefelsäure versetzt, entsteht keine auf salpetrige Säure deutende Bläuung.

Die qualitative Analyse, nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 14. Aufl. §. 211 ff. angegebenen Methode untersucht, liess folgende Bestandtheile, von denen die eingeklammerten in unbestimmbarer Menge vorhanden sind, erkennen:

| Basen:        | Säuren und Halogene: |
|---------------|----------------------|
| Natron        | Kohlensäure          |
| Kali          | Schwefelsäure        |
| (Cäsion)      | Phosphorsäure        |
| (Rubidion)    | Kieselsäure          |
| Lithion       | (Borsäure)           |
| (Ammon)       | (Salpetersäure)      |
| Kalk          | Chlor                |
| Baryt         | Brom                 |
| Strontian     | Jod.                 |
| Magnesia      |                      |
| (Thonerde)    |                      |
| Eisenoxydul   |                      |
| Manganoxydul. |                      |

Indifferente Bestandtheile:

(Organische Substanzen)  
(Stickgas).

Die quantitative Analyse wurde nach der Methode ausgeführt, welche ich in meiner Zeitschrift für analytische Chemie, 15. Jahrgang (1876) S. 221 ff. veröffentlicht habe. Die dazu erforderlichen grösseren Wassermengen entnahm ich am 22. September selbst der Quelle. Dieselben wurden in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt.

Indem ich nun in Betreff der bei der Analyse erhaltenen Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse auf die in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden 1876 erschienene Brochüre verweise, theile ich nachstehend nur die Schlussresultate mit.

### Zusammenstellung der Resultate.

#### Bestandtheile der Mineralquelle zu Assmannshausen.

a) Die kohlen-sauren Salze als einfache Carbonate und sämtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

|                                    | In 1000 Gewichts-<br>theilen Wasser. |       |
|------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| Kohlensaures Natron . . . . .      | 0,097486                             | p. M. |
| „ Lithion . . . . .                | 0,017460                             | „ „   |
| Kohlensaurer Kalk . . . . .        | 0,122307                             | „ „   |
| „ Baryt . . . . .                  | 0,000989                             | „ „   |
| „ Strontian . . . . .              | 0,001978                             | „ „   |
| Kohlensaure Magnesia . . . . .     | 0,040066                             | „ „   |
| Kohlensaures Eisenoxydul . . . . . | 0,002239                             | „ „   |
| „ Manganoxydul . . . . .           | 0,001326                             | „ „   |
| Schwefelsaures Kali . . . . .      | 0,043068                             | „ „   |
| Chlorkalium . . . . .              | 0,004522                             | „ „   |
| Chlornatrium . . . . .             | 0,571764                             | „ „   |
| Bromnatrium . . . . .              | 0,000571                             | „ „   |
| Jodnatrium . . . . .               | 0,000004                             | „ „   |
| Phosphorsaures Natron . . . . .    | 0,000301                             | „ „   |
| Kieselsäure . . . . .              | 0,031539                             | „ „   |
| Summe                              | 0,935620                             | p. M. |



|  | In 1000 Gewichtstheilen Wasser. |
|--|---------------------------------|
| Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene . . . . . | 0,127780 p. M.                  |
| Kohlensäure, völlig freie . . . . .  | 0,185800 „ „                    |
| Summe aller Bestandtheile  | 1,249200 p. M.                  |

*β.* In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Rubidion (an Schwefelsäure gebunden), geringe Spur.  
 Cäsion (an Schwefelsäure gebunden), geringe Spur.  
 Ammon (an Kohlensäure gebunden), äusserst geringe Spur.  
 Thonerde-Verbindungen, geringe Spuren.  
 Borsäure (an Natron gebunden), Spur.  
 Salpetersäure, geringe Spur.  
 Organische Substanzen, Spuren.  
 Stickgas, geringe Menge.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

*α.* In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

|                                       | In 1000 Gewichtstheilen Wasser. |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| Doppelt kohlensaures Natron . . . . . | 0,137921 p. M.                  |
| „ „ Lithion . . . . .                 | 0,027836 „ „                    |
| „ kohlensaurer Kalk . . . . .         | 0,176122 „ „                    |
| „ „ Baryt . . . . .                   | 0,001210 „ „                    |
| „ „ Strontian . . . . .               | 0,002568 „ „                    |
| „ kohlensaure Magnesia . . . . .      | 0,061053 „ „                    |
| „ kohlensaures Eisenoxydul . . . . .  | 0,003088 „ „                    |
| „ „ Manganoxydul . . . . .            | 0,001833 „ „                    |
| Schwefelsaures Kali . . . . .         | 0,043068 „ „                    |
| Chlorkalium . . . . .                 | 0,004522 „ „                    |
| Chlornatrium . . . . .                | 0,571764 „ „                    |
| Bromnatrium . . . . .                 | 0,000571 „ „                    |
| Jodnatrium . . . . .                  | 0,000004 „ „                    |
| Phosphorsaures Natron . . . . .       | 0,000301 „ „                    |
| Kieselsäure . . . . .                 | 0,031539 „ „                    |
| Summe                                 | 1,063400 p. M.                  |
| Kohlensäure, völlig freie . . . . .   | 0,185800 „ „                    |
| Summe aller Bestandtheile             | 1,249200 p. M.                  |

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:  
Vergleiche die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (31,1° C.) und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 Cc. Wasser . . . . . 104,78 Cc.

b) Die freie und halb gebundene Kohlensäure:

In 1000 Cc. Wasser . . . . . 176,83 Cc.

#### D. Charakter der Quelle.

Die Assmannshäuser Thermalquelle gehört zu den mildesten alkalisch-muriatischen Quellen oder bildet vielmehr schon ein Uebergangsglied zwischen diesen und den sogenannten Wildbädern. Sie steht, im Grossen und Ganzen betrachtet, in der Mitte zwischen den Emser Quellen und den Quellen Schlangenbads, unterscheidet sich aber von diesen wie von allen alkalisch-muriatischen Quellen durch einen relativ sehr grossen Gehalt an doppelt-kohlensaurem Lithion. Da mich derselbe überraschte, ist die Lithionbestimmung zwei Mal mit grossen Wassermengen ausgeführt worden. Beide Analysen gaben fast genau dasselbe Resultat.

Um zu zeigen, in wie hohem Grade das Assmannshäuser Wasser andere Mineralquellen im Gehalte an doppelt-kohlensaurem Lithion übertrifft, gebe ich nachstehend eine Zusammenstellung von alkalischen Mineralquellen, welche alle von mir in neuerer Zeit untersucht worden sind, in Betreff ihres Gehaltes an doppelt-kohlensaurem Lithion.

Es enthält in 1000 Gewichtstheilen an doppelt-kohlensaurem Lithion:

|   |          |
|---|----------|
| Die Assmannshäuser Therme . . . . .             | 0,027836 |
| Die Biskirchener Mineralquelle . . . . .        | 0,011517 |
| Die Natron-Lithion-Quelle zu Weilbach . . . . . | 0,009380 |
| Die Fachinger Quelle. . . . .                   | 0,007246 |

## 290 Hűfner: Ueber quantitative Spectralanalyse

|  |          |
|--|----------|
| Der Grindbrunnen bei Frankfurt a. M. . . . .   | 0,006648 |
| Der Tűnnissteiner Heilbrunnen . . . . .        | 0,006220 |
| Der Emser Kesselbrunnen . . . . .              | 0,005739 |
| Die Niederselterser Quelle . . . . .           | 0,004990 |
| Die Sophienquelle in Bad Neudorf in Bűhmen .   | 0,004797 |
| Die Mineralquelle zu Birresborn in der Eifel . | 0,003346 |

Es muss somit die Assmannshűuser Therme, wenn nicht als die lithiumreichste, so doch jedenfalls als eine der lithiumreichsten alkalischen Quellen bezeichnet werden, die Ergebnisse der Analyse berechtigen őrberhaupt zu dem Schlusse, dass die Assmannshűuser Therme sich bald verdienten Rufes erfreuen wird, und zwar nicht blos im Hinblick auf Badekuren, sondern auch, in Folge ihres grossen Gehaltes an doppelt-kohlensaurem Lithion, zu innerlichem Gebrauche.

---

## Ueber quantitative Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer;

von

**G. Hűfner.**

(Hierzu eine Figurentafel.)

Die Beobachtung mit dem Spectralapparate geschieht neuerdings in den Laboratorien nicht mehr blos bei rein qualitativen Untersuchungen, sondern sie dient, sobald nicht Emissions-, sondern Absorptionsspectren in Frage kommen, bereits sehr wesentlich auch den Interessen der quantitativen Analyse. Man vergleicht nűmlich die Lichtintensitűt eines Absorptionsstreifens des einen mit der bekannten Intensitűt des homologen Bezirks in einem zweiten Spectrum und zieht aus dem Intensitűtsverhűltnisse beider einen Schluss auf die Concentration der bezűglichen lichtabsorbirenden Lűsung.

Die ersten, welche zu solchem Zwecke von der Licht-

stärke der Absorptionsbänder Gebrauch machten, waren Bahr und Bunsen.<sup>1)</sup> Sie bestimmten die Concentration einer unbekanntes Didymlösung, indem sie durch allmähliges Verdünnen der letzteren die Helligkeit eines ihrer Absorptionsbänder der Helligkeit des homologen Bandes einer anderen schon verdünnten Lösung gleich machten, deren Didymgehalt bekannt war. Sie bedienten sich dabei eines Vergleichsprismas und zweier constanter Lichtquellen.

Zu einer Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit wurde dieses photometrische Verfahren aber erst von Vierordt<sup>2)</sup> erhoben. Derselbe hat nicht allein den ursprünglichen Spectralapparat zuerst mit besonderen zweckentsprechenden Einrichtungen versehen, sondern er hat auch in die theoretische Behandlung des Gegenstandes einige Begriffe eingeführt, die, Bunsen und Roscoe's photochemischen Untersuchungen<sup>3)</sup> entnommen, die Aufstellung einer allgemeinen brauchbaren Formel ermöglicht haben.

Es sei mir gestattet, die Leser dieses Journals zunächst in aller Kürze an jene Vorbegriffe zu erinnern. Alsdann sollen einige Principien der physiologischen Photometrie und endlich eine neue Form des Spectrophotometers besprochen werden.

Wenn Licht von der Intensität  $J$  beim Durchgange durch die Dickeneinheit einer Flüssigkeitsschicht bis auf  $\frac{J}{n}$  geschwächt wird und man lässt diesen Rest noch eine gleiche Flüssigkeitsschicht von der nämlichen Dicke passieren, so wird auch dieser wiederum bis auf  $\frac{1}{n}$  reducirt, so dass nach dem Passiren zweier gleicher Flüssigkeits-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 30 ff. (1866).

<sup>2)</sup> Vierordt's Hauptwerk über den Gegenstand erschien Tübingen 1873; es führt den Titel: Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 101, 235 ff.

schichten von der ursprünglichen Intensität  $J$  nur noch  $\frac{J}{n} \cdot \frac{1}{n} = \frac{J}{n^2}$  übrig ist. Da nun Licht von der Intensität  $\frac{J}{n^2}$  durch das Passiren einer dritten gleichen Schicht abermals auf  $\frac{1}{n}$  reducirt, seine Intensität also  $= \frac{J}{n^3}$  wird, so sieht man, dass allgemein ein Lichtstrahl von der Stärke  $J$  nach dem Durchgange durch  $m$  gleiche Flüssigkeitsschichten nur noch die Intensität  $\frac{J}{n^m}$  besitzen wird. Nehmen wir also die ursprüngliche Intensität  $J = 1$  an und bezeichnen die übrigbleibende Lichtstärke mit  $J'$ , so ist

$$J' = \frac{1}{n^m}. \quad (1)$$

Haben wir nun 2 verschiedene Flüssigkeiten, A und B, und ist von A eine Dicke der Schicht = 1 und von B eine solche = 2 nöthig, um durchgehendes Licht auf denselben Bruchtheil zu reduciren, so werden wir sagen, das Lichtschwächungsvermögen von A sei grösser als das von B, und erkennen damit den Satz an, dass der reciproke Werth der Schichtendicke ein Kriterium für das Lichtschwächungsvermögen diaphaner Substanzen ist.

Um nun aus dem blossen Kriterium ein allgemein brauchbares Maass zu machen, setzten Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup> den Bruchtheil, bis auf welchen Licht von der Stärke 1 beim Durchgange durch verschiedene diaphane Medien geschwächt werden muss, ein für alle Mal  $= \frac{1}{10}$  fest und nannten den reciproken Werth der Schichtendicke, bei welchem dies geschieht, den Extinctionscoefficienten. Bezeichnet man also die Schichtendicke mit  $\frac{1}{\epsilon}$ , so ist  $\epsilon$  der Extinctionscoefficient.

Dieser Coefficient lässt sich leicht durch Rechnung finden, sobald man genau messen kann, um wie viel ein

1) A. a. O. S. 237.

Lichtstrahl von der Intensität 1 beim Durchgange durch eine Flüssigkeitsschicht von bekannter Dicke geschwächt wird.

Wir haben in Gleichung (1)

$$J' = \frac{1}{n^m}$$

und erhalten daraus

$$n^m = \frac{1}{J'}$$

$$m \log n = - \log J'$$

$$\log n = - \frac{\log J'}{m}. \quad (2)$$

Wenn wir nun für  $m$  setzen  $\frac{1}{\epsilon}$  und für  $J'$  den Werth  $\frac{1}{10}$ , so wird

$$n^{\frac{1}{\epsilon}} = 10$$

$$\frac{1}{\epsilon} \log n = 1$$

$$\log n = \epsilon.$$

Vertauschen wir jetzt in Gleichung (2)  $\log n$  mit  $\epsilon$ , so erhalten wir

$$\epsilon = - \frac{\log J'}{m}, \quad (3)$$

d. h.: wir finden den Extinctionscoefficienten einer Flüssigkeit, wenn wir den negativen Logarithmus der übrig bleibenden Lichtstärke durch die Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht dividiren.

Nun lässt sich aber die Operation noch mehr vereinfachen, wenn wir  $m$  in allen Fällen gleich machen, wenn wir  $m$  z. B. = 1 setzen und als solche Einheit ein für alle Mal eine Schicht von 1 Centimeter Dicke wählen. Dann wird einfach

$$\epsilon = - \log J'. \quad (4)$$

Aus unserer Betrachtung ging hervor, dass eine und dieselbe Flüssigkeit um so mehr Licht auslöscht, je dicker die durchstrahlte Schicht. Ist daher die Schwächung,

welche ein Lichtstrahl in einer Flüssigkeit erfährt, durch die Anwesenheit färbender Moleküle bedingt, die in ihr gelöst sind, so können wir uns vorstellen, eine Schicht solcher Flüssigkeit von 1 Centimeter Dicke enthalte selbst wieder  $x$  dünne Schichten färbender Moleküle, deren jede einzelne die Intensität des durchfallenden Strahls um den gleichen Bruchtheil vermindere. Sind diese einzelnen Molekül-Schichten eng an einander gedrängt, so kann  $x$  eine grössere Zahl bedeuten; sind sie weiter von einander entfernt, so wird  $x$  kleiner sein. Demgemäss wird aber auch der Extinctionscoefficient der gedachten Flüssigkeit zu- oder abnehmen proportional der Grösse von  $x$ , d. h. der Extinctionscoefficient wird direct proportional sein der Concentration der lichtschwächenden Lösung.

Bezeichnen wir daher die eine Concentration mit  $c$ , eine andere mit  $c'$ , und die zugehörigen Extinctionscoefficienten mit  $\varepsilon$  bezüglich  $\varepsilon'$ , so wird die Proportion bestehen:

$$c : \varepsilon = c' : \varepsilon'$$

oder die Gleichung

$$\frac{c}{\varepsilon} = \frac{c'}{\varepsilon'};$$

das heisst aber: der Quotient des Extinctionscoefficienten einer lichtabsorbirenden Flüssigkeit in die Concentration derselben wird jederzeit eine Constante sein. Vierordt nannte diese Constante das Absorptionsverhältniss der Flüssigkeit und bezeichnete sie mit  $A$ .

Diese Constante  $A$  ist es nun, mit Hülfe deren sich, wenn sie selbst einmal unter Anwendung einer bekannten Concentration für die Lösung einer bestimmten Substanz und für einen bestimmten Spectralbezirk ermittelt ist, jede andere Concentration derselben Lösung nach Feststellung von deren Extinctionscoefficienten sehr einfach berechnen lässt; denn wenn

$$\frac{c}{\varepsilon} = A, \text{ so ist } c = A\varepsilon. \quad (5)$$

Wie man sieht, hängt der ganze Werth dieser Messmethode von der Genauigkeit ab, mit der sich der Extinctionscoefficient eines Mediums feststellen lässt, und diese wiederum von dem Grade der Sicherheit, mit der unser Auge Intensitätsunterschiede zweier Strahlen zu messen im Stande ist. Denn ehe sich der Extinctionscoefficient durch Rechnung finden lässt, ist erst  $J'$ , d. h. die Lichtstärke des durch die Flüssigkeitsschicht von der Dickeneinheit geschwächten Strahls zu bestimmen, und dies geschieht durch Vergleichung des geschwächten mit dem ursprünglichen Strahle, dessen Intensität = 1 ist.

Wir verstehen unter dem Intensitätsverhältnisse zweier gleich dicker Lichtbündel das Verhältniss ihrer lebendigen Kräfte. Dieses Verhältniss können wir mit unserem Auge nicht unmittelbar schätzen oder bestimmen, wie etwa das Verhältniss der Längen zweier Linien, sondern, insofern zwischen der Stärke unserer Empfindung und der lebendigen Kraft des auf's Auge wirkenden Lichtstrahls eine Beziehung besteht, deren besondere Form uns zunächst unbekannt ist, nur indirect.

Seien die lebendigen Kräfte zweier gleichfarbigen Strahlenbündel  $\nu$  und  $\nu'$ , die zugehörigen Empfindungsgrössen  $r$  und  $r'$ , bestehen also die Beziehungen:

$$\begin{aligned} r &= \varphi(\nu) \\ r' &= \varphi(\nu'), \end{aligned}$$

so werden wir, auch ohne dass uns die besondere Form der Function  $\varphi$  bekannt ist, aus einer Gleichheit von  $r$  und  $r'$  doch nothwendig schliessen müssen, dass auch  $\nu$  und  $\nu'$  gleich seien. „Können wir daher durch irgend ein Verfahren die lebendige Kraft des einen der zu vergleichenden Strahlen derartig verändern, dass wir im Stande sind, die Grösse dieser Veränderung stets als einen aliquoten Theil der ursprünglichen Grösse der lebendigen Kraft jenes Strahls in bestimmten Zahlen anzugeben, so brauchen wir die in Rede stehende Veränderung nur so lange fortzusetzen, bis die physiologischen Eindrücke beider



Strahlen einander gleich sind, um alsdann aus der Grösse der Veränderung des einen Strahls auf das ursprüngliche Verhältniss der lebendigen Kräfte beider Strahlen zu schliessen.“<sup>1)</sup>)

Man sieht, wie bei diesem Grundprincipe der physiologischen Photometrie Alles auf die Frage hinausläuft: wann oder unter welchen Bedingungen uns die durch zwei Strahlen von gleicher Brechbarkeit hervorgerufenen Empfindungen gleich gross zu sein scheinen, oder, — wenn man, wie es bei unseren Spectrophotometern der Fall ist, zwei unmittelbar in einer Linie an einander grenzende, von Lichtstrahlen gleicher Brechbarkeit, aber ungleicher Intensität erhellte Flächen betrachtet, — noch bestimmter auf die Frage: bei welchem Intensitätsverhältnisse der beiden Lichtreize jeglicher Grössenunterschied der zugehörigen Empfindungen und damit die Grenze zwischen den leuchtenden Flächen zu verschwinden pflegt?

Mit dieser Frage sind wir nun aber in das als „Psychophysik“ bezeichnete Gebiet der Physiologie verwiesen.

Man weiss, dass wenn irgend ein einfacher Reiz auf einen unserer Sinnesnerven einwirkt, er dort einen Vorgang auslöst, der, bis zum Gehirne fortgepflanzt, uns als eine bestimmte und zwar zunächst qualitativ bestimmte Empfindung zum Bewusstsein kommt.

Nun lehrt aber die Erfahrung, 1) dass nicht jeder noch so schwache Reiz schon eine Empfindung hervorzurufen vermag, sondern erst ein solcher, dessen Grösse bereits einen bestimmten Grenzwert nach oben überschritten hat, und 2) dass, wenn derselbe einfache Reiz an Intensität wächst, das Wachsthum der Empfindung diesem Reizwachsthum nicht proportional läuft, sondern dass die Empfindungsstärke eine verwickeltere Function der Reizstärke ist. Was indess den letzteren Punkt betrifft, so lässt sich wenigstens so viel mit Bestimmtheit sagen, dass jegliche

---

<sup>1)</sup> Zöllner, Grundzüge einer allgemeinen Photometrie des Himmels, Berlin 1861, S. 3.

Curve, durch welche man jenes Empfindungswachsthum graphisch versinnlichen mag, ein Maximum erreichen muss.

Seien in Fig. I (Figurentafel II) zwei solche Curven. Die Abscissenwerthe bedeuten die Reizgrössen, die Ordinatenwerthe die zugehörigen Stärken der Empfindung.

Aus der Betrachtung dieser Figur ergeben sich ohne Weiteres alle für unsere Zwecke nothwendigen psychophysischen Begriffe.

Zuerst sieht man, wie die Curve abc erst anzusteigen beginnt, nachdem der Reiz bereits bis auf 10 gewachsen ist. Das Ansteigen könnte aber eben so gut schon bei 3 oder 4 oder auch erst, wie dasjenige der Curve  $\alpha\beta\gamma$ , bei 12 beginnen. In der Grösse dieses freien Theils der Abscisse haben wir somit ein Kriterium für diejenige Befähigung eines Sinnesnerven, die wir „Empfindlichkeit“ nennen, und wir können daher das Maass derselben definiren als den reciproken Werth derjenigen Grösse, welche ein einfacher Reiz überschritten haben muss, ehe er eine Empfindung hervorzurufen im Stande ist.

Man sieht aber ferner, dass die Incremente der Ordinaten (in Curve abc die Stücke ii, in Curve  $\alpha\beta\gamma$  die Stücke i'i') kleiner und kleiner werden, wenn doch die Abscisse um gleiche Theile wächst; und zwar zeigt sich, dass die relative Grösse dieser Incremente und die Art ihrer Abnahme durch die Gestalt der Curve selbst, d. h. durch die besondere Art der Function  $\varphi$ , bedingt ist; denn die Incremente und ihre Abnahme sind in Curve abc andere, wie in Curve  $\alpha\beta\gamma$ .

Ist uns hiernach die Grössenbeziehung zwischen den kleinsten Abscissenincrementen (gleichen Reizzuwächsen) und den zugehörigen kleinsten Ordinatenincrementen (Empfindungszuwächsen) ein Kriterium für unser Vermögen, Grössenunterschiede eines einfachen Reizes zu empfinden, so können wir das Maass dieses als „Unterschiedsempfindlichkeit“ bezeichneten Vermögens definiren als den reciproken Werth derjenigen Grösse, um welche ein einfacher Reiz zu- oder abnehmen muss, damit

sie uns als Empfindungsunterschied eben merklich werde.

Da sind wir nun aber wieder bei derselben Frage, auf welche, wie sich vorhin ergab, unsere ganze physiologische Photometrie als auf ihr Grundprincip hinausläuft. Begreiflicher Weise kann die in der Definition enthaltene fragliche Grösse nur empirisch ermittelt werden; aber gleichwohl lässt doch die blossе Betrachtung von Fig. I auf mehrere Eigenschaften der ihrem absoluten Werthe nach unbekanntem Grösse<sup>1)</sup> schon vorher schliessen.

Zunächst nämlich ergibt sich aus dem Anblick beider Erregungscurven in gleicher Weise, dass die Unterschiedsempfindlichkeit mit wachsender Erregung abnimmt, bis sie zuletzt ganz verschwindet. Sodann aber sieht man, dass sie überhaupt eine andere wird und dass ihre mit zunehmender Erregung wachsende Abnahme einem anderen Gesetze folgt, sobald die Beziehung zwischen Empfindungsgrösse und Reizgrösse selber sich ändert.

Das letztere ist nun aber bei Licht von verschiedener Brechbarkeit thatsächlich der Fall. Es hat sich herausgestellt, dass die Stärke einer Lichtempfindung nicht allein von der lebendigen Kraft der Aetherschwingungen, sondern auch von der Dauer der Einzelschwingung (Wellenlänge) abhängig ist.

Scheinen daher auch unserem Auge die durch zwei Strahlen von verschiedener Brechbarkeit hervorgerufenen Eindrücke gleich stark zu sein, so brauchen doch die lebendigen Kräfte der Strahlen selber nicht gleich gross zu sein.

<sup>1)</sup> Lamansky (Archiv f. Ophthalmologie 17, 1, S. 123) fand die Unterschiedsempfindlichkeit seines Auges am grössten für Gelb und Grün, nämlich = 286, geringer für Blau (212), am schwächsten für Roth (70). Dowrowolsky dagegen (a. a. O. 18, 1, S. 74) constatirte sowohl bei sich, wie bei zwei Mitbeobachtern, ein Steigen der Unterschiedsempfindlichkeit vom Roth gegen das violette Ende des Spectrums hin. Während für Roth 14, betrug sie bei Dowrowolsky für Indigo und Violett 268. — Korniloff's Auge hinwiederum (Zeitschr. f. Biologie 12, 519) war für Intensitätsunterschiede im Gelb und Blau am empfindlichsten.

Wir kennen somit im Voraus folgende zwei Eigenschaften der als Unterschiedsempfindlichkeit bezeichneten Grösse: 1) die Unterschiedsempfindlichkeit nimmt ab mit steigender Erregung; 2) die Unterschiedsempfindlichkeit ist bei gleicher objectiver Lichtstärke für Licht von verschiedener Brechbarkeit eine verschiedene, und zwar wächst nach Helmholtz diese Verschiedenheit mit steigender Brechbarkeit der Strahlen.<sup>1)</sup>

Aus diesen wenigen, der Psychophysik des Auges entnommenen, Sätzen ergeben sich von selbst: 1) die Anforderungen, denen ein photometrischer Apparat, in unserem Falle ein Spectrophotometer, zu genügen, und 2) einige Vorsichtsmaassregeln, die man beim Gebrauche derartiger Apparate zu beobachten hat.

Insofern es sich darum handelt, und, wie wir gesehen, physiologisch es auch nur möglich ist, das Intensitätsverhältniss von Strahlen gleicher Brechbarkeit zu bestimmen, ist es vor allen Dingen nöthig, dass das Ocularrohr des Spectrophotometers mit der Vierordt'schen Ablendungsvorrichtung versehen sei, welche gestattet, einen gleichfarbigen Streifen aus dem übrigen Spectrum gewissermaassen so herauszuschneiden und zu isoliren, dass das Auge während des Versuchs vor dem störenden Einflusse der übrigen Farben vollkommen geschützt ist. Da nun aber der Streifen für eine sichere Vergleichung seiner beiden einander berührenden Hälften auch eine genügende Breite besitzen muss, so sollte das Spectrum selbst von möglichster Länge, also das Dispersionsvermögen des angewandten Prismas ein möglichst starkes sein; denn nur, wenn dies der Fall, wird auch ein breiterer Streifen noch genügend gleichfarbiges Licht enthalten.

Um derselben Thatsache willen, dass die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges für Licht von verschiedener Brechbarkeit eine verschiedene ist und hiernach ein einheitliches physiologisches Maass für die verschiedenen

---

<sup>1)</sup> Helmholtz, Physiologische Optik, Leipzig 1867, S. 318.

Farben gar nicht existirt, ist es ferner geboten, aus der Zahl der Mittel, welche gebräuchlich sind, um die lebendige Kraft von Lichtstrahlen messbar zu verändern, ein solches zu wählen, durch dessen Anwendung mit der Intensität nicht zugleich auch die Qualität (resp. Reinheit) der einzelnen farbigen Bezirke des Spectrums verändert wird.

Die für den genannten Zweck tauglichste Vorrichtung beruht jedenfalls auf der Verwendung polarisirten Lichts, das sich in genau messbarer Weise durch drehbare Nicols abschwächen lässt.

Insofern weiter der blose Anblick einer Erregungscurve uns lehrt, dass die Unterschiedsempfindlichkeit mit steigender Erregung abnimmt, bis sie nach erreichtem Maximum vollständig verschwindet, erfahren wir zugleich auch, bei welcher objectiven Helligkeit überhaupt dergleichen Lichtmessungsversuche am passendsten zu unternehmen sind. Jedenfalls dürfen wir nicht intensiv leuchtende Strahlen mit einander vergleichen wollen, sondern nur Strahlen von einer gewissen mittleren Helligkeit, die die Netzhaut nicht bis zum Maximum der Erregung reizen. Allein man wird nicht erwarten dürfen, dass dieselbe objective Lichtstärke nun auch für photometrische Bestimmungen in allen Regionen des Spectrums gleich günstig sei; da ja, wie wir wissen, Anfang und Gestalt der Erregungscurven für verschiedene Farben verschieden sind. Für das Violett brauchen wir z. B. nach bekannter Erfahrung eine geringere objective Lichtstärke, um davon noch einen kräftigen Eindruck zu spüren, wie für das Roth und Gelb.<sup>1)</sup> Für jede Farbe wird es somit ein be-

---

<sup>1)</sup> Aus zweierlei Gründen könnte es scheinen, als wenn photometrische Bestimmungen sich mit grösserer Schärfe im Blau, überhaupt im brechbareren Theile des Spectrums, ausführen liessen als im weniger brechbaren; 1) weil hier noch ziemlich geringe objective Lichtstärken genügen, um schon deutlich merkliche physiologische Eindrücke hervorzurufen; sodann aber 2), weil nach übereinstimmender Erfahrung mehrerer Beobachter die Unterschiedsempfindlichkeit für diese Strahlungsgattung viel bedeutender ist. Nach den von Vierordt am Spectrum

sonderes Intervall zwischen objectiven Lichtstärken geben, wo photometrische Bestimmungen am gerathensten sind.

### Ueber ein neues Spectrophotometer.

Der gerechte Vorwurf, welcher der sonst so vortrefflichen Methode Vierordt's gemacht worden ist, dass das Princip der einseitigen Verengerung oder Erweiterung der einen Spalthälfte nicht allein die Intensität, sondern auch die Qualität des betrachteten Spectralstreifens verändere, sowie die Unbequemlichkeit, welche die Verwendung von Rauchgläsern als Maasseinheiten bietet, veranlassten mich, unabhängig von Herrn Glan, eine Vorrichtung zu construiren, welche sich auf das Princip der Abschwächung polarisirten Lichts durch Drehung eines Nicols gründet. Bekannt mit dem von Zöllner schon früher ersonnenen Astrophotometer suchte ich nur dessen einfachste Form<sup>1)</sup> derartig mit einem Spectralapparate zu combiniren, dass das den einfachen Spalt passirende Licht zur einen (räum-

---

des Chromalauns ausgeführten Untersuchungen (Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 34) scheint aber gerade die Benutzung dieses Spectralbezirks, besonders wenn die an blauen und violetten Strahlen so arme Petroleumflamme als Lichtquelle dient, verwerflich zu sein. Es war ihm z. B. nicht möglich, in diesem Bezirke für Chromalaunlösungen die Grösse  $A$  als eine Constante zu erweisen; während man doch aus Bunsen und Roscoe's Untersuchungen (Pogg. Ann. 101, 249) weiss, dass die constante Beziehung zwischen Concentration und Extinction auch für die chemischen, d. h. also brechbareren, Strahlen bestehen bleibt.

Einer unserer psychophysischen Erfahrungssätze lautete dahin, dass die Differenz der bezüglichlichen Unterschiedsempfindlichkeiten mit steigender Brechbarkeit der Strahlen zunimmt: Sollte vielleicht ein aus dem brechbaren Theile des Spectrums herausgeschnittener Streifen — bei derselben Breite, die wir im übrigen Spectrum ohne Gefahr verwenden — schon Strahlen vereinigen, für welche die respectiven Unterschiedsempfindlichkeiten unseres Auges so sehr differiren, dass die Anwendung eines und desselben Maasses zur Messung der bezüglichlichen lebendigen Kräfte bereits nicht mehr zulässig ist?

<sup>1)</sup> Zöllner, Photometrische Untersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die physische Beschaffenheit der Himmelskörper, Leipzig 1865, Tafel III, Fig. 1.

lich unterschiedenen) Hälfte polarisirt und nach seiner Zerlegung durch das Prisma durch einen im Ocularrohre angebrachten drehbaren Nicol betrachtet und mit der anderen, unmittelbar daran grenzenden, aber nicht polarisirten Hälfte auf seine Helligkeit verglichen werden könnte. Da mir das auf solche Weise gewonnene Instrument schon seit einem Jahre sehr befriedigende Resultate geliefert hat, so erlaube ich mir, dasselbe im Folgenden kurz zu beschreiben, eventuell es den Chemikern zu allgemeinerem Gebrauche zu empfehlen.

Fig. II auf beigegebener Tafel zeigt den Apparat in  $\frac{1}{4}$  seiner natürlichen Grösse. Um Wiederholung bekannter Vorrichtungen zu vermeiden, sind in der Zeichnung nur diejenigen Theile hervorgehoben, welche dem Apparate eigenthümlich sind. Das Skalenrohr, welches derselbe trägt, ist in der Figur ganz weggelassen, wenn gleich auch dieses mit einer Einrichtung versehen ist, die bisher im Allgemeinen nicht gebräuchlich war, sondern im Wesentlichen erst von Vierordt empfohlen wurde. Fig. III und IV geben ausführlichere Darstellungen einzelner Theile.

Der vordere, die Ocularlinsen enthaltende Theil A' des Fernrohrs A in Fig. II trägt zunächst an der Stelle des Fadenkreuzes eine Abblendungsvorrichtung. Dieselbe besteht, wie beim Vierordt'schen Apparate, aus 2 in einer Führung qq beweglichen Schiebern s, deren jeder zur seitlichen Feststellung auf seiner Unterlage mit einer Knopfschraube k versehen ist. Die Führung qq ist aber selber beweglich. Sie lässt sich sammt den befestigten Schiebern mittelst eines Excenters in der weiteren unbeweglichen Führung pp horizontal hin und her bewegen und die seitlich angebrachte Alhidade a, sowie der Zeiger z dienen dazu, den jeweiligen Stand des durch die Schieber gebildeten Spalts auf einer Gradtheilung zu markiren. Ein Zahnrad bei c endlich gestattet eine bequeme und sichere Verschiebung des Ocularrohrs A' im weiteren Röhrentheile A.

Zunächst dem Prisma D ist in A abermals ein längeres Röhrenstück eingefügt, das sich aber nicht in der

Richtung der Längsaxe verschieben, sondern nur um dieselbe drehen lässt. Es enthält den Nicol B und die Objectivlinse r. Die Drehung geschieht durch die Handgriffe gg, welche bei hh mit je einem Nonius versehen sind. Die feste Scheibe ff trägt die Gradtheilung für die Messung des Drehungswinkels. Dieselbe besitzt rechts und links je einen Nullpunkt und gestattet mit Hülfe des Nonius eine Ablesung von 0,1 Grad. Der Nicol selbst ist so gestellt und befestigt, dass das Gesichtsfeld die grösste Helligkeit zeigt, wenn beiderlei Nullpunkte, diejenigen der Nonien und des Theilkreises, zusammenfallen.

Da mittelst der Handgriffe gg nur die gröbere Einstellung möglich ist, so findet sich zum Zwecke der feineren Einstellung bei d eine Schraube ohne Ende, welche in einen gezahnten Kranz des inneren Rohres eingreift und für gewöhnlich durch eine Feder auf diesen gepresst wird. Soll der Nicol erst mittelst der Handgriffe gg gedreht werden, so hat man die Schraube vorher aus dem Zahnkranze herauszuheben, was mittelst des kurzen Hebels e geschieht. Das Collimatorrohr E trägt nur vor dem Spalte eine besondere Vorrichtung. Es ist das Kästchen F mit zwei unter dem Polarisationswinkel für Glas zur Axe des Rohres gestellten Spiegeln und einem Compensationskeile aus Rauchglas, der sich, von einer Feder festgehalten, mittelst eines einfachen Triebwerks vor dem Spalte hin- und herschieben lässt. Auch hier dienen eine mit Theilung versehene Alhidade n und ein Zeiger m dazu, um den jeweiligen Stand des Keils zu markiren. Fig. IV giebt eine vergrösserte Darstellung des Kästchens, hier mit CC bezeichnet. s und s' sind die beiden Spiegel, und zwar ist s ein durch die Feder p und die Schraube r in bestimmter Lage erhaltener, um eine Horizontalaxe drehbarer Stahlspiegel, s' dagegen ein auf das solide, gleichfalls um eine Horizontalaxe drehbare Messingstück m aufge kitteter Spiegel aus dunklem Glase. Die gewundene Feder n und die Schraube r' dienen zur Einstellung in die bestimmte Lage. LL bedeuten die den lichtgebenden Spalt enthaltende Platte, an welche das ganze Kästchen



durch die Schraube E befestigt werden kann, und D ist der verschiebbare Glaskeil.

Bedeutet in der nämlichen Figur  $o$ ,  $o'$ ,  $o''$  ein Bündel paralleler Strahlen, die von rechts her auf das Kästchen auffallen, so werden  $o$  und  $o'$ , so lange der Keil D noch nicht den Spalt bedeckt (Fig. III giebt die Frontansicht der Vorrichtung. Man sieht hier durch den schraffirten Keil hindurch die untere Spalthelfte und kann sich nun leicht den Keil so weit nach rechts verschoben denken, dass der Spalt selbst frei wird), ungehindert ihren Weg zwischen den Spiegeln hindurch zum Spalte fortsetzen;  $o''$  dagegen wird vom Stahlspiegel nach oben, auf  $s'$ , geworfen und gelangt von diesem vollständig polarisirt, aber auch bedeutend lichtschwächer, zum Spalte. Sieht man also von links her durch das Rohr Q und die Blendungen M M M hindurch nach dem lichtgebenden Spalte, so erscheint derselbe in zwei unmittelbar an einander grenzende Hälften getheilt, deren eine, die untere, heller ist und gewöhnliches Licht enthält, während die dunklere obere polarisirtes; und werden endlich beide Lichtbündel durch das Prisma in Farben zerlegt, so erhält man zwei scharf an einander grenzende, aber ungleich helle Spectren.

Ehe man daher eine lichtschwächende Flüssigkeit zum Zwecke der Bestimmung ihrer Concentration zwischen die Lampe und die eine Hälfte des Spalts setzen darf, hat man zuerst beide Hälften des herausgeschnittenen, im speciellen Falle in Betracht kommenden, Farbstreifen gleich hell resp. dunkel zu machen, und dazu dient nun eben der Compensationskeil D.

Derselbe stellt eine circa 2 Mm. dicke, 15 Mm. breite und 40 Mm. lange, durchaus ebene und gleichmässig dicke Glasplatte vor, die aus zwei sorgfältig geschliffenen Glaskeilen, einem aus Rauchglas und einem aus Flintglas, zusammengekittet ist.<sup>1)</sup> Da das Rauchglas niemals ganz farblos ist, also die Spectralfarben niemals gleichmässig

<sup>1)</sup> Dieselben werden in der optischen Werkstatt von Reinfelder und Hertel in München gefertigt.

absorbirt, so hat man den Keil in den verschiedenen Spectralregionen ungleich weit vor den Spalt zu schieben, um je 2 Streifenhälften gleich hell zu machen. Dabei ist aber wohl zu bemerken, dass man die respectiven Lichtschwächungsvermögen des Keils selber durchaus nicht zu kennen braucht, insofern ja die Keildicke gar nicht als Maass bei der eigentlichen Photometrie benutzt wird.

Fig. III dürfte den Mechanismus, durch welchen die Verschiebung geschieht, auch ohne besondere Erläuterung genugsam erkennen lassen. In der gleichen Figur sieht man auch noch eine Trommel J, welche dazu dient, die jeweilige Breite des Spalts in Millimetern ablesen zu lassen.<sup>1)</sup>

### Ueber die Ausführung photometrischer Bestimmungen mittelst des beschriebenen Apparates.

Ist durch irgend ein lichtabsorbirendes Medium das eine Spectrum an bestimmter Stelle wesentlich verdunkelt, und will man deren Helligkeit mit der Helligkeit des homologen Bezirks im anderen Spectrum vergleichen, so hat man nur den Nicol so lange zu drehen, bis beide Felder gleich hell erscheinen. Aus der Grösse des Drehungswinkels kann man das Intensitätsverhältniss beider Felder leicht ableiten.

Da man es nämlich bei der Anwendung von Nicol'schen Prismen immer nur mit einem der beiden polarisirten Strahlen, dem ausserordentlichen, zu thun hat, so braucht, wie Zöllner<sup>2)</sup> gezeigt hat, nur das sogenannte Cosinusquadratgesetz als gültig vorausgesetzt zu werden, welches aussagt, dass sich jeder der Werthe  $E^2$  und  $O^2$  (E bedeutet die Amplitude des ausserordentlichen, O diejenige des ordentlichen Strahls) proportional den Sinus-, resp. Cosinusquadraten des Winkels  $\varphi$  ändert, um welchen

<sup>1)</sup> Den ganzen Apparat liefert in vortrefflicher Weise Herr Mechanikus Albrecht in Tübingen.

<sup>2)</sup> Photometrische Untersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die physische Beschaffenheit der Himmelskörper, Leipzig 1865, S. 77.

der Nicol gedreht wird. Bezeichnet man daher die Intensität des polarisirten Lichtstrahls vor der Drehung des Nicols mit  $J$ , seine Intensität nach der Drehung des Nicols mit  $J'$ , so ist  $J - J'$ , d. h. die Intensität, welche der Strahl beim Durchgange durch den gedrehten Nicol verloren hat,  $= \sin^2\varphi$ , und daher

$$J' = \cos^2\varphi. \quad (6)$$

Ist nun die Verdunkelung hervorgerufen durch eine lichtabsorbirende, 1 Centimeter dicke Flüssigkeitsschicht, und will man deren Extinctionscoefficienten erfahren, so hat man nur, wie oben gezeigt wurde, den Logarithmus von  $J'$ , d. h. also von der übrig gebliebenen Intensität, negativ zu nehmen. Muss z. B. in einem Falle der Nicol, bis beide Felder gleich hell erscheinen, um  $52^\circ$  gedreht werden, so ist der gesuchte Extinctionscoefficient:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -\log J' \\ &= -2 \log \cos 52^\circ \\ &= -(0,57868 - 1) \\ &= 0,42132. \end{aligned}$$

Beim Gebrauche des Apparates sind indess noch einige besondere Regeln zu beachten. Dieselben betreffen 1) die Art der Lichtquelle, 2) den Gang der Strahlen im Apparate, wie er durch das Spiegelkästchen bedingt wird, und endlich 3) die Qualität des Nicols und die genaue Feststellung des jeweiligen Drehungswinkels  $\varphi$ .

Da die Spiegel unter dem Polarisationswinkel des Lichtes für Glas zur Axe des Collimatorrohrs gestellt sind, so ist vor allen Dingen gefordert, dass nun das Licht auch gerade unter diesem Winkel auf dieselben auffalle und nicht unter anderen. Wird aber eine leuchtende Flamme in die Nähe des unteren Spiegels gebracht, so werden begreiflicher Weise, da von jedem leuchtenden Punkte der Flamme Strahlen nach allen Richtungen ausgehen, auch auf den Spiegel solche unter den verschiedensten Winkeln auffallen und von dort reflectirt werden; aber nur verhältnissmässig wenige werden wirklich polarisirt werden und

den Gang nehmen, welcher gewünscht wird. Man schaltet deswegen am besten zwischen Spiegel und Flamme eine Linse ein, welche die von jedem einzelnen Punkte der Flamme ausgehenden Strahlen parallel macht; und zwar wird zu dem Ende die runde Petroleumflamme mit einem geschwärzten Thonmantel umgeben, der in gleicher Höhe mit dem hellsten Theile der Flamme eine Oeffnung besitzt und ein Seitenrohr trägt, in welchem die Linse verschiebbar befestigt ist. Steht die Flamme gerade im Focus der Linse, so wird der gewünschte Zweck erreicht sein; wenigstens wird dann eines der geschlossenen Bündel von Parallelstrahlen vollkommen mit der Axe des Collimatorrohrs zusammenfallen; auch werden etwaige Schwankungen in der Helligkeit des lichtgebenden Punktes sich nur als geringere Helligkeitsschwankungen einer gleichmässig leuchtenden Scheibe bemerklich machen, und alle einzelnen Stellen der letzteren müssen, wenn sie es thun, ihre Lichtintensität immer um gleichviel und gleichzeitig ändern, so dass namentlich ein Intensitätsunterschied zwischen dem Oben und Unten nicht möglich ist.

Durch die Anwendung der beiden Spiegel wird, wie sich aus Fig. IV ergibt, diejenige Strahlenhälfte, welche ursprünglich die untere war, noch vor dem Spalte zur oberen gemacht, und Strahlenbündel, welche ursprünglich benachbarte waren, wie  $o'$  und  $o''$ , werden eben dadurch aus einander gerückt. Dieser letztere Umstand erleichtert nun ganz wesentlich die Aufstellung des Flüssigkeitsbehälters vor dem Apparate. Während bei Anwendung des Doppelspaltes sehr viel darauf ankommt, dass die Grenze zwischen lichtabsorbirender Flüssigkeit und Glaseinsatz<sup>1)</sup> genau mit der Grenze der beiden Schieber zusammenfällt, ist hier für die Einstellung jener ersteren Grenze ein bequemer Spielraum gelassen, und in keinem Falle kann die nämliche Grenze das störende Auftreten einer dicken dunklen Linie zwischen beiden Spectren ver-

---

<sup>1)</sup> Siehe hierüber H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Nördlingen 1877, S. 342.

anlassen. Die Grenze zwischen den beiden Spectren bleibt hier immer der untere scharfe Rand des oberen Spiegels, der, wenn das Fernrohr A (Fig. II) darauf eingestellt ist, stets nur als dünne, zarte Linie erscheint.

Der andere Umstand, dass Spalt und Spiegelrand nicht in einer Ebene liegen, könnte dagegen Bedenken erregen; denn stellt man das Fernrohr scharf auf den Spiegelrand ein, so werden die Spectren, wenn man aber auf den Spalt einstellt, so wird die Grenze weniger scharf erscheinen.

Zahlreiche Versuche haben mich nun zwar belehrt, dass man innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen dieselben Resultate erhält, gleichgiltig, ob man den einen oder den anderen Ausweg wählt. Da es mir persönlich indessen scheinen will, als ob das Gleichmachen der Helligkeit beider Felder rascher gelänge, wenn die Grenze weniger scharf markirt ist, so ziehe ich es vor, das Fernrohr auf einen Punkt einzustellen, der dem Spalte näher liegt, als der Spiegelgrenze.

Was nun aber die etwaige Unreinheit des Spectrums betrifft, so ist sie in der That schwerlich zu merken; denn es lassen sich selbst in dem Falle, wo man die Grenze scharf erblickt, die wichtigeren Fraunhofer'schen Linien noch deutlich erkennen. Jedenfalls ist die Forderung der Gleichartigkeit der Farbe beider Felder jederzeit streng erfüllt.

Dass auf die Auswahl des Nicols die grösste Sorgfalt verwandt werden muss, ist von anderen Seiten schon oft hervorgehoben worden. Hier soll nur noch einmal betont werden, dass, um den etwaigen Fehler in der Stellung des Nullpunktes zu corrigiren, man den Nicol, bis zur Herstellung gleicher Helligkeit oben und unten, nicht bloss nach der einen, sondern jedesmal auch nach der anderen Seite zu drehen hat, und dass immer erst das Mittel aus je zwei solchen, in verschiedenen Quadranten gemachten, Ablesungen als einfache Beobachtung gelten darf.

**Ueber einige mit dem beschriebenen Apparate erhaltene quantitativ-analytische Resultate.**

Wer die Leistungsfähigkeit irgend eines der bis jetzt vorgeschlagenen Spectrophotometer zu prüfen unternimmt, hat sich vorerst zu erinnern, dass die Genauigkeit der Messungsergebnisse, die er zu erwarten hat, ebensowohl von der individuellen Anlage seines Auges, wie von dem Apparate abhängig sein wird, den er benutzen will. Er wird vor Allem zu untersuchen haben, wie geringe Intensitätsunterschiede sein Auge bei den verschiedenen Farben wahrnehmen kann, oder, um den passenden Terminus zu gebrauchen, „wie gross die Unterschiedsempfindlichkeit seines Auges für die Intensität der verschiedenen Farben ist.“ Der Werth dieser Grösse mag nun in manchen Fällen bedeutender sein, als für praktische Zwecke gefordert ist, in manchen vielleicht aber auch zu gering. Die Frage wird daher für den Praktiker so lauten: Sind die für uns eben noch wahrnehmbaren Unterschiede in der Intensität einzelner Farben klein genug, um so geringe Differenzen von Flüssigkeitsconcentrationen bestimmen zu lassen, als zu unterscheiden im Allgemeinen noch wünschenswerth und von praktisch-chemischer Bedeutung ist?

Da hat nun Vierordt<sup>1)</sup> allgemein gezeigt, dass „die kleinsten messbaren verhältnissmässigen Concentrationsunterschiede bei verschieden concentrirten Lösungen derselben Substanz sich umgekehrt wie die Concentrationen verhalten,“ und es ergibt sich hieraus die Regel, wenn möglich, immer mit concentrirteren Lösungen zu operiren, anstatt mit verdünnten.

Ich werde im Folgenden sogleich an einem praktischen Beispiele zeigen, mit welchem Grade von Genauigkeit sich die Menge einer färbenden Substanz mit Hülfe des oben beschriebenen Apparates in Lösungen ermitteln lässt.

Für eine Reihe von Versuchen, deren Plan und Ergebnisse an einem anderen Orte mitgetheilt werden sollen,

---

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 38, 39.

galt es, den jedesmaligen Gehalt an sauerstoffhaltigem Blutfarbstoff von einer Lösung festzustellen, die für eben jene Versuche gerade speciell geeignet, für den unmittelbaren Gebrauch vor dem Spectralapparate aber noch viel zu concentrirt war; denn sie wurde durchgängig durch 3—4maliges Verdünnen von defibrirtem Hundeblood mit reinem Wasser bereitet. Um nun den gesuchten Gehalt so scharf wie möglich zu ermitteln, wurden in je 2 oder auch 3 Kölbchen von genau bekanntem Gewichte kleine Portionen der ursprünglichen Blutlösung abgewogen, alsdann zu jeder Portion so lange destillirtes Wasser gefügt, bis die erlangte Concentration für photometrische Versuche tauglich schien, und hierauf jedes Kölbchen wieder gewogen.

Auf solche Weise erhielt man Lösungen von genau bekanntem, aber meist verschiedenem Verdünnungsgrade, von deren jeder einzelnen der Extinctionscoefficient mit dem Apparate bestimmt wurde. Aus 1) diesem Coefficienten, 2) der Grösse der jeweiligen Verdünnung, und 3) der Grösse  $A^1$ ), die für sauerstoffhaltigen Blutfarbstoff durch eine Reihe anderweiter Versuche, und zwar unter Benutzung von dessen zweitem Absorptionsbande, ermittelt worden war, musste sich dann ein Werth für die Concentration der ursprünglichen Lösung berechnen lassen, der, wenn die photometrische Methode wirklich exact war, in allen dreien, bezüglich in beiden, Fällen übereinstimmte. Aber es sollte nicht sowohl diese Concentration, als vielmehr sogleich durch eine Rechnung gefunden werden, wie viel Gramme sauerstoffhaltigen Hämoglobins in einem ganz bestimmten Volumen jener ursprünglichen Lösung enthalten seien. Die hierzu nöthige Formel ergab sich aus folgender Betrachtung.

Bedeutet  $p$  den Procentgehalt der zur Photometrie benutzten verdünnten Lösung an Gewichtseinheiten der ursprünglichen Lösung, ferner  $\epsilon$  den Extinctionscoefficienten

---

<sup>1)</sup> Siehe Seite 294.

cienten der verdünnten Lösung,  $\epsilon'$  denjenigen der ursprünglichen, so besteht die Proportion

$$100 : \epsilon' = p : \epsilon.$$

Es ist also

$$\epsilon' = \frac{100 \epsilon}{p}. \quad (7)$$

Sei weiter A das Absorptionsverhältniss des sauerstoffhaltigen Hämoglobins und  $p'$  der Oxyhämoglobin-gehalt der ursprünglichen Lösung, so gilt die Gleichung:

$$p' = A \epsilon',$$

und wenn man für  $\epsilon'$  aus Gleichung (7) seinen Werth einsetzt:

$$p' = \frac{100 A \epsilon}{p}. \quad (8)$$

Ist ferner das Volumen der ursprünglichen Blutlösung =  $v$ , das specifische Gewicht derselben =  $s$ , und bedeutet  $x$  die fragliche in jenem Volumen  $v$  enthaltene Gewichtsmenge Oxyhämoglobin, so erhält man, da

$$100 : p' = v s : x,$$

$x$  aus der Gleichung:

$$x = \frac{v s \cdot p'}{100}$$

oder nach Vertauschung von  $p'$  mit seinem in Gleichung (8) gegebenen Werthe:

$$x = \frac{A \epsilon \cdot s v}{p}. \quad (9)$$

Bezeichnet endlich  $\gamma$  das Gewicht der abgewogenen Probe der ursprünglichen Blutlösung und  $g$  die Summe aus dem Gewichte  $\gamma$  und dem des zugefügten Verdünnungswassers, besteht demnach die Proportion

$$100 : p = g : \gamma,$$

ist also

$$p = \frac{100 \gamma}{g},$$

so wird

$$x = \frac{A \epsilon \cdot s v g}{100 \gamma}. \quad (10)$$



## 312 Hufner: Ueber quantitative Spectralanalyse

Folgende Tabelle giebt nun einen raschen Ueberblick über die Resultate von 5 Versuchsreihen. In diesen Versuchen blieb  $v$  stets = 158,75 Cc.; und bei der Berechnung von  $x$  aus Formel (10) ist für  $A$  der Werth 0,1154 zu Grunde gelegt; eine Zahl, die als Mittel aus einer eigenen längeren Versuchsreihe, welche gleichfalls an einem anderen Orte veröffentlicht werden soll, gewonnen wurde.

| Nummer d. Versuchsreihe. | $s$   | $\gamma$ | $g$     | $s$     | $x$    | Mittel für $x$ . |
|--------------------------|-------|----------|---------|---------|--------|------------------|
| I.                       | 1,017 | 0,6084   | 29,2891 | 0,63989 | 5,7533 | 5,7458           |
|                          |       | 0,8280   | 41,0466 | 0,61265 | 5,6723 |                  |
|                          |       | 0,2910   | 13,7880 | 0,65678 | 5,8120 |                  |
| II.                      | 1,020 | 1,0566   | 40,7513 | 0,86419 | 6,2281 | 6,4198           |
|                          |       | 0,3655   | 19,6510 | 0,65110 | 6,5413 |                  |
|                          |       | 0,4003   | 24,3304 | 0,57130 | 6,4884 |                  |
| III.                     | 1,013 | 0,3056   | 15,7018 | 0,37492 | 3,5743 | 3,5977           |
|                          |       | 0,4837   | 17,8540 | 0,47422 | 3,6211 |                  |
| IV.                      | 1,015 | 0,4578   | 14,6679 | 0,82704 | 4,9273 | 4,9248           |
|                          |       | 0,2950   | 13,3998 | 0,58394 | 4,9318 |                  |
|                          |       | 0,6933   | 13,5038 | 1,35714 | 4,9152 |                  |
| V.                       | 1,018 | 0,5794   | 28,0581 | 0,59944 | 5,4136 | 5,3731           |
|                          |       | 0,4222   | 27,2030 | 0,44918 | 5,3974 |                  |
|                          |       | 0,2753   | 22,5619 | 0,34730 | 5,3082 |                  |

Da ich durchaus nicht zu sagen wüsste, dass die Versuchsbedingungen in einer der Versuchsreihen besonders günstige oder besonders ungünstige gewesen, da vielmehr sämtliche einzelne Beobachtungen nach meinem Dafürhalten denselben Grad von Zuverlässigkeit beanspruchen dürfen, so mag es erlaubt sein, für die Resultate aller fünf Versuchsreihen einen gemeinsamen Mittelwerth und zwar diesen = 100 zu nehmen, um alsdann aus den Abweichungen der Einzelbestimmungen von diesem Mittel den mittleren und den wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung in bekannter Weise abzuleiten.

Mittel = 100.

| Nummer<br>des<br>Versuchs. | Abweichung<br>vom Mittel<br>= $\delta$ | $\delta^2$ |
|----------------------------|--|------------|
| 1.                         | + 0,13                                 | 0,0139     |
| 2.                         | - 1,28                                 | 1,6384     |
| 3.                         | + 1,14                                 | 1,2996     |
| 4.                         | - 2,98                                 | 8,8804     |
| 5.                         | + 1,90                                 | 3,6100     |
| 6.                         | + 1,07                                 | 1,1449     |
| 7.                         | - 0,65                                 | 0,4225     |
| 8.                         | + 0,65                                 | 0,4225     |
| 9.                         | + 0,05                                 | 0,0025     |
| 10.                        | + 0,14                                 | 0,0196     |
| 11.                        | - 0,20                                 | 0,0400     |
| 12.                        | + 0,75                                 | 0,5625     |
| 13.                        | + 0,45                                 | 0,2025     |
| 14.                        | - 1,21                                 | 1,4641     |

$$\Sigma \delta^2 = 19,7234$$

$$\text{Mittlerer Fehler} = \sqrt{\frac{19,7234}{13}} = \pm 1,2317 \text{ \%}.$$

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler} = \frac{2}{3} \cdot \pm 1,2317 = \pm 0,83 \text{ \%}.$$

Man sieht aus den beiden letzteren Werthen, demjenigen des mittleren und demjenigen des wahrscheinlichen Fehlers, dass die quantitative Analyse mit Hülfe der Spectrophotometrie in der That einen Grad von Genauigkeit bietet, wie er grösser für chemische Zwecke wohl kaum gefordert wird.

Tübingen, im Herbste 1877.

## Ueber sauerstoffgasfreie Medien;

von

Dr. J. W. Gunning,

Prof. der Chemie an der Universität Amsterdam.

Bekanntlich behauptet Pasteur, dass es bei den Mikroorganismen zwei distincte Lebensäusserungen giebt: die aërobie und die anaërobie. Letztere soll dadurch charakterisirt sein, dass die Organismen in diesem Zustande, ohne freien Sauerstoff zu verzehren, nicht nur leben, sondern auch energische Functionen vollziehen, nämlich die mit den Namen Gährung und Fäulniss ange deuteten Spaltungen complexer Moleküle. Anfänglich heftig bestritten, scheint diese Ansicht indessen, besonders nachdem Brefeld seine Polemik gegen dieselbe aufgegeben hat, sich einer stets allgemeiner werdenden Aufnahme zu erfreuen, und sogar zum Dogma erhoben zu werden. Obgleich ich nun den genannten Autoren gegenüber keine Autorität in diesen Dingen beanspruchen kann, so wird es mir doch im Interesse der Wissenschaft erlaubt sein, bescheidenen Zweifel zu hegen an die Berechtigung jenes Standpunktes. Die Pasteur'sche Ansicht widerspricht dem von Lavoisier herrührenden, von Liebig allseitig begründeten Satze, dass die „erste und wichtigste Ursache aller Umwandlungen und Veränderungen der organischen Atome die chemische Action des Sauerstoffs ist.“<sup>1)</sup> In diesem Princip culminiren alle bisherigen Inductionen der allgemeinen biologischen Chemie. Freilich wird die Tradition in der Naturwissenschaft nie zum Dogma; es muss aber daran erinnert werden, dass jene nicht auf Speculation, sondern auf dem Experimente fusst. Damit soll gesagt sein, dass dasjenige, was Herkömmliches umstürzen will, experimentell fester begründet sein muss, als dieses. Es ist gar nicht undenkbar, dass tieferes Eindringen in die Erscheinungen zu Einschränkung des alten Satzes nöthigen können, vorher muss

<sup>1)</sup> Chemische Briefe XIX.

aber bewiesen werden, dass die jetzige experimentelle Zergliederung der Natur an Schärfe und Gewissenhaftigkeit der früheren nicht nachsteht. Quod probandum!

Ich will für den Augenblick nur darauf hinweisen, dass in keinem einzigen der Experimente, wo angeblich Hefezellen oder sonstige niedrige Organismen ohne freien Sauerstoff functionelle Lebensäusserungen gezeigt haben, die Abwesenheit des Sauerstoffs direct constatirt ist. Man hat sich immer nur auf anderweitige Thatsachen gestützt und daraus diese Abwesenheit postulirt, aber den Werth dieser Thatsachen nicht immer angemessener Weise discutirt. Was unter das übliche „letzte Spuren“ zu verstehen sei, ist grundverschieden in Beziehung auf die Grössen, um welche es sich in den verschiedenen Fällen handelt. Bei Untersuchungen über die Lebensbedingungen der Mikroorganismen, deren Körpergewicht sich jeder Bestimmung entzieht, über deren Stoffwechsel nichts bekannt ist, kommen Stoffmengen in Betracht, kleiner als bei jedem anderen Gegenstand.<sup>1)</sup> Anhaltspunkte für die Frage nach dem Minimum an Sauerstoff, der diese Geschöpfe zu Lebensäusserungen befähigt, existiren zur Zeit nicht. Dazu kommt noch manche andere Schwierigkeit: die Art und Weise, wie Sauerstoff in Flüssigkeiten, besonders organischen, aufgelöst oder lose gebunden vorkommt, die Verdichtung der Gase auf Glasoberflächen<sup>2)</sup>, die Existenz von Gasschichten zwischen Glas und Flüssigkeiten, die Gassediffusionen an Kautschuck und sonstigen Verschluss- und Dichtungshilfsmitteln u. s. w., das alles sind Factoren, die

<sup>1)</sup> In seinem Werke „die niederen Pilze u. s. w.“, München, R. Oldenbourg, das mir während des Drucks dieser Abhandlung zur Hand kommt, nimmt C. von Nägeli an (S. 7), dass die grösseren der Spaltpilze ein Körpergewicht von  $\frac{1}{250000000}$  Milligramm besitzen. Setzt man ihren Sauerstoffbedarf gleich dem eines erwachsenen Menschen, also ungefähr 1 Proc. des Körpergewichts, so würden z. B. eine Million Bacterien unter diesen extremen Voraussetzungen in 24 Stunden  $\frac{1}{20000}$  Milligramm oder ungefähr  $\frac{1}{30000}$  Cc. Sauerstoff verzehren.

<sup>2)</sup> Diese Verdichtung hat schon Regnault und Stas beschäftigt. Prof. Dibbits in Utrecht bestimmte dieselbe annähernd an einer Glasoberfläche von 71 □ Cent. auf 2 bis 3 Milligramm. Luft.

hier sehr in's Gewicht fallen und zu deren gehöriger Beachtung es manchem Chemiker, der bloß durch synthetisches Arbeiten ausgebildet ist, wohl an Zeit und Geduld fehlen kann.

So lange der alte Grundsatz: *Omne vivum ex oxygenio* noch gültig war, könnte man mit Brefeld das Erscheinen oder das Fortleben einer Zelle als entscheidendes Reagens auf Sauerstoff betrachten. Der Angriff Pasteur's machte aber natürlich diese Waffen unbrauchbar. Zur Sicherstellung der anaëroben Lebensform müßten sauerstofffreie Medien, Zuchträume für die hierzu gehörigen Organismen hergestellt werden. Pasteur verließ sich zu diesem Zwecke bei seinen Hauptexperimenten auf die üblichen Versuchsanordnungen: Auskochen, Abschließung der Luft mittelst Quecksilbers oder Glashähne; nur in einzelnen Fällen machte er von dem Schützenberger'schen Verfahren, Sauerstoff in Flüssigkeiten zu bestimmen, Gebrauch. In einigen Versuchen wurde auch die Bildung von Kohlensäure oder das Auftreten von gewissen reduzierenden Körpern als Beweis für die Abwesenheit des Sauerstoffs betrachtet. Auch Hüfner benutzte das Auskochen als Hilfsmittel zur Beseitigung des atmosphärischen Sauerstoffs.<sup>1)</sup> Reagentien zur Nachweisung von etwa zurückgebliebenem Sauerstoff wurden von diesen Experimentatoren nicht gebraucht. M. Traube<sup>2)</sup> dagegen wendete eine mit Indigo versetzte Lösung von Traubenzucker in Soda an, und operirte in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Von seinen Versuchen sagt er, „die schärfste Kritik wäre ausser Stande, an seiner Methode einen Mangel zu entdecken“, und er glaubt dadurch die „überraschende und physiologisch höchst bedeutsame Entdeckung Pasteur's über alle Zweifel hinaus festgestellt zu haben“. Solche Ausdrücke sind aber keine Belege für die Richtigkeit der Schlussfolgerungen, sondern für die Leichtfertigkeit, womit dieselben gezogen sind.

Die Reagentien auf und die Absorptionsmittel für

<sup>1)</sup> Dies. Journ. (1876) 13, 475.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. (1877) 10, 511.

Sauerstoff spielen in diesen Untersuchungen eine so wichtige Rolle, dass der Entscheidung der Hauptfrage eine gründliche Discussion über deren Grenze und Sicherheit vorangehen muss. Diese Ueberzeugung hat im vorigen Jahre einen jungen holländischen Chemiker veranlasst, die Doctorwürde auf diesem Gebiete zu erkämpfen. In seiner Dissertation<sup>1)</sup> vergleicht er die bekannten Reagentien und kommt zu dem Schlusse, dass das Leuchten des Phosphors unter allen das empfindlichste ist, vorausgesetzt, dass der Raum nichts enthalte, wodurch das Leuchten verhindert sein könnte. Wiewohl die Versuche Gratama's nicht gestatteten, die verschiedenen Reagentien unter vollkommen gleichen Bedingungen mit einander zu vergleichen — was auch äusserst schwer sein dürfte, aber für die Feststellung der Empfindlichkeitsreihe sehr erwünscht wäre — so kann doch seine Schlussfolgerung als eine werthvolle Bestätigung der bisherigen Ansichten der Chemiker betrachtet werden.

Nachdem mehrere Versuche mich darüber belehrt hatten, dass Fäulniss- und Bacterienbildung eintreten in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphären, in welchen Phosphor nicht mehr leuchtet<sup>2)</sup>, wendete ich mich zur Frage, ob diese Atmosphären als sauerstofffrei angesehen werden dürfen. Schon Joubert (Staedel's Jahresbericht für 1874, S. 565) hat angegeben, dass das Leuchten, bei einer bestimmten Temperatur, aufhört, wenn der Sauerstoffdruck eine übrigens nicht bestimmbare Grenze überschritten hat. Ich habe mich überzeugt, dass ein Stück befeuchteten Phosphors in einem Glaskolben beim schnellen Evacuiren zu leuchten aufhört, bevor der Manometer auf Null steht. Hierbei mag aber die bedeutende Temperaturerniedrigung eine Rolle spielen. Folgender Versuch ist schlagender, und beweist zugleich — was für unseren Zweck von Bedeutung ist — dass der Phosphor beim Aufhören des

<sup>1)</sup> W. D. Gratama, Onderzoek naar het gevoeligste reagens op zuurstof. Groningen, P. van Zweden, 1876.

<sup>2)</sup> In diesen Versuchen wurde der Phosphordampf mittelst Chromsäurelösung fortgeschafft.

Leuchtens dennoch fortfährt, Sauerstoff zu absorbiren.<sup>1)</sup> Im leeren Raum eines improvisirten Barometers leuchtet der Phosphor immer, aber nur auf beschränkte Zeit; das Leuchten fängt aber sogleich wieder an, wenn der Apparat erwärmt, oder der Barometer tiefer in's Quecksilber gesenkt wird. Auch dieses zweite Leuchten hört nach einiger Zeit wieder auf und kehrt abermals zurück bei wiederholter Erhöhung der Temperatur oder des Druckes. Diese Erscheinungen folgen in so kurzen Zeiträumen auf einander, dass die Annahme einer Diffusion von Sauerstoff zwischen Quecksilber und Glas nicht zulässig erscheint.

Es war von hohem Interesse, zu wissen, wie weit diese Sauerstoffabsorption des nicht-leuchtenden Phosphors reicht; dazu musste natürlich ein Reagens aufgefunden werden, das den von nicht-leuchtendem Phosphor nicht absorbirten Sauerstoff anzeigt, mit anderen Worten empfindlicher ist als Phosphor. Diesen Dienst leistet der bekannte Niederschlag, welchen gelbes Blutlaugensalz mit einem Ferrosalze giebt. Dieser Niederschlag ist im reinen Zustande vollkommen weiss, wird aber erfahrungsgemäss fast nie oder nur auf einen Augenblick mit dieser Farbe erhalten, was seine Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff beweist, aber auch den Verdacht erweckt, dass die Bläuung von Wasserzersetzung herrühren könnte. Dass letzteres nicht der Fall sei, wird durch folgenden Versuch bewiesen. Man füllt ein Reagenrohr mit einer trocknen Mischung von ungefähr 1 Theil Eisenvitriol und 2 Thln. gelben Blutlaugensalzes, beide in grobem Pulver, zieht aus, füllt mit Wasser und schmilzt zu, so wenig wie möglich Luft im Rohr zurücklassend. Der grösste Theil der Verbindung wird jetzt weiss erhalten und kann auf unbestimmte Zeit so verwahrt werden. Auch von gährenden und faulenden Flüssigkeiten, die kein Schwefelammon entwickeln (am besten von inficirter Hefeabkochung) in zu-

---

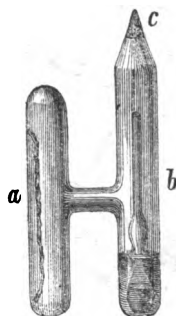
<sup>1)</sup> Dasselbe Resultat folgert sich auch aus einem l. c. erwähnten Versuche Joubert's über das periodische Leuchten des Phosphors in einer mit Wasser abgeschlossenen, nahezu sauerstofffreien Atmosphäre.

geschmolzenen Glasröhrchen, wird das an der Luft eben gebläute Präcipitat wieder weiss, ebenso unter Schwefelwasserstoffwasser.

Fig. 1 stellt den Apparat vor, dessen ich mich anfangs bediente für Versuche mit diesem Präcipitat. Die Innenfläche des Röhrchens a ist mit angeschmolzenem farblosem Phosphor theilweise bedeckt; das Röhrchen b, welches an ersteres angeschmolzen ist, enthält ein Kölbchen mit einigen Tropfen einer der Lösungen, die den Niederschlag erzeugen, die andere ist im Rohr selbst enthalten. Die Eisenslösung muss natürlich ganz frisch sein, und wird noch mit einem Tropfen unterschwefligsaurer Natronlösung versetzt. Das Ganze wird gleich nach dem Einfüllen bei c an einer Luftpumpe befestigt und nach dem Evacuiren abgeschmolzen (damit die abgeschmolzene Stelle nicht nachher Risse bekomme, bedeckt man sie noch warm mit Siegellack). Wenn der Apparat umgekehrt wird, fließen die Lösungen zusammen, und man überzeugt sich sehr leicht davon, dass dieser Niederschlag stets bläulich ist, wengleich dem Phosphor mehrere Tage lang die Gelegenheit geboten war, den Raum von Sauerstoff zu befreien. Die Bläuung ist stärker, wenn diese Zeit kurz ist, aber in Apparaten von 30—40 Cc. Inhalt ist selbst nach vier Wochen noch Sauerstoff nachzuweisen. Der Niederschlag erscheint dann allerdings weiss, bläut sich aber doch nach einiger Zeit. Auf Grund dieser Versuche halte ich den Phosphor für unfähig, dergestaltige Räumlichkeiten sauerstofffrei zu machen, und scheint mir jeder Versuch, wo man behauptet, mit Phosphor die „letzten Spuren“ Sauerstoff aus irgend welchem Apparat fortgeschafft zu haben, in letzterer Hinsicht mindestens verdächtig.

Für die Herstellung sauerstofffreier Räume eignen sich ungleich besser Mischungen von Ferrosalzen mit überschüssiger Natronlauge und noch mehr — wegen ihrer Homogenität — eine Lösung von reducirendem Zucker in

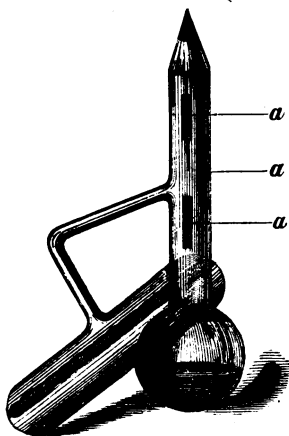
Fig. 1.





Natronlauge, besonders beim Erhitzen. Zu Versuchen mit diesen Materialien wurde der Apparat Fig. 2 gebraucht, wo zugleich die Blutlaugensalzlösung ersetzt wird durch

Fig. 2.



kleine Streifen von Papier, mit dieser Lösung getränkt und wieder getrocknet (a). Diese Streifen werden in verschiedenen Höhen angeklebt und gewähren also die Möglichkeit, mit einer Füllung des Apparates zu verschiedenen Zeiten das Eintreten der Bläuung zu versuchen. Man hat nur dafür zu sorgen, dass die absorbirende Flüssigkeit bei seitwärts um  $90^\circ$  gedrehter Stellung des Apparates nicht in die andere Röhre überläuft. Es gelingt, mit alkalischer Zuckerlösung, die man von Zeit zu Zeit ein wenig erwärmt, in dieser Manier die Bläuung der Papiere nach 24 Stunden aufhören zu machen, vorausgesetzt, dass der Apparat luftleer war. Denn die Erfahrung zeigt, dass die Absorption des Sauerstoffs aus dem luftgefüllten Raum eine ungleich längere Zeit in Anspruch nimmt. Für diese Versuche mit luftgefülltem Raum eignen sich sehr gut Apparate mit eingeschliffenen Glasstöpseln auf beiden Röhren, wodurch dieselben, so oft man will, gebraucht werden können. Für diese Versuche ist es auch unumgänglich nothwendig, die Eisensolution vor Oxydation zu schützen. Man erreicht diesen Zweck am besten dadurch, dass man die Lösung beim Einfüllen mit etwas mehr unterschwefligsaurem Natron versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert.

Mit Hülfe des neuen Reagens überzeugt man sich bald, dass die gewöhnlichen Ansichten über die Herstellung und Erhaltung sauerstofffreier Medien und Räume sehr unvollständig und theilweise unrichtig sind. Es wird natürlich nicht behauptet, dass die Erzeugung des oft erwähnten Niederschlages in vollkommen weissem Zustande

ein Beweis ist, dass das Gas oder die Flüssigkeit, worin derselbe sich gebildet hat, sauerstofffrei seien. Darüber kann überhaupt nicht mit Hülfe von Reagentien geurtheilt werden. Eine Negation lässt sich doch nicht mit That-sachen beweisen. Aber wir sind jetzt im Stande, diejen-igen Gase, Flüssigkeiten und Apparate, welche bisher auf Grund der Darstellungs- und Reinigungsweise als sauerstofffrei oder auf Grund der Anordnung als für Sauerstoff unzugänglich betrachtet wurden, besser zu untersuchen, und wir werden dabei erfahren, dass dieselben manchmal unseren Voraussetzungen nicht entsprechen. Ein paar Bei-spiele werden genügen, dies zu zeigen, und zugleich die verschiedenen Arten, das Reagens zu benutzen, in's Licht stellen.

Es wurden Apparate zusammengesetzt, welche es er-möglichten, ohne Nachfüllen, im ununterbrochenen Strome mehrere Hundert Liter Kohlensäure oder Wasserstoff zu erzeugen. Die Apparate bestanden blos aus Glas, Kaut-schukpropfen und Kautschukröhrchen, letztere aber so, dass die Glasröhren, welche sie zusammenhielten, mit ihren Endflächen unmittelbar an einander stiessen. Das Gas passirte ein Glasrohr, welches an zwei Stellen nach unten etwas ausgeblasen war, und hier die zwei Flüs-sigkeiten enthielt, deren Mischung den weissen Nieder-schlag giebt. Nachdem während 24 Stunden ungefähr 100 Liter durchgegangen waren, liess man, ohne den Strom zu unterbrechen, die Flüssigkeiten zu einander fliessen. Die Mischung war stets bläulich; nur in einem Falle, beim Wasserstoffapparat, wo sich in der Eisenlösung etwas Schwefeleisen gebildet hatte, war das Präcipitat vollkommen weiss. Das war aber nur darum so, weil das hydratische Schwefeleisen in saurer Flüssigkeit die blaue Verbindung reducirt.

Sehr dünnwandige, kolbenartig ausgeblasene Glas-röhrchen wurden mit einer inficirten Hefeabkochung, zu der ein wenig gut ausgewaschenes und in Folge dessen stark gebläutes  $(K_2Fe)Cy_6Fe$  gesetzt war, gefüllt und zu-geschmolzen. Nach einigen Tagen in der Brutwärme ist

### 322 Gunning: Ueber sauerstoffgasfreie Medien.

die Eisenverbindung reducirt und der Inhalt der Röhren weiss geworden. Um eine Flüssigkeit auf die Anwesenheit des freien Sauerstoffs zu prüfen, wird eins dieser Röhren eingebracht und nach einer gewissen Zeit, wenn von der an der Aussenfläche hängenden Luftschicht kein Einfluss mehr befürchtet wird, durch Stoss zerbrochen. Wenn man ein derartiges Röhren in einen Wasser enthaltenden Kolben bringt, das Wasser an der Luftpumpe auskocht, den Kolben nach sorgfältigster Evacuierung zerschmilzt und das Röhren zerbricht, so erkennt man den wahrscheinlich nie fehlenden Sauerstoffgehalt des ausgekochten Wassers.

Bringt man in ein mit  $H_2S$ -Gas auf gewöhnliche Art gefülltes Reagenrohr saure Eisenlösung, mit  $H_2S$  gesättigt, neben ein Kölbchen, das ebenso mit  $H_2S$  gesättigte Blutlaugensalzlösung enthält, und schmilzt man das Rohr zu, so findet man, wenn letzteres nach einigen Stunden umgekehrt wird, den sich bildenden Niederschlag mehr oder weniger blau. Derartige Versuche mit  $SO_2$  liefern dasselbe Resultat. Es geht daraus hervor, dass die Anwesenheit selbst von ziemlich grossen Mengen stark reducirender Stoffe in geschlossenen Räumen die Abwesenheit des freien Sauerstoffs nicht verbürgt.

Zum Schluss komme ich mit einem Worte auf den oben erwähnten Traube'schen Versuch zurück. Es ist wohl nicht anzunehmen, wenigstens im Entferntesten nicht bewiesen, dass die Kohlensäureatmosphäre des Versuchs und das über der Hefe stehende Wasser sauerstofffrei gewesen seien. — Im zugeschmolzenen Versuchsrohr war somit Sauerstoff, und nur das kann fraglich sein, ob derselbe von dem reducirten Indigo oder von den neu gebildeten Hefezellen fixirt worden ist.

Ich habe von dem in diesem Aufsätze angedeuteten Standpunkte aus viele Versuche über die Hauptfrage — das Leben niedriger Organismen ohne freien Sauerstoff — gemacht, und werde mir erlauben, deren Resultate in Kurzem in diesem Journale mitzutheilen.

Juli, 1877.

## Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

### XXVI. Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

In den 10 Abhandlungen: „Thermochemische Untersuchungen XVI—XXV“, welche ich im Laufe der letzten 4 Jahre in diesem Journal publicirt habe, sind meine Untersuchungen über die Affinitätsphänomene der Metalle mitgetheilt. Die ganze Arbeit umfasst 24 Metalle, und die Resultate sind in folgender Reihenfolge mitgetheilt:

- Abh. XVI: Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium (dieses Journal [2] **11**, 233—261).
- „ XVII: Quecksilber (ibid. **11**, 261—284).
- „ XVIII: Mangan, Zink, Eisen und Cadmium (ibid. **11**, 402—431).
- „ XIX: Blei und Thallium (ibid. **12**, 85—124).
- „ XX: Kupfer und Silber (ibid. **12**, 271—294).
- „ XXI: Gold (ibid. **13**, 348—369).
- „ XXII: Nickel und Kobalt (ibid. **14**, 413—428).
- „ XXIII: Zinn (ibid. **14**, 429—442).
- „ XXIV: Platin und Palladium (ibid. **15**, 435—473).
- „ XXV: Magnesium, Calcium, Strontium und Barium (ibid. **16**, 97—124).

Es schliessen sich hieran meine Untersuchungen über Phosphor und Arsen, Abh. XV, in diesem Journal **11**, 154 und 185, und einige Untersuchungen über Antimon und Wismuth, die später mitgetheilt werden. Hiermit werde ich vorläufig die systematischen Untersuchungen über die Metalle abschliessen, und das gesammelte Material einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen und es in einer mehr übersichtlichen Form zusammenstellen.

In der vorliegenden Abhandlung werde ich nun die Lösungswärme der Haloidverbindungen zusammenstellen

324 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

und ihre Abhängigkeit von der Natur der Verbindungen näher untersuchen. Eine grosse Anzahl der hierher gehörenden Versuche habe ich schon in den besprochenen Abhandlungen mitgetheilt; ich werde deshalb hier nur noch diejenigen Versuche einreihen, die ich theils früher, theils im Laufe der letzten Jahre zur Bestimmung der Lösungswärme anderer Haloidverbindungen, als die von mir schon beschriebenen, angestellt habe.

1. Experimentelle Untersuchungen.

In der folgenden Tafel habe ich das Detail der Versuche zusammengestellt; es bezeichnen:

- m die angenommene Molekularformel des fraglichen Körpers;
- s das gelöste Gewicht des Körpers, in Grammen ausgedrückt; es ist gewöhnlich ein einfacher Bruchtheil des Molekulargewichts;
- a die Wassermenge der entstandenen Lösung;
- p den Wasserwerth des Calorimeters, gewöhnlich, je nach der Wassermenge und des benutzten Calorimeters, um 6 bis 9 Gramme grösser als das Gewicht des Wassers;
- t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> die Temperaturen vor und nach der Lösung, welche gewöhnlich um 18° C. herumliegen, und
- r das Resultat auf das Molekül m nach der Formel

$$r = \frac{m}{s} (a + p) (t_2 - t_1)$$

berechnet.

Bezüglich der Analyse der wasserhaltigen Salze siehe unten.

| No. | m    | s     | a+p   | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r       |
|-----|------|-------|-------|----------------|----------------|---------|
| 983 | K Br | 29,78 | 909,7 | 19,600         | 18,202         | — 5087* |
| 984 |      |       |       | 19,522         | 18,130         | — 5065  |
| 985 | K J  | 41,50 | 909,7 | 19,026         | 17,825         | — 5108  |
| 986 |      |       |       | 19,005         | 17,600         | — 5112  |

## Lösungswärme d. Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen. 325

| No.  | m                                      | s     | a+p   | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r       |
|------|--|-------|-------|----------------|----------------|---------|
| 987  | NaCl                                   | 29,25 | 909,7 | 16,735         | 16,090         | - 1173° |
| 988  |  |       |       | 16,770         | 16,120         | - 1182  |
| 989  | NaBr                                   | 25,75 | 909,7 | 16,600         | 16,545         | - 200   |
| 990  |  |       |       | 19,650         | 19,600         | - 182   |
| 991  | NaJ                                    | 37,50 | 909,7 | 20,130         | 20,465         | + 1219  |
| 992  |  |       |       | 20,126         | 20,462         | + 1223  |
| 993  | NaBr · 2 H <sub>2</sub> O              | 15,78 | 606   | 18,620         | 17,755         | - 4717  |
| 994  |  |       |       | 18,545         | 17,682         | - 4706  |
| 995  | NaJ · 2 H <sub>2</sub> O               | 20,67 | 606   | 18,685         | 17,950         | - 4009  |
| 996  |  |       |       | 19,770         | 19,040         | - 3982  |
| 997  | BaJ <sub>2</sub> · 7 H <sub>2</sub> O  | 34,06 | 606   | 19,125         | 18,380         | - 6894  |
| 998  |  | 35,70 | 606   | 19,635         | 18,865         | - 6796  |
| 999  | CaBr <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O | 24,71 | 606   | 20,450         | 20,300         | - 1133  |
| 1000 |  | 18,57 | 603   | 20,555         | 20,450         | - 1052  |
| 1001 | MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O | 16,92 | 606   | 19,960         | 20,360         | + 2909  |
| 1002 |  |       |       | 19,310         | 19,720         | + 2982  |
| 1003 | ZnBr <sub>2</sub>                      | 18,77 | 606   | 19,355         | 21,420         | + 15016 |
| 1004 |  |       |       | 19,362         | 21,430         | + 15088 |
| 1005 | ZnJ <sub>2</sub>                       | 26,60 | 606   | 19,200         | 20,750         | + 11272 |
| 1006 |  |       |       | 19,140         | 20,700         | + 11344 |
| 1007 | CdBr <sub>2</sub>                      | 22,67 | 606   | 17,470         | 17,530         | + 486   |
| 1008 |  |       |       | 18,620         | 18,680         | + 486   |
| 1009 | CdJ <sub>2</sub>                       | 30,50 | 606   | 19,515         | 19,385         | - 945   |
| 1010 |  |       |       | 19,190         | 19,055         | - 981   |
| 1011 | CdCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O | 18,25 | 606   | 18,935         | 19,045         | + 800   |
| 1012 |  |       |       | 18,700         | 18,600         | + 727   |
| 1013 | CdBr <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O | 19,11 | 606   | 18,242         | 17,570         | - 7330  |
| 1014 |  |       |       | 18,330         | 17,665         | - 7254  |
| 1015 | MnCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O | 16,52 | 606   | 18,955         | 19,170         | + 1562  |
| 1016 |  |       |       | 19,685         | 19,895         | + 1527  |
| 1017 | FeCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O | 16,58 | 606   | 19,300         | 19,675         | + 2728  |
| 1018 |  |       |       | 19,260         | 19,640         | + 2764  |
| 1019 | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O | 19,83 | 606   | 18,715         | 18,325         | - 2836  |
| 1020 |  |       |       | 19,600         | 19,205         | - 2872  |
| 1021 | NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O | 19,83 | 606   | 18,440         | 18,285         | - 1127  |
| 1022 |  |       |       | 18,875         | 18,710         | - 1200  |
| 1023 | CuBr <sub>2</sub>                      | 18,62 | 606   | 18,982         | 20,120         | + 8275  |
| 1024 |  |       |       | 18,245         | 19,375         | + 8217  |

326 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

| No.  | m   | s     | a+p   | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r                   |
|------|---|-------|-------|----------------|----------------|---------------------|
| 1025 | CuCl <sup>2</sup> . 2H <sup>2</sup> O               | 14,20 | 606   | 18,275         | 18,850         | + 4182 <sup>a</sup> |
| 1026 |   |       |       | 18,272         | 18,855         | + 4240              |
| 1027 |   | 18,93 | 812   | 18,745         | 19,320         | + 4201              |
| 1028 | HgCl <sup>4</sup> K <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O | 18,25 | 456   | 19,045         | 17,550         | - 16361             |
| 1029 |   |       |       | 19,555         | 18,055         | - 16416             |
| 1030 | HgJ <sup>4</sup> K <sup>2</sup>                     | 39,30 | 727   | 18,455         | 17,780         | - 9814              |
| 1031 |   | 26,20 | 727   | 18,780         | 18,320         | - 10030             |
| 1032 | PCl <sup>3</sup>                                    | 6,096 | 909,7 | 16,645         | 19,815         | + 65030             |
| 1033 |   | 7,714 | 909,7 | 16,555         | 20,579         | + 65250             |
| 1034 | PCl <sup>5</sup>                                    | 4,19  | 707   | 18,990         | 22,495         | + 123370            |
| 1035 |   | 4,32  | 707   | 18,990         | 22,610         | + 123510            |
| 1036 | AsCl <sup>3</sup>                                   | 8,770 | 808   | 17,745         | 18,800         | + 17640             |
| 1037 |   | 9,205 | 808   | 17,705         | 18,805         | + 17526             |
| 1038 | SbCl <sup>3</sup>                                   | 13,40 | 908   | 16,570         | 17,095         | + 8130              |
| 1039 |   | 17,81 | 908   | 17,440         | 18,145         | + 8213              |
| 1040 | SbCl <sup>5</sup>                                   | 13,46 | 908   | 17,005         | 18,755         | + 35360             |
| 1041 |   | 13,07 | 908   | 17,762         | 19,465         | + 35430             |
| 1042 |   | 13,64 | 908   | 17,260         | 19,040         | + 35540             |
| 1043 | AuCl <sup>3</sup> . 2H <sup>2</sup> O               | 18,86 | 606   | 18,125         | 17,970         | - 1690              |
| 1044 | AuCl <sup>4</sup> H. 4H <sup>2</sup> O              | 25,26 | 606   | 19,372         | 18,780         | - 5844              |
| 1045 |   | 39,48 | 606   | 18,533         | 17,615         | - 5830              |
| 1046 | SnCl <sup>4</sup> K <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O | 14,84 | 456   | 19,825         | 18,600         | - 13406             |
| 1047 |   |       |       | 19,412         | 18,185         | - 13426             |
| 1048 | TiCl <sup>4</sup>                                   | 4,795 | 909,7 | 15,430         | 17,020         | + 57900             |
| 1049 |   | 6,020 | 909,7 | 15,465         | 17,460         | + 57830             |
| 1050 | SiCl <sup>4</sup>                                   | 2,820 | 909,7 | 16,645         | 17,907         | + 69290             |
| 1051 |   | 3,685 | 909,7 | 16,580         | 18,228         | + 69230             |
| 1052 | NH <sup>4</sup> Cl                                  | 13,38 | 909,7 | 17,945         | 16,873         | - 3900              |
| 1053 |   |       |       | 17,863         | 16,800         | - 3864              |
| 1054 | NH <sup>4</sup> Br                                  | 21,78 | 808   | 18,295         | 17,078         | - 4425              |
| 1055 |   |       |       | 13,317         | 17,100         | - 4425              |
| 1056 |   | 24,50 | 910   | 20,635         | 19,445         | - 4332              |
| 1057 |   |       |       | 20,020         | 18,825         | - 4348              |
| 1058 | NH <sup>4</sup> J                                   | 36,22 | 910   | 18,285         | 17,300         | - 3585              |
| 1059 |   |       |       | 18,095         | 17,115         | - 3567              |
| 1060 |   |       |       | 20,133         | 19,165         | - 3528              |
| 1061 |   |       |       | 20,015         | 19,048         | - 3520              |

| No.  | m   | s     | a+p | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | r       |
|------|---|-------|-----|----------------|----------------|---------|
| 1062 | NOH <sup>3</sup> . HCl  | 8,69  | 455 | 18,265         | 17,270         | — 3622° |
| 1063 |   |       |     | 19,325         | 18,315         | — 3680  |
| 1064 |   |       |     | 18,400         | 17,400         | — 3640  |
| 1065 | PtN <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O | 29,60 | 598 | 18,820         | 17,600         | — 8756  |
| 1066 | S. C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> . J                               | 30,75 | 607 | 17,680         | 16,495         | — 5754  |

## 2. Tabellarische Zusammenstellung der für die Lösungswärme der Haloidverbindungen gefundenen Werthe.

In der folgenden Tafel habe ich nun sämmtliche von mir für die Lösungswärme der Haloidverbindungen erreichten Zahlenwerthe systematisch zusammengestellt und nach den in den Verbindungen enthaltenen Metallen oder Radikalen geordnet. Es enthält die Tafel das angenommene Molekül der Verbindung, für dessen Gewicht die Lösungswärme berechnet ist, so wie auch die Wassermenge der entstandenen Lösung in Molekülen ausgedrückt. Da es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Wassergehalt mehrerer wasserhaltigen Verbindungen genau auf die durch die Formeln angegebene Anzahl Moleküle zu bringen, indem sie theils beim Trocknen verwittern, theils stark zerfliesslich sind, so habe ich für die Mehrzahl derselben die durch die Analyse gefundene Anzahl Wassermoleküle beigefügt. Ferner enthält die Tafel die Nummer der entsprechenden Versuche und diejenige der Abhandlung, in welcher sie zu finden sind. Die Abhandlungen XVI—XXV sind in diesem Journal an der oben angegebenen Stelle zu finden; die Abhandlung IV, aus welcher einige Werthe entlehnt sind, befindet sich in Pogg. Ann. 139, 193, die Abhandlung XI in denselben Annalen 148, 177. Das Aufsuchen der Originalangaben wird demnach leicht stattfinden können.



### 328 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

| Radikal.  | Formel.                                | Wassermolek.<br>der Lösung. | Lösungs-<br>wärme bei<br>18° C. | Wassermolek.<br>n. d. Analyse. | Ort u. Nummer<br>der Versuche. |
|-----------|--|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Kalium    | KCl                                    | 200                         | — 4440 <sup>c</sup>             |                                | IV No. 133 ff.                 |
|           | KBr                                    | 200                         | — 5080                          |                                | XXVI „ 983 „                   |
|           | KJ                                     | 200                         | — 5110                          |                                | „ „ 985 „                      |
| Natrium   | NaCl                                   | 100                         | — 1180                          |                                | „ „ 987 „                      |
|           | NaBr                                   | 200                         | — 190                           |                                | „ „ 989 „                      |
|           | NaJ                                    | 200                         | + 1220                          |                                | „ „ 991 „                      |
|           | NaBr · 2 H <sub>2</sub> O              | 300                         | — 4710                          |                                | „ „ 993 „                      |
|           | NaJ · 2 H <sub>2</sub> O               | 300                         | — 4010                          |                                | „ „ 995 „                      |
| Lithium   | LiCl                                   | 230                         | + 8440                          |                                | XVI „ 644 „                    |
| Barium    | BaCl <sup>2</sup>                      | 400                         | + 2070                          |                                | XXV „ 959 „                    |
|           | BaBr <sup>2</sup>                      | 400                         | + 4980                          |                                | „ „ 961 „                      |
|           | BaCl <sup>2</sup> · 2 H <sub>2</sub> O | 400                         | — 4930                          | 1,98                           | „ „ 963 „                      |
|           | BaBr <sup>2</sup> · 2 H <sub>2</sub> O | 400                         | — 4130                          | 2,00                           | „ „ 965 „                      |
|           | BaJ <sup>2</sup> · 7 H <sub>2</sub> O  | 500                         | — 6850                          | 7,17                           | XXVI „ 997 „                   |
| Strontium | SrCl <sup>2</sup>                      | 400                         | + 11140                         |                                | XXV „ 952 „                    |
|           | SrBr <sup>2</sup>                      | 400                         | + 16110                         |                                | „ „ 954 „                      |
|           | SrCl <sup>2</sup> · 6 H <sub>2</sub> O | 400                         | — 7500                          | 6,00                           | „ „ 955 „                      |
|           | SrBr <sup>2</sup> · 6 H <sub>2</sub> O | 400                         | — 7200                          | 6,18                           | „ „ 957 „                      |
| Calcium   | CaCl <sup>2</sup>                      | 300                         | + 17410                         |                                | „ „ 942 „                      |
|           | CaBr <sup>2</sup>                      | 400                         | + 24510                         |                                | „ „ 944 „                      |
|           | CaJ <sup>2</sup>                       | 400                         | + 27690                         |                                | „ „ 946 „                      |
|           | CaCl <sup>2</sup> · 6 H <sub>2</sub> O | 400                         | — 4340                          | 6,07                           | „ „ 948 „                      |
|           | CaBr <sup>2</sup> · 6 H <sub>2</sub> O | 400                         | — 1090                          | 6,07                           | XXVI „ 999 „                   |
| Magnesium | MgCl <sup>2</sup>                      | 800                         | + 35920                         |                                | XVI „ 663 „                    |
|           | MgCl <sup>2</sup> · 6 H <sub>2</sub> O | 400                         | + 2950                          | 6,11                           | XXVI „ 1001 „                  |
| Aluminium | Al <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>        | 2500                        | + 153690                        |                                | XVI „ 670 „                    |
| Zink      | ZnCl <sup>2</sup>                      | 300                         | + 15630                         |                                | XVIII „ 712 „                  |
|           | ZnBr <sup>2</sup>                      | 400                         | + 15030                         |                                | XXVI „ 1003 „                  |
|           | ZnJ <sup>2</sup>                       | 400                         | + 11310                         |                                | „ „ 1005 „                     |
| Cadmium   | CdCl <sup>2</sup>                      | 400                         | + 3010                          |                                | XVIII „ 716 „                  |
|           | CdBr <sup>2</sup>                      | 400                         | + 440                           |                                | XXVI „ 1007 „                  |
|           | CdJ <sup>2</sup>                       | 400                         | — 960                           |                                | „ „ 1009 „                     |
|           | CdCl <sup>2</sup> · 2 H <sub>2</sub> O | 400                         | + 760                           | 2,10                           | „ „ 1011 „                     |
|           | CdBr <sup>2</sup> · 4 H <sub>2</sub> O | 600                         | — 7290                          | 4,06                           | „ „ 1013 „                     |
| Mangan    | MnCl <sup>2</sup>                      | 350                         | + 16010                         |                                | XVIII „ 706 „                  |
|           | MnCl <sup>2</sup> · 4 H <sub>2</sub> O | 400                         | + 1540                          | 3,88                           | XXVI „ 1015 „                  |

Lösungswärme d. Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen. 329

| Radikal.    | Formel.   | Wassermolek. der Lösung. | Lösungswärme bei 18° C. | Wassermolek. n. d. Analyse. | Ort u. Nummer der Versuche. |
|-------------|---|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Eisen       | FeCl <sup>2</sup>                                   | 350                      | + 17900 <sup>c</sup>    |                             | XVIII No. 720 ff.           |
|             | FeCl <sup>2</sup> . 4 H <sup>2</sup> O              | 400                      | + 2750                  |                             | XXVI „ 1017 „               |
|             | Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>                     | 2000                     | + 63860                 |                             | XVIII „ 722 „               |
| Kobalt      | CoCl <sup>2</sup>                                   | 400                      | + 18340                 |                             | XXII „ 863 „                |
|             | CoCl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O              | 400                      | — 2850                  | 5,80                        | XXVI „ 1019 „               |
| Nickel      | NiCl <sup>2</sup>                                   | 400                      | + 19170                 |                             | XXII „ 861 „                |
|             | NiCl <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O              | 400                      | — 1160                  | 6,02                        | XXVI „ 1021 „               |
| Kupfer      | CuCl <sup>2</sup>                                   | 600                      | + 11080                 |                             | XX „ 793 „                  |
|             | CuBr <sup>2</sup>                                   | 400                      | + 8250                  |                             | XXVI „ 1023 „               |
|             | CuCl <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O              | 400                      | + 4210                  | 1,99                        | „ „ 1025 „                  |
| Blei        | PbCl <sup>2</sup>                                   | 1800                     | — 6800                  |                             | XIX „ 727 „                 |
|             | PbBr <sup>2</sup>                                   | 2500                     | — 10040                 |                             | „ „ 732 „                   |
| Thallium    | Tl <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>                     | 9000                     | — 20200                 |                             | „ „ 767 „                   |
| Quecksilber | HgCl <sup>2</sup>                                   | 300                      | — 3300                  |                             | XVII „ 692 „                |
|             | HgCl <sup>4</sup> K <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O | 600                      | — 16390                 |                             | XXVI „ 1028 „               |
|             | HgBr <sup>4</sup> K <sup>2</sup>                    | 660                      | — 9750                  |                             | XVII „ 701 „                |
|             | HgJ <sup>4</sup> K <sup>2</sup>                     | 800                      | — 9810                  |                             | XXVI „ 1030 „               |
| Phosphor    | PCl <sup>3</sup>                                    | 1600                     | + 65140                 |                             | „ „ 1032 „                  |
|             | PCl <sup>5</sup>                                    | 1900                     | + 123440                |                             | „ „ 1034 „                  |
| Arsen       | AsCl <sup>3</sup>                                   | 450                      | + 17580                 |                             | „ „ 1036 „                  |
| Antimon     | SbCl <sup>3</sup>                                   | 750                      | + 8170                  |                             | „ „ 1038 „                  |
|             | SbCl <sup>5</sup>                                   | 1100                     | + 35440                 |                             | „ „ 1040 „                  |
| Gold        | AuCl <sup>3</sup>                                   | 900                      | + 4450                  |                             | XXI „ 847 „                 |
|             | AuBr <sup>3</sup>                                   | 2000                     | — 3760                  |                             | „ „ 848 „                   |
|             | AuCl <sup>3</sup> . 2 H <sup>2</sup> O              | 600                      | — 1690                  | 2,10                        | XXVI „ 1043 „               |
|             | AuCl <sup>4</sup> H . 4 H <sup>2</sup> O            | 400                      | — 5830                  | 4,10                        | „ „ 1044 „                  |
|             | AuBr <sup>4</sup> H . 5 H <sup>2</sup> O            | 1000                     | — 11400                 | 5,28                        | XXI „ 850 „                 |
| Zinn        | SnCl <sup>2</sup>                                   | 300                      | + 350                   |                             | XXIII „ 877 „               |
|             | SnCl <sup>4</sup>                                   | 300                      | + 29920                 |                             | IV „ 135 „                  |
|             | SnCl <sup>2</sup> . 2 H <sup>2</sup> O              | 200                      | — 5370                  |                             | XXIII „ 879 „               |
|             | SnCl <sup>4</sup> K <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O | 600                      | — 13420                 |                             | XXVI „ 1046 „               |
|             | SnCl <sup>6</sup> K <sup>2</sup>                    | 800                      | — 3380                  |                             | IV „ 134 „                  |
| Titan       | TiCl <sup>4</sup>                                   | 1600                     | + 57870                 |                             | „ „ 137 „                   |
| Silicium    | SiCl <sup>4</sup>                                   | 3000                     | + 69260                 |                             | „ „ 124 „                   |
| Palladium   | PdCl <sup>4</sup> K <sup>2</sup>                    | 800                      | — 13630                 |                             | XXIV „ 927 „                |
|             | PdCl <sup>6</sup> K <sup>2</sup>                    | —                        | — 15000                 |                             | „ S. 461 „                  |

330 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

| Radikal.       | Formel.   | Wassermolek.<br>der Lösung. | Lösungs-<br>wärme bei<br>18° C. | Wassermolek.<br>u. d. Analyse. | Ort u. Nummer<br>der Versuche. |
|----------------|---|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Platin         | PtCl <sup>4</sup> K <sup>2</sup>                                    | 600                         | — 12220°                        |                                | XXIV No. 900 ff.               |
|                | PtCl <sup>4</sup> Am <sup>2</sup>                                   | 660                         | — 8480                          |                                | „ „ 904 „                      |
|                | PtBr <sup>4</sup> K <sup>2</sup>                                    | 800                         | — 10630                         |                                | „ „ 910 „                      |
|                | PtCl <sup>6</sup> K <sup>2</sup>                                    | —                           | — 13760                         |                                | „ „ 898 „                      |
|                | PtBr <sup>6</sup> K <sup>2</sup>                                    | 2000                        | — 12260                         |                                | „ „ 908 „                      |
|                | PtCl <sup>6</sup> Na <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O              | 900                         | — 10630                         | 5,98                           | „ „ 894 „                      |
|                | PtBr <sup>6</sup> Na <sup>2</sup> . 6 H <sup>2</sup> O              | 800                         | — 8550                          | 6,05                           | „ „ 905 „                      |
|                | PtCl <sup>6</sup> Na <sup>2</sup>                                   | 800                         | + 8540                          |                                | „ „ 896 „                      |
| Wasserstoff    | PtBr <sup>6</sup> Na <sup>2</sup>                                   | 600                         | + 9990                          |                                | „ „ 907 „                      |
|                | HCl   | 300                         | + 17310                         |                                | XI „ 487 „                     |
|                | HBr   | 400                         | + 19940                         |                                | „ „ 499 „                      |
| Ammon          | HJ  | 500                         | + 19210                         |                                | „ „ 502 „                      |
|                | NH <sup>4</sup> Cl  | 200                         | — 3880                          |                                | XXVI „ 1052 „                  |
|                | NH <sup>4</sup> Br  | 200                         | — 4380                          |                                | „ „ 1054 „                     |
| Hydroxylamin   | NH <sup>4</sup> J   | 200                         | — 3550                          |                                | „ „ 1058 „                     |
|                | NOH <sup>4</sup> Cl   | 200                         | — 3650                          |                                | „ „ 1062 „                     |
| Platodiamin    | PtN <sup>4</sup> H <sup>12</sup> Cl <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O | 400                         | — 8760                          |                                | „ „ 1065 „                     |
| Triäthylsulfid | S. C <sup>6</sup> H <sup>15</sup> . J                               | 267                         | — 5750                          |                                | „ „ 1066 „                     |

Alle hier besprochenen Körper, ausgenommen SiCl<sup>4</sup>, SbCl<sup>3</sup> und SbCl<sup>5</sup>, lösen sich vollständig in Wasser. Bei der Reaction des Wassers auf Siliciumchlorid findet eine theilweise Ausscheidung von Kieselsäure statt; da aber die Lösungswärme der Kieselsäure Null oder jedenfalls sehr gering ist (Abh. IV, Pogg. Ann. 139, 197), so ist dieser Umstand ohne Einfluss auf das Resultat. Bei den Antimonverbindungen ist die Zersetzung partiell, indem sich ein Oxychlorid niederschlägt; die Wärmetönung ist demnach nur als ein directes Resultat der factischen Reaction zu betrachten.

3. Theoretische Betrachtungen über die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

In der eben mitgetheilten Tafel habe ich die Lösungswärme der von mir untersuchten 90 Haloidverbindungen

zusammengestellt. Beim ersten Anblick dieser Zahlen scheint keine Regelmässigkeit sich herauszustellen; denn sowohl die wasserfreien, als die wasserhaltigen Verbindungen lösen sich theils mit Wärmeabsorption, theils mit Wärmeentwicklung in Wasser, und auch die Zahlen selbst scheinen keine einfache Verhältnisse darzubieten.

In der That ist auch das Phänomen der Lösung ein sehr verschiedener und oft sehr complicirter Process, indem die Verbindungen durch die Lösung eine grössere oder geringere Zersetzung erleiden. Besonders ist dieses der Fall mit vielen wasserfreien Haloidverbindungen, die sich dann auch nicht wieder aus der wässrigen Lösung absondern lassen, sondern bei der Verdampfung derselben entweder als wasserhaltige Haloidverbindungen resultiren, oder durch vollständige Zersetzung als Oxyde oder Oxydhydrate.

Es ist zweifellos, dass die wässrige Lösung in dem letzten Falle nicht die Haloidverbindung enthält, sondern entweder eine Mischung der durch die Zersetzung entstandenen Haloidwasserstoffsäure und des Oxydhydrats, wie die Lösung des Phosphorchlorids, oder ein Salz der beiden Zersetzungsprodukte, wie die Lösung des Aluminiumchlorids.

Zweifelhaft ist es aber, ob eine solche Zersetzung stattfindet, wenn Haloidverbindungen, die keine krystallisirte Wasserverbindungen bilden, in Wasser gelöst werden, d. h. ob eine wässrige Lösung von Chlorkalium, Chlorblei, Chlorquecksilber, Chlorthallium u. s. w. die Haloidverbindung unzersetzt oder als chlorwasserstoffsaures Salz enthält.

Bezüglich der wasserhaltigen Haloidverbindungen verhält es sich in ähnlicher Art, während es wohl zweifellos ist, dass das krystallisirte wasserhaltige Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Magnesiumchlorid u. s. w. als chlorwasserstoffsaure Salze zu betrachten sind, möchte es wohl zweifelhaft sein, ob dasselbe mit dem wasserhaltigen Chlornatrium der Fall sei, welches sehr leicht zu Anhydrid zersetzt wird.

Das verschiedene Verhalten der Haloidverbindung gegen Wasser muss auf die Lösungswärme derselben einen bedeutenden Einfluss üben, und es ist demnach nothwendig, genau die ungleiche Affinität der Haloidverbindungen zum Wasser in's Auge zu fassen, wenn man allgemeine Sätze bezüglich der Lösungswärme derselben aufsuchen will.

#### A. Die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen.

Eine nähere Betrachtung der vorliegenden Daten führt zu folgenden Sätzen, bezüglich der Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen:

- a) Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden vollständig zersetzt).
- b) Diejenigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche keine krystallisirte Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht vollständig zersetzt werden), lösen sich mit Wärmeabsorption in Wasser.

Die Formulirung der beiden Sätze ist nicht ganz dieselbe; denn im ersten Satze folgt aus der Wärmeentwicklung beim Auflösen der Verbindung in Wasser die Affinität derselben zum Wasser, während in dem letzten Satze die Wärmeabsorption durch den Mangel an Affinität zum Wasser bedingt ist. Wäre der erste Satz in der Art aufgestellt: Haloidverbindungen, die mit Wasser Verbindungen bilden können, lösen sich mit Wärmeentwicklung, dann würde er ein genaues Gegenbild des zweiten Satzes sein, aber zugleich nicht ganz mit der Erfahrung übereinstimmen; denn Chlornatrium verbindet sich mit Wasser, löst sich aber mit schwacher Wärmeabsorption. Ich habe deshalb die oben benutzte Formulirung gewählt. Betrachten wir jetzt die beiden Gruppen von Haloidverbindungen etwas näher.

a. Die erste Gruppe der wasserfreien Haloidverbindungen umfasst demnach diejenigen, für welche die Lösungswärme positiv ist; es gehören hierher die Verbindungen von Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Sn, welche alle mit Wasser krystallisirte Verbindungen bilden. Beim Cadmium ist die Lösungswärme der Chlor- und der Bromverbindung positiv, und beide Körper bilden auch, mit dem ersten Satze übereinstimmend, mit Wasser krystallisirte Verbindungen. Das Jodcadmium gehört aber in die zweite Gruppe der Haloidverbindungen; denn es verbindet sich nicht mit Wasser, und seine Lösungswärme ist deshalb auch negativ. Das Gold zeigt ein ähnliches Verhalten; die Lösungswärme des wasserfreien Goldchlorids,  $\text{AuCl}_3$ , ist positiv und das Chlorid bildet mit Wasser die Verbindung  $\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. meine Abhandlung in diesem Journal XIII, 340); die Lösungswärme des Goldbromids,  $\text{AuBr}_3$ , ist dagegen negativ und das Bromid bildet keine Wasserverbindung; es gehört demnach in die zweite Gruppe. Beim Natrium ist die Lösungswärme überhaupt nur gering; sie ist positiv für wasserfreies Jodnatrium, welches bekanntlich leicht mit Wasser krystallisirt; dagegen ist die Lösungswärme für Brom- und Chlornatrium schwach negativ, bezugsweise  $-190$  und  $-1180^\circ$ ; diese beiden Haloidverbindungen gehören demnach nicht in die erste Gruppe, und da sie krystallisirte Wasserverbindungen bilden, gehören sie auch nicht in die zweite Gruppe; sie stehen isolirt, besitzen aber auch eine sehr schwache Affinität zum Wasser.

Die positive Lösungswärme ist demnach ein Kennzeichen einer kräftigen Reaction zwischen der Haloidverbindung und dem Wasser, wodurch denn in der Regel erst eine bestimmte Wasserverbindung entsteht, die als Salz der entsprechenden Wasserstoffsäure zu betrachten ist. Bisweilen geht aber die Reaction weiter, nämlich wenn die durch die Zersetzung entstehenden Körper keine Affinität zu einander besitzen; dann kann eine völlige Zersetzung eintreten und es entsteht kein Hydrat des Haloidsalzes, sondern ein Oxydhydrat des elektropositiven Bestandtheils

### 334 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

und freie Wasserstoffsäure, z. B. bei den Haloidverbindungen des Phosphors, Arsens, Silicium u. s. w.

Die Lösungswärme der gasförmigen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ist positiv, aber bei weitem grösser, als der Condensation des Gases entsprechend. Es folgt demnach, dass die condensirten Gase sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen würden. Da nun alle übrigen Haloidverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, entweder mit Wasser bestimmte Verbindungen bilden oder durch dasselbe ganz zersetzt werden, darf man wohl schliessen, dass dasselbe mit der Wasserstoffsäure der Fall ist, und dass Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Wasser chemische Verbindungen bilden. In einer Abhandlung: „Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsäuren Salze“ (Pogg. Ann., Jubelband, 135) habe ich näher entwickelt, dass die Eigenschaften sowohl der Chlorwasserstoffsäure, als diejenigen der wasserhaltigen Chlorverbindungen darauf hindeuten, dass die letzteren als Salze einer Säure,  $H.HCl.OH$ , aufzufassen sind; die Existenz einer solchen Säure und ähnlicher Verbindungen der beiden anderen Wasserstoffsäuren wird durch die positive Lösungswärme der Anhydride derselben bestätigt.

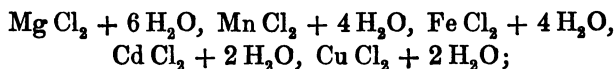
b. Die zweite Gruppe der wasserfreien Haloidverbindungen umfasst diejenigen, welche keine Verbindung mit Wasser bilden (auch nicht vollständig zersetzt werden) und deshalb sich mit Wärmeabsorption in Wasser lösen. Zu dieser Gruppe gehören die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Kaliums, des Bleis, des Thalliums, des Quecksilbers und des Silbers, das Cadmiumjodid und das Goldbromid ( $AuBr_3$ ); ferner die Kaliumhaloid-Doppelsalze von Platin, Palladium und Quecksilber. Einige dieser Verbindungen, wie diejenigen des Silbers, sind so schwer löslich in Wasser, dass eine directe Messung ihrer Lösungswärme nicht möglich ist; bei allen ist aber die Lösungswärme negativ und meistens sehr stark negativ. Sie beträgt z. B. für  $Tl_2Cl_2$  — 20200°, für die

Kaliumhaloid-Doppelsalze des Platins, Palladiums und Quecksilbers — 10000 bis — 15000°.

Beobachtungswerth ist die stark negative Lösungswärme der Kaliumverbindungen, die sich in dieser Beziehung ganz von den Natriumverbindungen trennen. Ich habe schon oben die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der beiden Metalle besprochen, werde hier nur darauf aufmerksam machen, dass derselbe Unterschied sich für die Chloroplatinate dieser Metalle herausstellt; denn während für  $K_2PtCl_6$  die Lösungswärme — 13760° beträgt, wird sie für  $Na_2PtCl_6$  stark positiv, nämlich + 8540°: das letzte Salz gehört demnach in die erste Gruppe der wasserfreien Haloidverbindungen, die sich mit Wasser verbinden. Auch eine Mehrzahl der Amphidsalze oder sauerstoffhaltigen Salze des Kaliums sind nur als wasserfreie Körper bekannt und besitzen dann eine sehr hohe negative Lösungswärme; selbst Säuren, die sonst nur oder fast ausschliesslich wasserhaltige Salze bilden, geben mit Kali wasserfreie Verbindungen, wie z. B. die Chlor- und die Bromsäure, die Unterschwefelsäure, die Trithion- und die Tetrathion-säure, die Salpetersäure, die Schwefelsäure, die Dichrom-säure, die Ueberjodsäure und Ueberchlorsäure u. s. w. Die Kalisalze dieser Säuren sind alle wasserfrei und besitzen eine stark negative Lösungswärme.

#### B. Die Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen.

Von den in der oben stehenden Tafel enthaltenen 90 Haloidverbindungen sind 26 wasserhaltige Körper. Die Lösungswärme dieser wasserhaltigen Haloidverbindungen ist durchgehends negativ; nur für 5 derselben findet man eine positive Lösungswärme, nämlich für



am kleinsten ist sie für das Cadmiumchlorid, nämlich 760°, am grössten für Kupferchlorid, nämlich 4210°. Die Ur-



sache der positiven Lösungswärme dieser wasserhaltigen Haloidverbindungen ist nun wahrscheinlich diejenige, dass diese Körper nicht mit Wasser gesättigt sind. Wir fanden nämlich oben, dass diejenigen wasserfreien Haloidverbindungen, die eine positive Lösungswärme besitzen, sich mit Wasser verbinden können; wäre dieser Satz auch für wasserhaltige Verbindungen giltig, so müssten demnach die genannten fünf wasserhaltigen Haloidverbindungen eine grössere Anzahl Wassermoleküle binden können. Eine Stütze für diese Annahme findet man darin, dass alle fünf Metalle der Magnesiumgruppe angehören, und da der normale Wassergehalt der Chlorverbindungen der Magnesiummetalle, so wie auch der Chloroplatinate derselben, 6 Mol. Wasser ist, scheint es sehr wahrscheinlich, dass auch Mangan, Eisen, Cadmium und Kupfer unter günstigen Umständen Chlorverbindungen mit 6 Mol. Wasser bilden können, und für solche Verbindungen würde sich dann eine negative Lösungswärme herausstellen. Ein ähnliches Phänomen beobachtet man bei den Sulfaten derselben Metalle; denn während der normale Wassergehalt 7 Moleküle beträgt, findet man auch Salze mit 6, 5 und 4 Mol. Wasser. Die positive Lösungswärme des  $\text{Mg Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  lässt sich wahrscheinlich in ähnlicher Art erklären durch die Annahme, dass das Chlormagnesium nicht sein Maximum an Wassergehalt enthält. Erstens findet man in der Reihe der Chlorometalle der Magnesiumreihe Verbindungen mit 8 Mol. Wasser ( $\text{Co Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ ); ferner existiren 2 Reihen von Chloroplatinaten der Magnesiummetalle, die eine mit 6, die andere mit 12 Mol. Wasser, und in der letzten Reihe finden wir gerade das Magnesium- und das Mangansalz:  $\text{Mg Pt Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn Pt Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , während diese beiden Metalle gewöhnlich Chloroplatinate mit 6 Mol. Wasser geben. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass auch das Magnesiumchlorid eine grössere Wassermenge als 6 Moleküle zu binden vermag. Unter der Voraussetzung, dass diese Annahme zulässig ist, würde für die wasserhaltigen Haloidverbindungen der folgende Satz gelten: Die Lösungswärme der wasserhaltigen Ha-

## Lösungswärme d. Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen. 337

loidverbindungen ist negativ, wenn sie mit Wasser völlig gesättigt sind.

Fernere Untersuchungen werden zeigen, ob dieser Satz allgemein giltig ist. — Aus der Lösungswärme der wasserfreien und der wasserhaltigen Haloidverbindungen folgt nun die Wärmetönung der Hydratbildung; wir wollen sie etwas genauer untersuchen.

### C. Die Wärmetönung der Hydratbildung.

Die Differenz zwischen der Lösungswärme der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindungen ist die Wärmetönung der Hydratbildung, d. h. diejenige Wärmetönung, welche resultirt, wenn die wasserfreie Verbindung sich mit Wasser chemisch verbindet. Die Wärmetönung hat einen doppelten Ursprung, einerseits die Affinität der wasserfreien Verbindung zum Wasser, andererseits die latente Wärme des Wassers, welche für jedes Molekül Wasser 1440° beträgt. Die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe beziehen sich alle auf die Hydratbildung bei etwa 18° C., enthalten demnach die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers in flüssigem Zustande.

#### Hydratwärme für 6 Mol. H<sup>2</sup>O.

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| Mg Cl <sub>2</sub>                 | 32970° |
| Sr Br <sub>2</sub>                 | 23310  |
| Sr Cl <sub>2</sub>                 | 18640  |
| Ca Cl <sub>2</sub>                 | 21770  |
| Co Cl <sub>2</sub>                 | 21190  |
| Ni Cl <sub>2</sub>                 | 20330  |
| Pt Cl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> | 19170  |
| Pt Br <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> | 18540  |

#### Hydratwärme für 2 Mol. H<sup>2</sup>O.

|                    |       |
|--------------------|-------|
| Ba Br <sub>2</sub> | 9110° |
| Ba Cl <sub>2</sub> | 7000  |
| Cu Cl <sub>2</sub> | 6910  |
| Au Cl <sub>3</sub> | 6140  |
| Sn Cl <sub>2</sub> | 5720  |
| NaJ                | 5230  |
| Na Br              | 4520  |
| Cd Cl <sub>2</sub> | 2250  |

#### Hydratwärme für 4 Mol. H<sup>2</sup>O.

|                    |        |
|--------------------|--------|
| Mn Cl <sub>2</sub> | 14470° |
| Fe Cl <sub>2</sub> | 15150  |
| Cd Br <sub>2</sub> | 7730   |

Ein Mol. Mg Cl<sub>2</sub> verbindet sich demnach mit 6 Mol. Wasser unter einer Wärmeentwicklung von 32970°. Für die anderen, 6 Mol. Wasser enthaltenden Haloidverbin-

### 338 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

dungen ist die Hydratwärme bedeutend kleiner und nicht sehr verschieden; als Mittelwerth ergibt sich etwa 21000°. Für die Haloidverbindungen mit 4 und 2 Mol. Wasser sind die Unterschiede bedeutender. Auffallend klein ist die Wärmetönung der Hydratbildung des Cadmiumchlorids; denn 1 Mol.  $\text{CdCl}_2$  verbindet sich mit 2 Mol. Wasser mit einer Wärmeentwicklung, die nur 2250° beträgt und demnach geringer ist, als die latente Wärme von 2 Mol. Eis. Es folgt daraus, dass Cadmiumchlorid sich mit 2 Mol. Eis mit einer Wärmeabsorption verbinden würde, wenn der Process möglich wäre. Die leichte Zersetzbarkeit des wasserhaltigen Cadmiumchlorids scheint in der geringen Hydratwärme desselben begründet zu sein.

#### D. Abhängigkeit der Lösungswärme von dem Atomgewicht der Componenten der Verbindung.

In der Abhandlung über Magnesium, Calcium, Strontium und Barium (dieses Journal [2] 16, 97) habe ich gezeigt, dass sowohl die Affinitätsphänomene, wie auch die Wärmetönungen analoger Prozesse sich regelmässig mit dem Atomgewicht des Metalls ändern. Es war demnach zu erwarten, dass auch andere Metalle eine solche Regelmässigkeit zeigen würden, und dass im vorliegenden Falle die Lösungswärme der Haloidverbindungen analoger Metalle sich regelmässig mit dem Atomgewichte des Metalls ändern würde.

Die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

|                 | Q = Cl | Q = Br | Q = J  |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Ba $\text{Q}_2$ | 2070°  | 4980°  | —      |
| Sr $\text{Q}_2$ | 11140  | 16110  | —      |
| Ca $\text{Q}_2$ | 17410  | 24510  | 27690° |
| Mg $\text{Q}_2$ | 35920  | —      | —      |

Die Tafel zeigt eine regelmässige Aenderung der

## Lösungswärme d. Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen. 339

Lösungswärme und zwar in doppelter Art, indem sie sich sowohl mit dem Atomgewichte des Metalls als mit demjenigen des Haloids, jedoch im entgegengesetzten Sinne, ändert. Es ist die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle desto höher, je grösser das Atomgewicht des Haloids ist und je kleiner das Atomgewicht des Metalls. Es hat demnach das Jodcalcium eine höhere Lösungswärme, als das Bromcalcium, und dieses eine höhere Lösungswärme als das Chlorcalcium, während diejenige des Chlormagnesiums grösser als die des Chlorcalciums u. s. w. ist.

Ein ähnliches Verhalten beobachtet man in der Gruppe der Haloidverbindungen der Alkali-Metalle, deren Lösungswärme in der folgenden Tafel enthalten ist:

|            | Q = Cl   | Q = Br   | Q = J    |
|------------|----------|----------|----------|
| $Tl_2 Q_2$ | - 20200° | —        | —        |
| $K_2 Q_2$  | - 8880   | - 10160° | - 10220° |
| $Na_2 Q_2$ | - 2360   | • 380    | + 2440   |
| $Li_2 Q_2$ | + 16880  | —        | —        |

Es ist auch in dieser Gruppe die Lösungswärme desto höher, je kleiner das Atomgewicht des Metalls; sie wächst von - 20200° für Chlorthallium bis + 16880° für Chlorlithium. Bei den Natriumverbindungen bemerkt man ferner, dass die Lösungswärme gleichzeitig mit dem Atomgewicht des Haloids wächst, und dieses Metall (und wahrscheinlich auch das Lithium) schliesst sich demnach in dieser Beziehung ganz den Metallen der alkalischen Erden an. Dagegen bemerkt man diese Aenderung beim Kalium nicht (und wahrscheinlich auch nicht beim Thallium), und es möchte dieser Unterschied wohl damit zusammenhängen, dass jene wasserhaltige Verbindungen bilden können, diese aber nicht. Bekanntlich stehen auch diese 4 Metalle nicht so nahe an einander in chemischem Verhalten, wie die alkalischen Erdmetalle.

### 340 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Auch andere Verbindungen, wie diejenigen, den Formeln  $R_2 Cl_6$  und  $R Cl_4$  entsprechend, zeigen, dass die Lösungswärme für äquivalente Mengen desto grösser ist, je kleiner das Atomgewicht des Metalls. Die folgende Tafel enthält die hierher gehörenden Werthe.

|             | Lösungswärme. | Atomgew. d. Metalls. |           | Lösungswärme. | Atomgewicht des elektr. positiven Bestandtheils. |
|-------------|---------------|----------------------|-----------|---------------|--|
| $Au_2 Cl_6$ | 8900°         | 196                  | $Sn Cl_4$ | 29920°        | 118  |
| $Sb_2 Cl_6$ | 17700         | 122                  | $Ti Cl_4$ | 57870         | 50   |
| $As_2 Cl_6$ | 35160         | 75                   | $Si Cl_4$ | 69260         | 28   |
| $Fe_2 Cl_6$ | 63360         | 56                   |           |               |  |
| $P_2 Cl_6$  | 130280        | 31                   |           |               |  |
| $Al_2 Cl_6$ | 153690        | 27                   |           |               |  |

In der ersten Gruppe wächst demnach die Lösungswärme von 8900° bis 153690°, während das Atomgewicht des Metalls von 196 bis 27 abnimmt.

Wir haben oben gefunden, dass die Lösungswärme der Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle desto grösser ist, je höher das Atomgewicht des Haloids. Bei den Haloidverbindungen der schweren Metalle scheint das Umgekehrte der Fall zu sein, wie dies aus der folgenden Tafel, welche die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen schwerer Metalle enthält, hervorgeht.

|          | Q = Cl | Q = Br  | Q = J  |
|----------|--------|---------|--------|
| Zn $Q_2$ | 15630° | 15030°  | 11310° |
| Cu $Q_2$ | 11080  | 8250    | —      |
| Cd $Q_2$ | 3010   | 440     | — 960  |
| Pb $Q_2$ | — 6000 | — 10040 | —      |
| Au $Q_3$ | + 4450 | — 3760  | —      |

Die Lösungswärme ist demnach in dieser Gruppe kleiner für die Jodverbindung, als für die Bromverbindung, kleiner für diese als für die Chlorverbindung; d. h. sie hat entweder einen geringen positiven oder grösseren negativen Werth.

Die allgemeinen Resultate meiner Untersuchung über die Lösungswärme der Haloidverbindungen der Metalle können, wie oben näher entwickelt, in folgenden Sätzen zusammengefasst werden.

1. Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden völlig zersetzt).

2. Diejenigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche keine krystallisirte Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht von demselben völlig zersetzt werden), lösen sich mit Wärmeabsorption in Wasser.

3. Die Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen ist negativ, wenn sie mit Wasser völlig gesättigt sind.

4. Die Wärmetönung der Hydratbildung ist positiv.

5. Die Grösse der Lösungswärme ist vom Atomgewicht der Bestandtheile des Körpers abhängig, und zwar in folgender Art:

6. Für analoge Verbindungen mit gleichem elektro-negativen Bestandtheil ist die Lösungswärme desto grösser (positiv höher oder negativ niedriger), je kleiner das Atomgewicht des Metalls; und

7. Für analoge Verbindungen mit gleichem elektro-positiven Bestandtheil ist die Lösungswärme theils grösser, je höher das Atomgewicht des elektronegativen Bestandtheils (giltig für Mg, Ca, Sr, Ba, Na), theils kleiner, je höher dasselbe ist (giltig für Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, Tl). Anscheinend gruppiren sich die Metalle in dieser Beziehung als leichte und schwere Metalle.

Ogleich die obigen Sätze sich auf meine Messung der Lösungswärme von 90 Haloidverbindungen stützen, ist es möglich, dass fernere Untersuchungen die aufgestellten Sätze modificiren können; jedenfalls wird man aber bisweilen in diesen Sätzen einen leichten Ueberblick über die anscheinend sehr regellosen Werthe erhalten, welche die Lösungswärme der Haloidverbindungen darbieten.

Universitätslaborat. zu Kopenhagen., Septbr. 1877.

## Kleinere Mittheilungen;

von

S. M. Jørgensen.

## 1. Wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat.

Schon Berzelius<sup>1)</sup> bemerkte, dass die eisenhaltige Phosphorsalzperle unter Umständen grau und perlglänzend wird. G. Rose<sup>2)</sup> beobachtete dann, dass dieses Phänomen beim Erhitzen der Perle in der äussersten Spitze der äusseren Flamme eintritt, und dass dasselbe auf einer Krystallbildung beruht. Die so gebildeten Krystalle zeigten sich unter dem Mikroskop als wasserhelle, rhombische Tafeln von  $120^\circ$ ; sie waren unlöslich (richtiger schwerlöslich) in verdünnter Salzsäure, in Masse gesehen bräunlich und perlglänzend. Rose fügt hinzu, dass sie wahrscheinlich Zwillinge waren, schliesst aber seine Mittheilung darüber so: „Ich habe keine weitere Untersuchungen über die Beschaffenheit dieser Krystalle angestellt.“

Geschmolzenes Phosphorsalz löst, wie bekannt, Eisenoxyd sehr reichlich, bei starker Hitze (vor dem Gebläse) entwickelt aber die Schmelze unter starkem Schäumen ein Gas (Sauerstoff). Das bräunliche, selbst bei sehr reichlichem Eisenoxydzusatz keineswegs intensiv gefärbte Glas zeigt keine Spur von Krystallisation und löst sich schon in der Kälte, zwar etwas langsam, aber vollständig in verdünnter Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, die jedoch reichlich Eisenoxydul enthält. Erwärmt man dagegen das bräunliche Glas, am besten in einer flachen Platinschale, über einem einfachen Bunsen'schen Brenner, so schmilzt es allmählich, erstarrt aber jetzt beim Erkalten deutlich krystallinisch und perlglänzend. Hierbei habe ich eine constante, obwohl geringe Gewichtszunahme beobachtet. Jetzt zieht schwache Salzsäure phosphorsaure

---

1) Die Anwendung des Löthrohrs, Nürnberg 1828, S. 93.

2) Berl. Akad. Ber. 1867, S. 137.

Natronsalze aus, aber nur sehr wenig Eisen, auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade, und es bleibt ein sehr erheblicher, vollständig krystallinischer bläulicher, perlglänzender Rückstand. Derselbe besteht zwar theilweise aus rhombischen Tafeln, noch häufiger habe ich aber Prismen gefunden, horizontal dicht gestreift und durch spitze Pyramiden beendigt. Das Salz enthält Eisenoxyd, Phosphorsäure und Natron. Es ist in heisser, verdünnter Salzsäure fast ganz unlöslich, jedoch färbt sich dieselbe gelb; etwas leichter, obwohl noch sehr schwer löslich in heisser concentrirter Salzsäure. Salpetersäure scheint fast ohne Einwirkung. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, bis viel von dieser verdampft ist, löst das Salz sich zwar nicht, verliert aber vollständig seine krystallinische Structur; wahrscheinlich wird schwefelsaures Eisenoxyd gebildet, das sich in Vitriolöl nicht löst. Versetzt man die Masse mit Wasser und concentrirter Salzsäure, so erhält man bei schwachem Erwärmen eine ganz klare, gelbbraune Flüssigkeit. Beim längeren Schmelzen mit 5 Thln. trocknen kohlsauren Natrons wird das Salz vollständig zersetzt. Zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so bleibt Eisenoxyd, vollständig phosphorsäurefrei, aber etwas natronhaltig, zurück, daher es zur quantitativen Bestimmung in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder abgeschieden werden muss. Das Salz lässt sich aus geschmolzenem Phosphorsalz umkrystallisiren. Es löst sich hierin zu einem klaren Glas, das nach wiederholtem Erhitzen krystallinisch erstarrt, und durch Erwärmen mit Salzsäure von dem Auflösungsmittel befreit werden kann. Wiederholte Darstellungen lieferten ein identisches Präparat. Die Analysen ergaben Folgendes:

0,9620 Grm. gaben nach Schmelzen mit kohlsaurem Natron 0,844 Grm.  $Mg_2P_2O_7$  und 0,2995 Grm.  $Fe_2O_3$ .

0,8108 Grm. gaben 0,2527 Grm.  $Fe_2O_3$ .

0,8983 Grm. einer zweiten Darstellung lieferten 0,7849 Grm.  $Mg_2P_2O_7$  und 0,2822 Grm.  $Fe_2O_3$ .

0,7572 Grm. wurden mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft, bis diese grösstentheils abgeraucht, der Rückstand unter Zusatz von Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Eisenchlorid und essigs. Ammoniak



Eisenoxyd und Phosphorsäure abgetrennt und das Filtrat mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. So wurden 0,2100 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhalten.

| Rechnung.  |     |        | Gefunden. |       |       |
|--|-----|--------|-----------|-------|-------|
| $\text{Na}_2\text{O}$  | 62  | 12,25  | —         | —     | 12,23 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$  | 160 | 31,62  | 31,13     | 31,19 | 31,41 |
| $2 \text{P}_2\text{O}_5$   | 284 | 56,13  | 56,11     | —     | 55,96 |
| <hr/>  |     |        | <hr/>     |       |       |
| $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2^{\text{VI}}$ | 506 | 100,00 |           |       | 99,60 |
| $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}_3$                               |     |        |           |       |       |

Das Salz ist folglich ein normales phosphorsaures Eisenoxydnatron, worin  $\frac{3}{4}$  der Säure durch Ferricum,  $\frac{1}{4}$  durch Natrium gesättigt ist. Alle sonst bekannten Salze dieser Art (s. Gmelin-Kraut 3, 390) sind wasserhaltig und leicht in Wasser löslich.

## 2. Platinoxyduloxyd.

Wird entwässertes Natriumplatinchlorid in Antheilen von 1 bis 2 Grm. mit 4 Thln. trocknen kohlen-sauren Natrons im Platintiegel über einem einfachen Bunsen'schen Brenner nur so weit erhitzt, dass die Masse eben zu schmelzen anfängt, so wird dies neue Platinoxyd gebildet. Ammoniumplatinchlorid, statt Natriumsalz verwendet, liefert fast nur Platin, Kaliumplatinchlorid ein kaliumhaltiges Präparat. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, dann mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen. Das rückständige schwarze Pulver, welches immer etwas metallisches Platin enthält, wird wiederholt mit Salpetersäure erhitzt, so lange sich dieselbe noch gelb färbt, dann durch Decantiren mit Wasser und Salpetersäure gewaschen. Beim Waschen mit reinem Wasser klärt sich die Flüssigkeit äusserst langsam oder gar nicht, und läuft äusserst unklar durch's Filtrum. Jedoch geschieht dies nicht, so lange die Flüssigkeit noch Salze oder freie Säure enthält. Zweckmässig decantirt man aus einer Porcellanschale, giesst zuletzt scharf ab und trocknet in der Schale, zuerst bei  $100^\circ$ , dann bei  $110^\circ$ . Das bei  $110^\circ$  getrocknete Platinoxyduloxyd ist in Stücken etwas blauschwarz, als Pulver

rein schwarz. Es wird von Salz-, Salpeter- oder Salpetersalzsäure auch bei sehr langem Kochen nicht angegriffen. Beim Glühen verliert es langsam seinen Sauerstoff. Es kann in einem kleinen wohl verschlossenen Tiegel eine halbe Stunde lang über einem einfachen Bunsen'schen Brenner geglüht werden, ohne mehr als die Hälfte an Sauerstoff zu verlieren. Erst beim Schmelzpunkte des Silbers entweicht aller Sauerstoff einigermaassen schnell. Diese Eigenschaften liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass diese Platinverbindung, wie das Iridiumoxyd zu ein-gebrannten Etiquetten auf Reagentienbehältern u. s. w. dienen konnte. Herr Holm, Administrator der hiesigen königl. Porcellanfabrik, hatte die Güte, mit dem Präparat in dieser Beziehung Versuche anzustellen. Es stellte sich aber heraus, dass dasselbe zwar ein ebenso reines und dauerhaftes Schwarz, als das Iridiumoxyd erzeugt, dass es aber nicht dieselbe Deckkraft besitzt, so dass es in grösserer Menge verwendet werden muss, um ein gleich intensives Schwarz hervorzubringen. — Wasserstoff reducirt das Platinoxidul-oxd schon in der Kälte unter lebhafter Feuererscheinung und Bildung von Wasser. Leuchtgas verhält sich ebenso. Ameisensäure reducirt bei schwacher Erwärmung unter Entwicklung von Kohlensäure zu Platinschwarz. Das analysirte war bei 110° getrocknet.

0,4515 Grm. verloren bei halbstündigem Glühen über einem ein-fachen Bunsen'schen Brenner 0,021, beim Glühen vor der Gebläse-lampe zusammen 0,0435 Grm.

0,6334 Grm. verloren bei heftigem Glühen 0,0617.

| Rechn.                         |     | Gefunden. |       |
|--------------------------------|-----|-----------|-------|
| 3 Pt                           | 594 | 90,27     | 90,26 |
| 4 O                            | 64  | 9,73      | —     |
| Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 658 | 100,00    | —     |

### 3. Verhalten des Wasserstoffplatinchlorids gegen Silbernitrat.

Dass die Platinchloridlösung durch Silbernitrat gelb gefällt wird, ist eine sehr alte Beobachtung. Sie findet

sich schon als bekannte Thatsache von Fourcroy<sup>1)</sup> erwähnt. Nach Berzelius<sup>2)</sup> ist der Niederschlag gräulich-gelb und besteht aus Platinchlorid-Chlorsilber. Aber der Erste, welcher die Sache etwas genauer untersuchte, scheint Vauquelin<sup>3)</sup> gewesen zu sein. Nach ihm fällt überschüssiges Silbernitrat aus möglichst säurefreier Platinchloridlösung alles Platin als gelben Niederschlag, welchen er als eine Verbindung von Chlorsilber mit Platinoxychlorid betrachtet. Diese Ansicht hängt mit der damaligen Auffassung von Platinchlorid als  $\text{PtCl}_4$  zusammen, Letztere Auffassung wurde später von Mather bestätigt, der dem Platinchlorid die Formel  $\text{PtCl}_4, 10 \text{H}_2\text{O}$  ertheilte. Weber und Topsøe fanden dagegen, dass das möglichst säurefreie Platinchlorid =  $2 \text{HCl}, \text{PtCl}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$  war. Zwar hat später Protopopoff wieder Mathers Formel gegeben; er bestimmte aber wahrscheinlich wie Mather nur das Platin, was selbstverständlich nicht hinreicht, weil  $\text{PtCl}_4, 10 \text{H}_2\text{O} = 520$  und  $2 \text{HCl}, \text{PtCl}_4, 6 \text{H}_2\text{O} = 521$ . Ich habe daher das zu nachstehenden Versuchen in etwas grösserem Maassstabe dargestellte Platinchlorid analysirt und kann die Formel von Weber und Topsøe ganz bestätigen (gef. 38,15 Proc. Pt, 40,67 Cl; Rechn. 38,00 und 40,88). Aus dieser Zusammensetzung des Platinchlorids folgt aber, dass Vauquelin's Ansicht nicht ohne weitere Untersuchung als richtig betrachtet werden kann. Es ist zwar möglich, dass der durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag  $4 \text{AgCl}, \text{PtOCl}_2$  sei, aber es erscheint ebenso wahrscheinlich, dass er, wie Berzelius meinte,  $2 \text{AgCl}, \text{PtCl}_4$  sei. Letztere Ansicht scheint auch die von Dumas<sup>4)</sup> zu sein. Nach ihm besteht der gelbe Niederschlag aus Chlorsilber und „chlorure de platine“, durch welch letzteren Ausdruck wahrscheinlich Platinchlorid,  $\text{PtCl}_4$ , verstanden

1) *Système des connoiss. chim.* 6, 433 (An. IX).

2) *Berzelius Lärbok* 2, 431 (1812).

3) *Ann. ch. phys.* 5, 268 (1817).

4) *Dumas, Traité de Chimie* 3, 766 [von Commaille (s. u.) citirt].

werden soll.<sup>1)</sup> Cahours in seinem Lehrbuch<sup>2)</sup> ist dagegen von einer ganz anderen Ansicht. Nach ihm bildet sich, wenn Silbernitrat auf Platinchloridlösung einwirkt, Chlorsilber und salpetersaures Platinoxyd. Um zwischen diesen so streitigen Angaben zu entscheiden, untersuchte Commaillé<sup>3)</sup> die Sache. Nach ihm wird durch Zusatz von hinreichendem Silbernitrat zu Platinchloridlösung alles Platin als gelber Niederschlag gefällt, besonders beim Erwärmen. Der Niederschlag besteht nach Commaillé's Analyse aus  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$ , folglich aus Silberplatinchlorür. Indessen scheint diese Verbindung, als solche betrachtet, von ganz eigenthümlichen Eigenschaften. Erstens ist sie der von Lang aus Platinchlorür dargestellten,  $2\text{AgCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$ , durchaus unähnlich. Während letztere an Salzsäure alles Platin als Wasserstoffplatinchlorür, unter Hinterlassung von Chlorsilber, an Ammoniak das Chlorsilber abgibt unter Hinterlassung eines gelben Pulvers, das seinen Eigenschaften nach Platosemidiammoniumchlorid ist, folglich ganz das zu erwartende Verhalten zeigt, verhält Commaillé's Verbindung sich ganz anders. An Salzsäure giebt sie Platinchlorid ab unter Hinterlassung von Chlorsilber und Platin. Das Platinchlorür sollte hier sich wie Goldchlorür verhalten, was sonst nie beobachtet worden ist, und was ganz unwahrscheinlich ist, da ja Platinchlorür ohne Zersetzung mit Salzsäure gekocht werden kann. An Ammoniak giebt Commaillé's Silberplatinchlorür allmählich das Chlorsilber ab. Es findet sich aber bei ihm keine Andeutung von beobachtetem Platosemidiammonium- oder Platodiammoniumchlorid. Man muss zugeben, dass alles dies schwer verständlich ist. Endlich ist es gar nicht einzusehen, wie eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  aus  $2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{AgNO}_3$  entstehen kann ohne gleichzeitiger Bildung von Chlorsilber, freier Salpetersäure und ausserdem disponiblen Sauerstoff. Dass der

1) Im Gegensatz zu protochlorure de platine.

2) Ebenfalls von Commaillé citirt.

3) Bull. soc. chim. [2] 6, 262 (1866).

Niederschlag auf 1 At. Platin nur 1 At. Silber enthält, ist eben so unwahrscheinlich, als eine Reduction des Platinchlorids zu Chlorür unter den angegebenen Umständen. Die Einwirkung des Silbersalpeters auf Platinchlorid stellte sich mit anderen Worten nach Commaillé's Arbeit noch dunkler als früher, und wurde nach einer Arbeit von Norton<sup>1)</sup> nicht klarer, indem derselbe ausspricht, das Platinchlorid wird durch 2 At. Silbernitrat so zersetzt, dass ein Niederschlag von  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  entsteht, während salzsäurefreies Platinchlorid in Lösung bleibt und durch Verdunsten als Krystalle von  $\text{PtCl}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden kann. Auch der Process, welcher hier vor sich gehen soll, ist in der That ganz unverständlich.

1. Um dies voraussichtlich etwas verwickelte Verhältniss aufzuklären, habe ich reines analysirtes Salz  $2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  (Analyse s. oben) in Wasser gelöst, in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und den gelben Niederschlag (welcher alles Platin enthält, während die überstehende Flüssigkeit stark sauer, platinfrei, silberhaltig und farblos war) mit kaltem Wasser decantirt, bis das Waschwasser neutral und silberfrei war. Nachdem aber dieser Niederschlag 12 Stunden unter Wasser gestanden, war letzteres wieder sauer, stark gelb und platinhaltig, und dies wiederholte sich mehrere Monate, während welcher Zeit ich täglich durch ein Filtrum decantirte. Die vereinigten Waschwasser wurden allmählich auf dem Wasserbade verdunstet und lieferten Norton's Verbindung.

Auf diese Weise erschien es daher nicht möglich, den ursprünglichen Niederschlag unzersetzt zu erhalten. Beim Trocknen des Ausgewaschenen in der Wärme geht nämlich die Zersetzung durch das eingeschlossene Wasser noch viel schneller als in der Kälte vor sich. Da jedoch obiger Versuch dargethan hatte, dass der Niederschlag eine kurze Zeit rein erhalten werden konnte, so bestimmte ich, wie viel Silbernitrat ein Atom Wasserstoffplatinchlorid in der

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 2, 469; 5, 365.

Kälte verbrauchte. Da es aber jedenfalls möglich war, dass die Zersetzung in neutralen Lösungen anders als in der sauren Lösung von  $2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  verlaufen konnte, so wandte ich zu diesen Versuchen auch reines Natriumplatinchlorid an. Bei den Versuchen mit letzterem wurde eine gewogene, bei  $100^\circ$  getrocknete, folglich entwässerte Menge des Salzes mit z. B. 25 Ccm. Wasser übergossen und dadurch gelöst. Dann wurden z. B. 25 Ccm. Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt, durch ein trocknes Filtrum decantirt und in z. B. 30 Ccm. des farblosen und neutralen Filtrats das Silber titirt. Bei Anwendung von Wasserstoffplatinchlorid wurde ebenso verfahren, nur war es nothwendig, von einer Wasserstoffplatinchloridlösung von bekanntem Gehalt auszugehen und das vom Silberniederschlag erhaltene platinfreie Filtrat, weil dasselbe stark sauer ist, mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren. Es zeigte sich so, dass

1 Mol.  $2\text{NaCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$  in der Kälte genau 2 Mol.  $\text{AgNO}_3$  verbrauchte;

1 Mol.  $2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  ebenfalls;

1 Mol.  $2\text{NaCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$  bei Siedhitze gefällt, 4,04 Mol.  $\text{AgNO}_3$  verbrauchte. Das Filtrat war stark sauer;

1 Mol.  $2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  ebenfalls.

1 Mol.  $2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  verbrauchte, bei Siedhitze gefällt, und nachdem der Niederschlag mit der Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt worden war, 4,13 Mol.  $\text{AgNO}_3$ ;

1 Mol.  $2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  verbrauchte, ebenso behandelt, nur nach 3stündigem Erhitzen, 4,30 Mol.  $\text{AgNO}_3$ . Der Niederschlag setzte sich nicht mehr schnell ab. Die Flüssigkeit liess sich kaum klar abfiltriren.

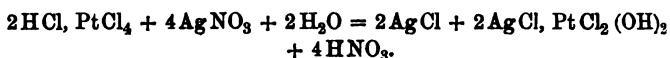
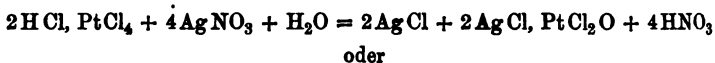
Aus diesen Versuchen folgt mit Sicherheit, dass die Reaction in der Kälte die folgende ist:



Der gebildete Niederschlag lässt sich aber nicht rein erhalten, weil er sowohl in der Kälte, als besonders in der Wärme durch Wasser allmählich zersetzt wird.

In der Hitze ist dagegen die Reaction<sup>1)</sup>:

1) Bei sehr langem Erhitzen geht sie noch etwas weiter.



Wahrscheinlich war es ein solches Gemenge, welches Commaille untersuchte. Aus dem Folgenden wird hervorgehen, dass die letztere Zersetzung die wahrscheinlichere ist. Sie erfordert in dem Niederschlag 24,29 Proc. Chlor. Commaille fand 24,05; und wenn er ganz abweichende Zahlen für Silber und Platin fand, so dürfte es vielleicht auf einer Verwechslung der Zahlen, vielleicht auf einer unvollständigen Trennung des Platins und Silbers mittelst concentrirter Schwefelsäure beruhen, welche, wovon ich reichlich Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen, bei einmaliger Behandlung eine ganz unvollständige ist und erst bei wiederholter brauchbare Resultate liefert. Jedenfalls wird es aus dem Folgenden erhellen, dass obige Zersetzung in der That stattfindet.

2. Etwa 20 Grm. reinen Platinchlorids wurden mit ein wenig mehr als 2 Mol. Silbernitrat in der Kälte gefällt. Alles Platin wurde dabei niedergeschlagen; der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser decantirt, bis das Waschwasser säure- und silberfrei geworden ist. Diesen Punkt erkennt man übrigens leicht, weil dann ein kleiner Theil des Niederschlages in dem Waschwasser suspendirt bleibt (und sich auch nach mehreren Monaten nicht absetzt). Der bei Weitem grössere Theil des Niederschlages setzt sich gut ab; das Wasser wurde scharf abgegossen und der Niederschlag mit dem eingeschlossenen Wasser etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei nahm der Niederschlag erheblich an Volum ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit war intensiv rothgelb und enthielt fast alles Platin. Das ungelöste wurde auf dem Filtrum gewaschen, wo das Waschwasser, wenn es nicht mehr sauer ist, trübe durchläuft, und analysirt.

0,9180 Grm. des bei 100° getrockneten Rückstandes lieferten, mit kohlenurem Natron geschmolzen u. s. w., 0,6921 Ag + Pt (welche nach wiederholtem Auskochen mit fast concentrirter Schwefelsäure

0,0260 Grm. Pt hinterliessen) und 0,8974 AgCl. Der Niederschlag enthielt folglich:

|   |
|---|
| 72,56 Ag (23,84 Proc. Chlor entsprechend) |
| 2,83 Pt                                   |
| 24,18 Cl                                  |
| 99,57                                     |

Es bestand folglich hauptsächlich aus Chlorsilber mit einigen Procenten einer (vielleicht sauerstoffhaltigen) Platinverbindung.

Die rothgelbe Flüssigkeit lieferte nach Verdunsten auf dem Wasserbade bis zum Syrup und Erkaltenlassen Norton's Salz mit den von ihm angegebenen Eigenschaften. Nur bemerke ich, dass dasselbe in gewöhnlicher, etwas trockner Luft verwittert, in feuchter etwas zerfließt, neben Vitriolöl ziemlich rasch ein Atom, sehr langsam noch ein Atom Wasser verliert. Bei 100° verliert es in Allem 4 At. Wasser (was auch Norton fand); das 5te geht erst gleichzeitig mit der Destruction der Verbindung fort. Nach Norton wird die Lösung des Salzes nicht durch Salmiak gefällt; es geschieht jedoch, obwohl langsam. Salzsäure liefert sofort Wasserstoffplatinchlorid.

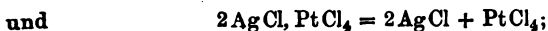
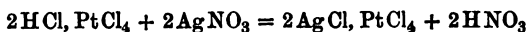
0,8461 Grm. des lufttrocknen Salzes lieferten, mit kohlensaurem Natron geschmolzen u. s. w., 0,3903 Platin<sup>1)</sup> und 1,1026 Chlorsilber.

0,9684 Grm. desgl. verloren, obwohl nicht schnell, bei 100° 0,1629 Wasser.

1,1399 Grm. verloren neben Vitriolöl in 48 Stunden 0,0509, dann sehr langsam noch 0,0390 Wasser, zusammen 0,0899.

| Rechn. für PtCl <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> O. | Gefunden. |
|--|-----------|
| Pt   | 46,05     |
| Cl   | 33,02     |
| 4 H <sub>2</sub> O                                 | 16,75     |
| 2 H <sub>2</sub> O                                 | 8,38      |
|  | 7,90      |

Die Gleichungen, nach welchen diese Verbindung gebildet wird, sind daher ganz einfach:



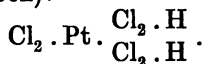
und der Niederschlag, welchen Norton als Commaille's Silberplatinchlorür, AgCl, PtCl<sub>2</sub>, betrachtete, ist einfach

<sup>1)</sup> Mit schwachen Spuren von Silber.

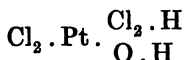


Chlorsilber, durch einige Procente einer Platinverbindung verunreinigt.

3. Wie ist aber die Verbindung Norton's theoretisch aufzufassen? Das Wasserstoffplatinchlorid scheint, besonders nach den zahlreichen Platindiammoniums Salzen zu urtheilen, mit grosser Wahrscheinlichkeit zwei radikale Chloratome zu enthalten (in Folgendem links von dem Platinatom geschrieben):



Weil nun Norton's Verbindung ein Wassermolekül enthält, das nur durch gleichzeitige Zersetzung des ganzen Moleküls ausgetrieben werden kann, und weil ich ferner fand, dass die wässrige Lösung stark sauer reagirt und Kohlensäure aus kohlensauren Salzen austreibt, so kam es mir sehr wahrscheinlich vor, dass die Formel dieser Verbindung



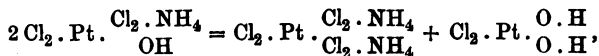
sei. Die Richtigkeit dieser Auffassung scheint in der That durch folgendes eigenthümliche Verhalten der Verbindung sehr an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen. Versetzt man die wässrige Lösung mit genau 2 Mol. Ammoniak, so wird die Flüssigkeit sehr dunkel, bleibt aber durchsichtig, und bei längerem Stehen neben Vitriolöl scheidet sie Ammoniumplatinchlorid, aber mit einem amorphen, unlöslichen Körper gemengt, ab. Versetzt man sie mit genau 1 Mol. Ammoniak und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so bleibt beim Ausziehen des Rückstandes mit Wasser fast die berechnete Menge Platinsalmiak, während eine mit brauner Farbe leicht in Wasser lösliche Substanz in Lösung geht. Wird diese Auflösung nun mit noch einem Mol. Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade verdunstet, so geht reichlich Ammoniak fort, und es bleibt ein fast unlöslicher, amorpher Rückstand, wahrscheinlich von  $\text{PtCl}(\text{OH})_3$ , rein oder mit  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  gemengt, denn er enthält Chlor und liefert mit Salzsäure sofort Wasserstoffplatinchlorid.

So erhielt ich aus der Norton'schen Verbindung, mit 1 Mol. Ammoniak versetzt, nach einmaligem Abdampfen und Ausziehen mit kaltem Wasser 93,5 Proc. der theoretischen Menge reinen Platinsalmiak (gef. 44,37 Proc. Pt, 47,39 Cl; Rechn. 44,40 u. 47,65). Dampft man die Flüssigkeit wieder ein und zieht mit wenig Wasser aus, so lässt sich noch etwas Platinsalmiak abscheiden, und die tiefbraune Lösung hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbade und nachherigem Trocknen bei 100° im Luftbade einen tief braunschwarzen, fast schwarzen, spröden, glänzenden, amorphen Körper. Derselbe ist äusserst hygroskopisch und sehr leicht in Wasser löslich. Bei 100° getrocknet, lieferten:

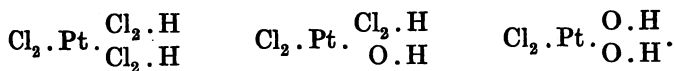
0,4078 Grm. desselben, nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w., 0,2624 Pt und 0,4080 Ag Cl;  
0,6104 Grm. einer anderen Darstellung 0,3924 Pt.

| Rechn. für Cl <sub>2</sub> . Pt. (OH) <sub>2</sub> . |       | Gefunden. |       |
|--|-------|-----------|-------|
| Pt   | 65,35 | 64,37     | 64,42 |
| Cl   | 23,43 | 24,75     | —     |

Das Präparat enthielt ausserdem Spuren von Ammoniak. Es ist daher in der That Cl<sub>2</sub>. Pt. (OH)<sub>2</sub> mit ein paar Procenten Platinsalmiak beigemischt. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Ammoniaksalz der Norton'schen Säure sich in der Hitze (neben Vitriolöl scheint übrigens ganz dieselbe Zersetzung stattzufinden) so zerlegt:



und Norton's Salz zeigt sich als in der Mitte stehend zwischen Wasserstoffplatinchlorid und dem neuen Hydroxychlorid des Platins:



Gegen diese Auffassung scheint aber zu sprechen, dass, wie oben angeführt, Wasserstoffplatinchlorid, mit Silbernitrat in der Hitze zersetzt, 4 Mol. von letzterem Salze verbraucht. Dies deutet nämlich eben an, dass

Norton's Säure, wenigstens in der Hitze, sich mit 2 Mol. Silbernitrat zerlegt. In der That habe ich beim Fällen von Norton's Säure mit überschüssigem Silbernitrat gefunden, dass schon in der Kälte genau 2 Mol. Silbernitrat verbraucht werden. Der gelbe, amorphe, nach Trocknen bei 100° chamois gefärbte Niederschlag lässt sich unzer setzt auswaschen. Das Filtrat ist farblos, stark sauer und platinfrei.

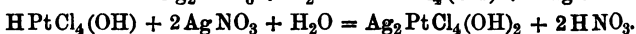
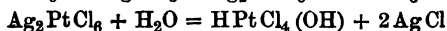
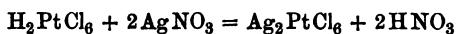
0,4925 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags lieferten, mit kohlen saurem Natron geschmolzen u. s. w., 0,3473 Ag + Pt und 0,4781 AgCl. Bei wiederholtem Auskochen des Gemenges von Silber und Platin mit fast concentrirter Schwefelsäure blieben 0,1671 Pt.

0,5475 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags verloren bei 125° nichts an Gewicht und ergaben 0,3867 Ag + Pt.

| Rechn. für $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4(\text{OH})_2$ . |       | Gefunden. |       |
|--|-------|-----------|-------|
| Ag   | 36,61 | 36,64     | —     |
| Pt   | 33,56 | 33,93     | —     |
| Ag + Pt  | 70,17 | 70,57     | 70,63 |
| Cl   | 24,07 | 24,02     | —     |

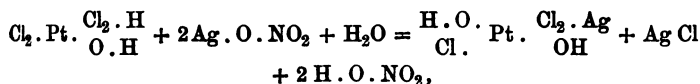
Mit Salzsäure giebt dieser Niederschlag augenblicklich Chlorsilber und Wasserstoffplatinchlorid.

Jetzt lässt sich auch die Zersetzung des Wasserstoffplatinchlorids durch Silbernitrat in der Hitze sehr leicht übersehen:



Es fällt aber sofort auf, dass nach der Zusammensetzung dieses Silbersalzes die Säure Norton's zweibasisch erscheint. Ich habe ausserdem versucht, ein Silbersalz mit nur 1 At. Silber darzustellen, indem ich die Säure mit nur 1 Mol. Silbernitrat versetzte; dadurch wird aber nur die Hälfte des Platins gefällt. Der Niederschlag enthält daher auch in diesem Falle  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4(\text{OH})_2$ . Mit unseren bisherigen Anschauungen würde sich dies noch vereinigen lassen, sofern man annehmen dürfte, das Silbernitrat wirke auf Norton's Säure ähnlich wie z. B. auf Chlorplatin diammoniumnitrat (Gros' Nitrat), wo die Einwirkung, jedenfalls nur beim Kochen, sich auf das eine radicale

Chloratom erstreckt. Die Wirkung würde, unter dieser Voraussetzung, die folgende sein:



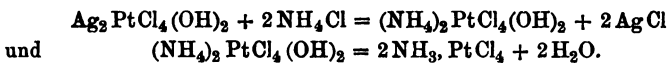
und der Niederschlag würde zwar dieselbe Zusammensetzung haben, aber ein Gemenge von Chlorsilber und dem in obiger Gleichung figurirenden Silbersalz sein. Dem ist aber nicht so. Das Silbersalz ist in der That von anomaler Zusammensetzung; es ist nicht analog mit der Säure gebaut. Der Beweis davon ist, dass man, von dem Silbersalz ausgehend, durch einfache Doppelzersetzung ein entsprechendes Ammoniumsalz darstellen kann, zwar von ephemerer Existenz, aber bei seiner Zersetzung Produkte liefernd, die gänzlich von den Zersetzungsprodukten desjenigen Ammoniumsalzes differiren, welches direct aus der Säure und Ammoniak entstand. Zu diesem Zwecke behandelt man das frisch gefällte und gewaschene Silbersalz in der Kälte mit ziemlich concentrirter Salmiaklösung. Es wird dadurch ein intensiv rothgelbes Filtrat erhalten, während der Niederschlag bedeutend an Volum verliert und schliesslich nur aus Chlorsilber mit einer geringen Menge einer Platinverbindung besteht. Die rothgelbe Lösung wird indessen schon beim Stehen oder noch schneller beim Verdunsten auf dem Wasserbade rein hellgelb und scheidet beim Verdampfen und Erkalten oder beim Stehen neben Vitriolöl glänzende, gelbe, sechsseitige, vielfach zusammengewachsene Täfelchen ab, welche äusserst schwer in kaltem Wasser löslich sind und sich daher leicht von gleichzeitig gebildeten, grossen, gelb gefärbten Salmiakkrystallen trennen lassen. Die glänzenden gelben Tafeln bestanden jedoch nicht aus dem Ammoniumsalz,  $(\text{NH}_4)_2 \text{Pt Cl}_4 (\text{OH})_2$ . Sie zeigten eine ganz unerwartete Zusammensetzung. Neben Vitriolöl getrocknet, wobei die lufttrockne Verbindung übrigens nicht an Gewicht verliert, lieferten:

0,3551 Grm. derselben, mit kohlensaurem Natron geschmolzen u. s. w., 0,1885 Pt und 0,5460 AgCl;

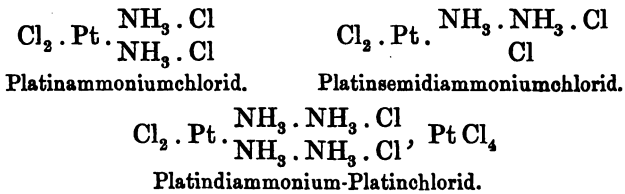
0,3022 Grm., mit Natronkalk gegläht u. s. w., 0,3689 Platinsalmiak.

| Rechn. für $2\text{NH}_3, \text{PtCl}_4$ . |        | Gefunden. |
|--|--------|-----------|
| $2\text{NH}_3$                             | 9,09   | 9,13      |
| Pt   | 52,94  | 53,05     |
| 4 Cl                                       | 37,97  | 38,01     |
| <hr/>                                      |        |           |
| $2\text{NH}_3, \text{PtCl}_4$              | 100,00 | 100,19    |

Das Auftreten dieser Verbindung zeigt mit aller Sicherheit, dass ein dem Silbersalz entsprechendes Ammoniumsalz zwar gebildet, jedoch sehr bald wieder zersetzt wurde:



Ihrer Zusammensetzung nach gehört die gebildete Verbindung offenbar zu den Salzen der Platinbasen. Man kennt indessen 3 Isomeren, welchen obige Formel entspricht, nämlich:



Das auf obige Weise erhaltene Salz ist mit Platinsemidiammoniumchlorid identisch. Letzteres wird als orangefarbene, rhombische oder hexagonale Tafeln, in 300 Thln. Wasser von  $0^\circ$ , in 65 Th. kochendem löslich, beschrieben. Die Löslichkeit meines Salzes stimmt hiermit sehr nahe. Beim Vergleichen desselben mit dem durch Oxydation von Platinsemidiammoniumchlorid durch Salpetersalzsäure dargestellten Platinsemidiammoniumchlorid zeigten sich beide Salze als rhombische oder hexagonale Tafeln von sehr nahe  $120^\circ$ . Auch das unzweifelhafte Platinsemidiammoniumsalz ist in kleineren Krystallen citronengelb, nur in grösseren orangegelb gefärbt. Die Identität wurde ferner durch Darstellung des bisher nicht bekannten Platinsemidiammoniumjodids dargethan.

Die viel Salmiak enthaltende Mutterlauge meines Salzes wurde auf Zusatz von Jodkalium allmählich dunkler und

setzte bei 24stündigem Stehen kleine glänzende, jodähnliche Krystalle ab, die unter dem Mikroskop, ganz wie das Chlorid, aus anscheinend regelmässig sechseitigen, vielfach zusammengewachsenen, aber undurchsichtigen Tafeln bestehend erschienen. Sie sind sehr schwer in Wasser löslich. Wenig beigemengtes Platinsemidiammoniumperjodid löst sich mit tief purpurrother Farbe, ist daher leicht mit kaltem Wasser wegzuwaschen.

0,2682 Grm. des Jodids lieferten bei vorsichtigem Glühen 0,0725 Pt.

0,2064 Grm. wurden bei vorsichtigem Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure gelöst. Das wie gewöhnlich abgeschiedene Jodsilber war sehr stark platinhaltig.<sup>1)</sup> Es wurde daher schwach geglüht, mit Zink und essigsäurehaltigem Wasser behandelt u. s. w., und lieferte so 0,2624 Grm. reines Jodsilber.

| Rechn. für $2\text{NH}_3, \text{PtJ}_4$ . | Gefunden. |
|---|-----------|
| Pt            26,76                       | 27,03     |
| 4 J            68,65                      | 68,71     |

Als ich aber aus der wässrigen Lösung des unzweifelhaften Platinsemidiammoniumchlorids auf ganz dieselbe Weise das Jodid darstellte, wurde zwar ein ähnliches, jodgraues, grobes Krystallpulver erhalten von demselben Plattingehalt (gef. 27,02 Proc.). Unter dem Mikroskop zeigte dieses Salz aber ganz andere Formen, nämlich rechteckige, durch ein Doma stemmenähnlich zugeschärfte Prismen von dem optischen Verhalten: || undurchsichtig, + braun.<sup>2)</sup> Gewöhnlich sind die Prismen an einem Ende verjüngt und dort fächerförmig verwachsen.

Es stellte sich jedoch heraus, dass einerseits auch dieses unzweifelhafte Platinsemidiammoniumjodid, wenn es aus stark salmiakhaltiger Chloridlösung dargestellt wurde, in anscheinend regelmässig sechseitigen, vielfach verwachsenen Tafeln, andererseits auch das aus Norton's Salz erhaltene Platinsemidiammoniumchlorid in reiner (salmiakfreier) wässriger Lösung mit Jodkalium versetzt, ein in fächerförmig gruppirten, rechteckigen, durch ein Doma

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich enthielt es schwefligs. Platinsemidiammoniumsilberoxyd.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 14, 225.

<sup>3)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 2, 499.

## 358 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

zugeschärften Prismen von den erwähnten optischen Eigenschaften krystallisirendes Jodid liefert.

Es unterliegt folglich keinem Zweifel, dass das aus Norton's Salz in so ungewöhnlicher Weise dargestellte Platinchlorid-Ammoniak, sonderbar genug, mit dem unsymmetrisch gebauten Platinsemidiammoniumchlorid identisch ist. Es wird schwierig sein, dem anomalen Silbersalz der Norton'schen Säure eine rationelle Formel zu geben, welche diese eigenthümliche Umsetzung erklärt.

Kopenhagen, Polytechnische Lehranstalt.

---

## Einwirkung von Sulfoeyansäure auf Alkohole;

von

Dr. Ernst Blankenhorn.

Liebig und Wöhler erhielten im Jahr 1830 durch Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol einen Körper, welchen sie ursprünglich für Cyansäureäther ansahen<sup>1)</sup>; erst im Jahr 1846 wurde derselbe bei genauerem Studium als der Aether einer neuen Säure erkannt und mit dem Namen „Allophansäureäther“ bezeichnet<sup>2)</sup>.

Das neben dem Aether gleichzeitig entstandene Urethan wurde erst später 1845 von ihnen in der bei Darstellung von Allophansäureäther restirenden Mutterlauge entdeckt<sup>3)</sup>. Mittelst Cyansäure wurden später auch die Allophansäureäther und Urethane anderer Alkohole erhalten und diese Darstellungsmethode dadurch zu einer allgemein gültigen erhoben.

Diese Thatsachen legten die Möglichkeit nahe, dass durch Einwirkung von Sulfoeyansäure auf Alkohole analoge, geschwefelte Allophansäureäther und Urethane sich bilden. Diese Vermuthung ist durch nachstehend mitgetheilte Versuche vollständig bestätigt. Durch folgenden Umstand wurde ich zu denselben veranlasst.

---

1) Pogg. Ann. 20, 395.

2) Ann. Chem. Pharm. 59, 291.

3) Ann. Chem. Pharm. 54, 370.

Gelegentlich einiger Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf alkoholische Lösungen von Sulfo-cyankalium erhielt Dr. L. Lössner durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf in Alkohol gelöstes Sulfo-cyankalium einen in feinen weissen Nadeln krystallisirenden Körper, für welchen er die empirische Formel:  $C_8 H_{18} N_4 S_4 O$  aufstellte<sup>1)</sup>. Diese merkwürdige Reaction glaubte ich um so eher einem eingehenden Studium unterwerfen zu können, als Hr. Lössner inzwischen die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sulfo-cyankalium in alkoholischer Lösung zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht hat.<sup>2)</sup>

Im Anschluss an die von Hr. Lössner gemachten Angaben liess ich zu einer kalten alkoholischen Sulfo-cyankaliumlösung Phosphorchlorür zutropfen. Es fand eine sehr heftige Reaction statt und schied sich Chlorkalium ab. Von diesem wurde abfiltrirt und der Alkohol durch Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade verjagt. Nach dem Erkalten zeigten sich in der zurückgebliebenen Flüssigkeit kleine, drusenförmig vereinigte Nadeln. Indessen schien diese Darstellungsmethode wegen der geringen Löslichkeit des Sulfo-cyankaliums in kaltem Alkohol nur wenig lohnend. Ergiebiger erwies sich zwar die Anwendung von heisser, concentrirter alkoholischer Sulfo-cyankaliumlösung, doch wurde auch diese Art der Darstellung wegen des Auftretens unerquicklicher, übel riechender Nebenprodukte bald wieder verworfen.

Da die Analyse des neuen Körpers vermuthen liess, dass der Phosphor bei der Bildung desselben sich durchaus nicht direkt betheiligt, so versuchte ich das Phosphorchlorür durch Anwendung von Alkohol, der zuvor mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigt worden war, zu ersetzen. In der That resultirte, wie schon die äusseren Kennzeichen ergaben und durch die Analyse festgestellt wurde, derselbe Körper. Ich fand später, dass sich an Stelle der alkoholischen Chlorwasserstoffsäure gewöhnliche concen-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 7, 474.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 10, 235.



### 360 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoxyansäure

trirte Chlorwasserstoffsäure anwenden liess, und blieb schliesslich bei folgender Darstellungsmethode stehen:

Zu einer heissen, concentrirten alkoholischen Sulfoxyankaliumlösung lässt man mittelst eines Zutropftrichters concentrirte Chlorwasserstoffsäure zufließen. Es findet eine heftige Reaction statt, die Flüssigkeit geräth in's Sieden, und Chlorkalium wird abgeschieden. Aus später zu erläuternden Gründen ist ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden; man unterbricht deshalb den Zufluss derselben, bevor noch alles Sulfoxyankalium zersetzt ist. Sobald die Reaction beendet scheint, filtrirt man ab und dampft die schwach gelbroth gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Dieselbe enthält freie Sulfoxyansäure, was daran zu erkennen ist, dass sie, der Essigsäure ähnlich, stechend riecht, Lakmuspapier stark röthet, sehr sauer schmeckt und Eisenoxydsalze dunkelroth färbt. Von Zeit zu Zeit versetzt man eine Probe der Lösung mit Wasser, um zu beobachten, ob ein Niederschlag entsteht, was stattfindet, wenn die Flüssigkeit auf etwa den sechsten Theil ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt ist. Lässt man jetzt erkalten, so scheidet sich eine Menge kleiner, feiner, sich drusenförmig vereinigender Nadeln ab, die durch das Saugfilter von der Mutterlauge getrennt werden. Man wäscht dieselben so lange mit kaltem Wasser ab, als das Filtrat noch Rhodanreaction zeigt, presst dann die Masse zwischen Filtrirpapier ab und trocknet bei 100°. Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge erhält man zwar noch weitere Mengen desselben Körpers, doch ist derselbe, wahrscheinlich durch etwas Persulfoxyansäure, schon gelblich gefärbt.

Durch langsame Abscheidung aus Alkohol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Aether erhält man die Substanz in regelmässigen prismatischen Kryställchen, die Perlmutterglanz zeigen. Sie sind geruchlos, besitzen aber einen eigenthümlich bitteren Geschmack. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, er wird davon, gleichsam wie fettig, nur schwierig benetzt und schwimmt deshalb

auf Wasser. In kochendem Wasser oder siedendem Aether löst er sich etwas, jedoch nur langsam; das beste Lösungsmittel ist siedender Alkohol. Der Schmelzpunkt des Körpers fällt mit dem Zerzetzungs- punkt nahe zusammen und liegt zwischen 170° und 175°.

Der mehrfach umkrystallisirte Körper wurde der Analyse unterworfen. Die Verbrennungen wurden vermittelst chromsauren Bleioxyd's ausgeführt, unter Vorlage von reichlichen Mengen blanker Kupferdrehspäne.

Bestimmung von Kohlenstoff u. Wasserstoff.

0,15 Grm. Substanz gaben 0,1601 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,04366 Grm. C = 29,1 pCt. C, 0,0676 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,0075 Grm. H = 5,0 pCt. H.

0,238 Grm. Substanz gaben 0,254 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,06927 Grm. C = 29,1 pCt. C, 0,111 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,01233 Grm. H = 5,18 pCt. H.

0,128 Grm. Substanz gaben 0,1374 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,03747 Grm. C = 29,22 pCt. C, 0,0567 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,0063 Grm. H = 4,92 pCt. H.

Der Stickstoffgehalt wurde durch die volumetrische Methode nach Dumas ermittelt.

0,236 Grm. Substanz gaben 36 Cc. Stickgas = 0,0407 Grm. N = 17,24 pCt. N.

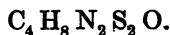
0,2037 Grm. Substanz gaben 30 Cc. Stickgas = 0,34565 Grm. N = 16,96 pCt. N.

Die Schwefelbestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode im Einschmelzrohr ausgeführt.

0,197 Grm. Substanz gaben 0,56 Grm. Ba SO<sub>4</sub>, entsprechend 0,0769 Grm. S = 39,04 pCt. S.

0,114 Grm. Substanz gaben 0,326 Grm. Ba SO<sub>4</sub>, entsprechend 0,0448 Grm. S = 39,27 pCt. S.

Aus den oben angeführten Analysen lässt sich folgende empirische Formel berechnen:

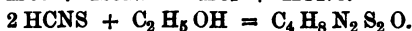


| Berechnet.                  | Gefunden. |       |       |
|-----------------------------|-----------|-------|-------|
| C <sub>4</sub> = 48 = 29,26 | 29,1      | 29,1  | 29,22 |
| H <sub>8</sub> = 8 = 4,88   | 5,0       | 5,18  | 4,92  |
| N <sub>2</sub> = 28 = 17,07 | 17,24     | 16,96 |       |
| S <sub>2</sub> = 64 = 39,03 | 39,04     | 39,27 |       |
| O = 16 = 9,76               |           |       |       |
| 164 = 100,00.               |           |       |       |

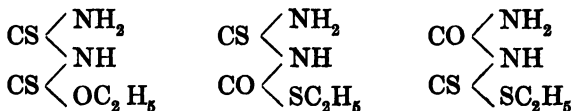
### 362 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

Hr. Lössner hatte vorläufig die Formel  $C_8 H_{18} N_4 S_4 O$  angegeben.

Zur Erkenntniss der Constitution des Körpers war zunächst die Art seiner Darstellung näher in's Auge zu fassen. Dieselbe brachte mich auf die Vermuthung, dass die durch Chlorwasserstoffsäure frei gemachte Sulfoeyansäure in statu nascendi direkt auf den Alkohol einwirke. Die Reaction konnte dann möglicherweise folgendermassen verlaufen.



Da nun durch Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole Allophansäureäther erhalten werden, so wurde die Möglichkeit nahe gelegt, dass der durch Einwirkung von Sulfoeyansäure auf Alkohol entstandene Körper ein geschwefelter Allophansäureäther sein könnte. Diese Vermuthung wurde in hohem Grad durch eine Mittheilung Amato's<sup>1)</sup> begünstigt, nach welcher Allophansäureäther durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf in Alkohol gelöstes cyansaures Kali erhalten wird; ja die von Amato beschriebene Darstellungsmethode ist der von mir aufgefundenen fast vollkommen analog. Und in der That gestattet auch die durch zahlreiche, mit Sorgfalt ausgeführte, unter sich übereinstimmende Analysen gesicherte empirische Formel die Aufstellung von drei Constitutionsformeln, wie sie einem zweifach geschwefelten Allophansäureäther zukommen könnten.



Es galt daher nunmehr zu untersuchen, ob die bei Einwirkung anderer Körper auf den vermeintlichen zweifach geschwefelten Allophansäureäther auftretenden Reactionen die Richtigkeit der einen oder anderen aufgestellten Constitutionsformeln erweisen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 18, 414.

Zu diesem Zweck bereitete ich mir eine gesättigte Lösung des Körpers in etwa 50 theilg. Alkohol. Dieselbe reagirt neutral und verändert ihre Farbe auf Zusatz von Eisenchlorid, auch beim Kochen nicht im Mindesten.

Salpetersaures Silber erzeugt in ihr einen weissen, käsigen Niederschlag, der sich rasch braun, zuletzt schwarz färbt. In heissen Lösungen entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag.

Durch essigsaures Blei wird ein heller, sich rasch dunkler färbender, rothbrauner Niederschlag gefällt, der beim Kochen und längeren Stehen schwarz wird.

Quecksilberchlorid bringt in der Lösung einen weissen, sich beim Kochen nicht verändernden Niederschlag hervor, welcher sich, auf dem Filter mit Ammoniak übergossen, nach einiger Zeit schwarz färbt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen schwarzen, schwefelsaures Kupferoxyd einen schmutzig grünen Niederschlag. Letzterer färbt sich beim Kochen braun.

Salpetersaures Wismuth gibt einen weissen Niederschlag, der beim Kochen braun, dann schwarz wird und sich in Salpetersäure löst.

Molybdänsaures Ammoniak erzeugt eine weisse Fällung, die sich beim Erwärmen durch Reduction der Molybdänsäure zu Oxyd mit schöner blauer Farbe löst.

Schwefelsaures Nickel, salpetersaures Kobalt, Chlor-, Brom- und Jodkalium geben keine Fällungen.

Ausführlicher wurde das Verhalten des Körpers gegen Ammoniak und Anilin studirt.

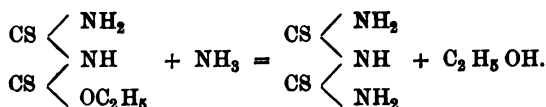
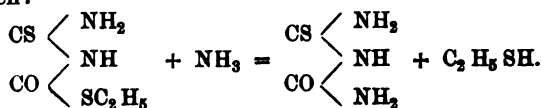
#### a. Verhalten gegen Ammoniak.

Durch Untersuchungen A. W. Hofmann's<sup>1)</sup> ist erkannt worden, dass Allophansäureäther durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck und bei höheren Temperaturen in Biuret und Alkohol umgewandelt werden. Ich durfte demnach hoffen durch Einwirkung von Ammoniak auf den vermeintlichen zweifach geschwefelten Allophansäureäther

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 4, 262.

### 364 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

ein Mono- oder Disulfobiuret oder resp. Mercaptan neben Alkohol zu erhalten, z. B. nach folgenden Formelgleichungen:



Zu diesem Zweck erhitzte ich den Körper mit alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschlossen auf etwa 150°. Beim Öffnen derselben machte sich ein nur ganz unbedeutender Druck und geringer Geruch nach Aethylmercaptan bemerkbar. Aus der etwas eingedampften und wieder erkalteten Flüssigkeit schieden sich schöne, weisse Krystallnadeln ab, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich waren. Aus verdünnten, wässrigen Lösungen umkrystallisirt, bildete der Körper schön ausgebildete Würfel, aus concentrirten dagegen lange Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als aus kleinen, an einander gereihten Würfelchen bestehend, erkennen lassen.

Die erwärmte und mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung des Körpers in Wasser löst frisch gefälltes Chlorsilber mit Leichtigkeit auf, und setzt beim Erkalten schöne, glänzende, weisse Krystallnadeln ab. Der Schmelzpunkt wurde zu 167° ermittelt.

Mehrere Verbrennungsanalysen mit chromsaurem Blei lieferten folgende Resultate:

0,186 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,109$  Grm., entsprechend 0,02973 Grm. C = 15,98 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,092$  Grm., entsprechend 0,01022 Grm. H = 5,49 pCt. H.

0,261 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,154$  Grm., entsprechend 0,042 Grm. C = 16,09 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,127$  Grm., entsprechend 0,0141 Grm. H = 5,4 pCt. H.

0,4025 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,232$  Grm., entsprechend 0,06328 Grm. C = 15,72 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,1975$  Grm., entsprechend 0,02194 Grm. H = 5,45 pCt. H.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die volumetrische Methode gewählt.

0,216 Grm. Subst. gaben 71 Cc. Stickgas = 0,07951 Grm. N = 36,81 pCt. N.

Die Schwefelbestimmung wurde mit concentrirter Salpetersäure im Einschmelzrohr ausgeführt.

0,307 Grm. Substanz gaben  $\text{Ba SO}_4$  = 0,94 Grm., entsprechend 0,1291 Grm. S = 42,05 pCt. S.

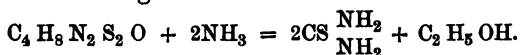
Aus diesen Analysen lässt sich die empirische Formel  $\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{S}$  berechnen.

Sulfoharnstoff  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  verlangt:

| Berechnet.      | Gefunden. |       |       |
|-----------------|-----------|-------|-------|
| C = 12 = 15,8   | 15,98     | 16,09 | 15,72 |
| S = 32 = 42,1   | 42,05     |       |       |
| 2N = 28 = 36,84 | 36,81     |       |       |
| 4H = 4 = 5,26   | 5,49      | 5,4   | 5,45  |
| 76 = 100,00.    |           |       |       |

Die Analysen sowohl, als auch die Eigenschaften des erhaltenen Körpers, mit Ausnahme des abweichenden Schmelzpunktes, ergeben das merkwürdige Resultat, dass durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei höheren Temperaturen auf den vermeintlichen geschwefelten Allophansäureäther, Sulfoharnstoff resultirt. Worauf die Abweichung des Schmelzpunkts von dem aus Sulfocyanammonium erhaltenen Sulfoharnstoff (149°) beruht, muss späteren Versuchen zu erforschen überlassen bleiben.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den geschwefelten Allophansäureäther geht daher nach folgender Gleichung vor sich:



Die von mir schon früher<sup>1)</sup> ausgesprochene Vermuthung, dass der zweifach geschwefelte Allophansäureäther sich zunächst durch Erhitzen mit Alkohol in geschwefeltes Urethan, und dieses dann durch Einwirkung von Ammoniak in Sulfoharnstoff verwandeln würde<sup>1)</sup>, bewahrheitete sich nicht. Vielmehr erleidet der Aether beim Erhitzen mit Alkohol auf etwa 160° eine vollständige Zer-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 9, 447.

### 366 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

setzung. Die Röhren zeigen beim Oeffnen bedeutenden Druck und es entweicht ein unangenehm riechendes Gas, das zur näheren Untersuchung in eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd geleitet wurde. Hierdurch wurde eine weisse, krystallinische Masse erhalten, deren Analyse auf ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Bender'schem Salz schliessen liess. Das Gas scheint demnach ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxysulfid zu sein. Die Flüssigkeit selbst enthält Schwefel, Rhodanammonium und ein rothgelbes nach Mercaptan widerlich riechendes Oel, das nicht näher untersucht wurde.

Ueberlässt man den zweifach geschwefelten Allophansäureäther in der Kälte einige Zeit der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, so macht sich schon nach 24 Stunden ein intensiver Geruch nach Mercaptan bemerkbar, während der Allophansäureäther vollkommen gelöst erscheint. Nach etwa 8 Tagen wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingedampft, die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle mittelst Filtrirpapier abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Hierbei schied sich ein Gemenge von langen farblosen Prismen und seideglänzenden Würfeln aus. Erstere wurden als Harnstoff, letztere als Sulfoharnstoff erkannt, doch war es nicht möglich, beide vollständig von einander zu trennen. Auch die Elementaranalyse lieferte Mittelwerthe, wie sie für ein Gemenge von Harnstoff und Sulfoharnstoff zu erwarten waren.

0,165 Grm. Substanz gaben  $\text{CO}_2 = 0,1075$  Grm., entsprechend 0,02923 Grm. C = 17,7 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,09$  Grm., entsprechend 0,01 Grm. H = 6,06 pCt. H.

Harnstoff verlangt: 20 pCt. C u. 6,67 pCt. H.

Sulfoharnstoff verlangt: 15,8 pCt. C u. 5,26 pCt. H.

Durch Einwirkung von Ammoniak in der Kälte auf den zweifach geschwefelten Allophansäureäther wird daher Harnstoff, Aethylmercaptan und Sulfoharnstoff im Sinne folgender Gleichung gebildet:



## b. Verhalten gegen Anilin.

Durch Einwirkung von Anilin auf Allophansäureäther erhielt A. W. Hofmann diphenylirtes Biuret<sup>1)</sup>; der Analogie nach sollte daher der zweifach geschwefelte Allophansäureäther auch ein geschwefeltes diphenylirtes Biuret liefern, obschon das Verhalten jenes Körpers gegen Ammoniak diese Erwartung nicht sehr begünstigte.

Erhitzt man den geschwefelten Allophansäureäther mit Anilin in einer mit aufrechtem Kühler verbundenen Retorte im Wasserbade, so löst sich der Körper bald auf, während Aethylmercaptan, durch den widerlichen Geruch bemerkbar, entweicht und, zum Theil zu Tropfen verdichtet, sich an den Wänden des Gefäßes absetzt. Ammoniak konnte nicht nachgewiesen werden. Nach etwa 36 Stunden ist die Reaction beendet, und die Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Nachdem letzterer auf einem Filter durch Waschen mit Alkohol von dem anhaftenden überschüssigen Anilin befreit worden war, hinterblieb eine Masse, welche durch Behandeln mit Wasser in einen darin ziemlich leicht und einen fast unlöslichen Theil zerlegt werden konnte.

Der in Wasser lösliche Körper bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren schöne, seideglänzende Würfel, welche alle Eigenschaften des Sulfoharnstoffs zeigten.

Die Analysen, mittelst chromsaurem Blei ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

0,1267 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,073$  Grm., entsprechend 0,01991 Grm. C = 15,71 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,0625$  Grm., entsprechend 0,007 Grm. H = 5,5 pCt. H.

0,1245 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,0721$  Grm., entsprechend 0,01964 Grm. C = 15,78 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,0595$  Grm., entsprechend 0,0066 Grm. H = 5,27 pCt. H.

Die wie im Vorigen ausgeführte Schwefelbestimmung ergab:

0,247 Grm. Subst. gaben  $\text{BaSO}_4 = 0,76$  Grm., entsprechend 0,1043 Grm. S = 42,2 pCt. S.

1) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 262.



### 368 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt.

0,1175 Grm. Subst. gaben 39 Cc. Stickgas = 0,04359 Grm. N = 37,1 pCt. N.

Sulfoharnstoff verlangt:

| Berechnet.   | Gefunden. |       |
|--|-----------|-------|
| C = 12 = 15,8  | 15,71     | 15,78 |
| S = 32 = 42,1  | 42,2      |       |
| 2N = 28 = 36,84  | 37,1      |       |
| 4H = 4 = 5,26  | 5,5       | 5,27  |
| <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 76 = 100,00. |           |       |

Der andere in Wasser fast unlösliche Theil des durch Einwirkung von Anilin auf den geschwefelten Allophan-säureäther erhaltenen Produktes löst sich leicht in heissem, absolutem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, seideglänzenden, prismatischen Kryställchen, deren Schmelzpunkt zu 233° gefunden wurde. Der Körper erwies sich schwefelfrei, und wurde zunächst der vollständigen Elementaranalyse unterworfen.

0,279 Grm. Subst. gaben CO<sub>2</sub> = 0,75 Grm., entsprechend 0,20455 Grm. C = 73,3 pCt. C, H<sub>2</sub>O = 0,142 Grm., entsprechend 0,01578 Grm. H = 5,66 pCt. H.

0,182 Grm. Subst. gaben CO<sub>2</sub> = 0,49 Grm., entsprechend 0,1337 Grm. C = 73,4 pCt. C, H<sub>2</sub>O = 0,095 Grm., entsprechend 0,01056 Grm. H = 5,8 pCt. H.

0,1635 Grm. Subst. gaben CO<sub>2</sub> = 0,438 Grm., entsprechend 0,11973 Grm. C = 73,25 pCt. C, H<sub>2</sub>O = 0,086 Grm., entsprechend 0,00955 Grm. H = 5,84 pCt. H.

Die volumetrischen Stickstoffbestimmungen ergaben:

0,238 Grm. Subst. gaben 28 Cc. Stickgas = 0,0322792 Grm. N = 13,56 pCt. N.

0,131 Grm. Subst. gaben 15 Cc. Stickgas = 0,01767854 Grm. N = 13,5 pCt. N.

0,19 Grm. Subst. gaben 22 Cc. Stickgas = 0,0213726 Grm. N = 13,23 pCt. N.

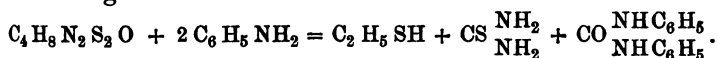
Die analytischen Resultate führen zu der empirischen Formel: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, welche mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften des Körpers dem symmetrisch zusammengesetzten Diphenylharnstoff  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{NH} \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$  zukommt.

Derselbe verlangt:

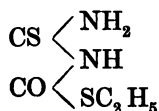
| Berechnet.    |       | Gefunden. |      |       |
|---------------|-------|-----------|------|-------|
| 13 C = 156 =  | 73,6  | 73,3      | 73,4 | 73,25 |
| 12 H = 12 =   | 5,64  | 5,66      | 5,8  | 5,84  |
| 2 N = 28 =    | 13,21 | 13,56     | 13,5 | 13,23 |
| O = 16 =      | 7,55  |           |      |       |
| <hr/>         |       |           |      |       |
| 212 = 100,00. |       |           |      |       |

Zur weiteren Identifizierung mit Diphenylharnstoff wurde der Körper mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, wobei sofort der charakteristische, widerliche Geruch nach Phenylcyanat bemerkbar wurde.

Die Einwirkung von Anilin auf zweifach geschwefelten Allophansäureäther liefert somit Sulfoharnstoff, Diphenylharnstoff und Aethylmercaptan, im Sinne folgender Gleichung:



Das bei dieser Umsetzung constatirte Auftreten von Sulfoharnstoff neben einem carbonylhaltigen Harnstoff, sowie das Entweichen von Aethylmercaptan machen es höchst wahrscheinlich, dass auch in dem zweifach geschwefelten Allophansäureäther die Radicale CS u. CO vorhanden und das zweite Schwefelatom mit dem Aethylradical verbunden ist. Ich halte hiernach von den drei im Eingange für möglich bezeichneten Formeln die Formel:



für die dem Wesen und Verhalten des Körpers am Meisten entsprechende; um so mehr als dieselbe sich auch am geeignetsten erweist, über die in der Kälte durch Ammoniak bewirkte Umsetzung des Disulfoallophansäureäthyläthers in Harnstoff, Sulfoharnstoff u. Aethylmercaptan befriedigenden Aufschluss zu geben. Es ist hiernach die anfangs befremdende Thatsache, dass der Aether bei höheren Temperaturen mit Ammoniak Sulfoharnstoff und Alkohol bildet, ohne dass als gleichzeitiges Zersetzungsprodukt Carbonylharnstoff nachgewiesen werden konnte,

370 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure auf ein vollständiges Zerfallen desselben, möglicherweise verbunden mit molekularer Umlagerung, zurückzuführen; eine Annahme, welche durch das Verhalten des Disulfoallophansäureäthers gegen Alkohol bei ungefähr gleich hohen Temperaturen bestätigt wird.

### Einwirkung von Barythydrat auf den Disulfoallophansäureäthyläther.

Der von Liebig und Wöhler entdeckte Allophansäureäthyläther wird durch Barytwasser unter Bildung von allophansaurem Baryt zersetzt. Zur Untersuchung, in wie weit der zweifach geschwefelte Allophansäureäther dem sauerstoffhaltigen sich analog verhielte, brachte ich ersteren mit krystallisirtem Barythydrat durch Zusammenreiben in möglichst innige Berührung und fügte nach und nach, ohne zu erwärmen, alkoholhaltiges Wasser zu. Nachdem sich der Aether vollständig gelöst hatte, wurde von dem überschüssigen Barythydrat in ein verschliessbares Gefäss abfiltrirt. Nach einigen Tagen hatte sich ein weisser Niederschlag zu Boden gesetzt, und intensiver Mercaptangeruch wurde beim Oeffnen des Gefässes wahrgenommen.

Der weisse Niederschlag erwies sich durch die Analyse als Baryumcarbonat.

0,718 Grm. Subst. gaben  $\text{Ba SO}_4 = 0,849$  Grm., entsprechend 0,4992 Grm. Ba = 69,52 pCt. Ba.

$\text{Ba CO}_3$  verlangt 69,54 pCt. Ba.

Die Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft, mit Alkohol ausgezogen; der aus letzterem auskrystallisirende Körper aus Wasser umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

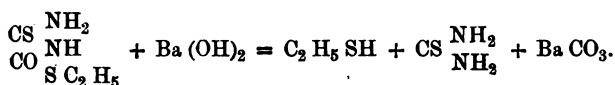
Dieselbe ergab:

0,214 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,124$  Grm., entsprechend 0,0338 Grm. C = 15,79 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,108$  Grm., entsprechend 0,012 Grm. H = 5,6 pCt. H.

Sulfoharnstoff verlangt 15,8 pCt. C u. 5,26 pCt. H.

Auch sämtliche chemische und physikalische Eigenschaften kennzeichneten den Körper als Sulfoharnstoff.

Demnach zerfällt der Disulfoallophansäureäther durch Einwirkung von Barythydrat in Mercaptan, Sulfoharnstoff und Kohlensäure, entsprechend der Gleichung:



Analoge Zersetzung erleidet der Aether durch Einwirkung von in Alkohol gelöstem Kaliumhydroxyd. Zwar scheidet sich hierbei nach einiger Zeit eine blau schillernde, gelatinöse Masse ab (möglicherweise das Kaliumsalz einer geschwefelten Allophansäure), sehr bald aber, und besonders rasch beim Stehen an der Luft, tritt Zersetzung in Kaliumcarbonat, Sulfoharnstoff und Aethylmercaptan ein, so dass es unmöglich war, eine Analyse des gelatinösen Salzes anzustellen.

Es ist mir bisher nicht gelungen, auf die beim Aethylalkohol ausführlich erörterte Darstellungsmethode auch geschwefelte Allophansäureäther anderer Alkohole zu erhalten. So schien z. B. der dem Allophansäureäthyläther analoge zweifach geschwefelte Methyläther vollkommen unbeständig, während der Versuch, den analogen Allophansäureisobutyläther zu erhalten, zunächst an der fast vollkommenen Unlöslichkeit des Sulfoeyankaliums in Isobutylalkohol scheiterte. Auch eine weitere Variation der Darstellungsweise, die darauf beruht, auf mit Chlorwasserstoffsäure gesättigten Isobutylalkohol eine wässrige Sulfoeyankaliumlösung einwirken zu lassen, führte nicht zum gewünschten Resultat, weil durch die Anwesenheit reichlicher Mengen Wasser in erster Linie die Bedingungen zur Bildung von Persulfoeyansäure gegeben scheinen.

Trotz dieser negativen Resultate glaube ich fast mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass sich, bei weiterer Aenderung der Versuchsbedingungen, durch Einwirkung von Sulfoeyansäure auch die zweifach geschwefelten Allophansäureäther anderer Alkohole werden erhalten lassen, eine Erwartung, die durch anderweitige, auf

## 372 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

Anregung von Hr. Dr. Keil angestellte Versuche bereits neue Stützpunkte gewonnen hat.

### Darstellung geschwefelter Urethane.

Die besonders durch Versuche von A. W. Hofmann erwiesene und bereits im Eingange berührte Thatsache, dass in der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole die Bedingungen zur Entstehung von Allophansäureäthern einerseits und Urethanen andererseits gegeben sind, liess vermuthen, dass in der bei Darstellung des Disulfoallophansäureäthers restirenden Mutterlauge auch ein geschwefeltes Urethan enthalten sein könne. Es gelang in der That leicht, einen Körper darin nachzuweisen, welcher zu diesem Schlusse berechtigt, doch war derselbe durch unerquickliche, übelriechende Nebenprodukte verunreinigt, von denen er nicht vollständig getrennt werden konnte.

Hatten nun zahlreiche Versuche, wie ich bereits früher betonte, ergeben, dass die Entstehung des Allophansäureäthers abhängig ist von einer Unterbrechung des Zuflusses der Chlorwasserstoffsäure, bevor sich noch alles Sulfoeyankalium zersetzt hat, so zeigte sich umgekehrt, dass die Bildung des geschwefelten Urethan's durch überschüssig angewandte Chlorwasserstoffsäure begünstigt wird.

Auf Grund dieser Beobachtung liess ich auf eine alkoholische Lösung von Sulfoeyankalium überschüssige Chlorwasserstoffsäure einwirken, und erhielt nach Entfernung des Chlorkaliums ein fast farbloses Filtrat, aus dem sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade viel Salmiak ausschied, unter Entweichen eines gelben flüchtigen Oeles, das die Augen heftig zu Thränen reizte. Die durch ein Saugfilter vom Salmiak getrennte, schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit wurde über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die mittelst chromsauren Bleis ausgeführten Elementaranalysen ergaben:

0,3345 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,417$  Grm., entsprechend 0,1135

Grm. C = 33,93 pCt. C, H<sub>2</sub>O = 0,205 Grm., entsprechend 0,02278 Grm.  
H = 6,81 pCt. H.

0,2145 Grm. Subst. gaben CO<sub>2</sub> = 0,268 Grm., entsprechend 0,0731  
Grm. C = 34,08 pCt. C, H<sub>2</sub>O = 0,132 Grm., entsprechend 0,01467 Grm.  
H = 6,84 pCt. H.

0,145 Grm. Subst. gaben CO<sub>2</sub> = 0,181 Grm., entsprechend 0,049364  
Grm. C = 34,08 pCt. C, H<sub>2</sub>O = 0,09 Grm., entsprechend 0,01 Grm. H  
= 6,89 pCt. H.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der volumetrischen Methode ausgeführt.

0,236 Grm. Subst. gaben 29 Cc. Stickgas = 0,0321536 Grm. N  
= 13,62 pCt. N.

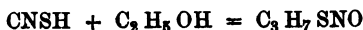
Die Schwefelbestimmung gelingt nicht immer. Zur vollständigen Oxydation des Schwefels muss die Substanz, mit höchst concentrirter Salpetersäure und chromsaurem Kali in Röhren eingeschlossen, mehrere Tage auf 220° erhitzt werden.

0,1755 Grm. Subst. gaben BaSO<sub>4</sub> = 0,391 Grm., entsprechend 0,05374  
Grm. S = 30,6 pCt. S.

Aus den Resultaten dieser Analysen berechnet sich die empirische Formel: C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SNO.

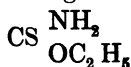
| Berechnet.    |       | Gefunden. |       |       |
|---------------|-------|-----------|-------|-------|
| 3 C = 36 =    | 34,28 | 33,93     | 34,08 | 34,08 |
| S = 32 =      | 30,47 | 30,6      |       |       |
| O = 16 =      | 15,24 |           |       |       |
| N = 14 =      | 13,34 | 13,62     |       |       |
| 7 H = 7 =     | 6,67  | 6,81      | 6,84  | 6,89  |
| 105 = 100,00. |       |           |       |       |

Es hatte sich also in der That ein Molecül Aethylalkohol mit einem Molecül Sulfoeyansäure nach der Gleichung:

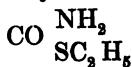


vereinigt, und es liess sich demnach fast mit Sicherheit annehmen, dass der neue Körper ein geschwefeltes Urethan sein werde. Der empirischen Formel C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SNO entsprechen folgende zwei isomere Körper von der Constitution eines geschwefelten Urethans:

Xanthogenamid



Carbonylsulfäthylamin



### 374 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoocyansäure

Beide Körper wurden von Conrad und Salomon in einer Abhandlung über geschwefelte Urethane<sup>1)</sup> näher beschrieben.

Zur Identifizierung des erhaltenen Körpers mussten daher dessen Eigenschaften und Verhalten zunächst Gegenstand der Untersuchung werden. Bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, erstarrt derselbe in einer Kältemischung bei etwa 10° zu einer weissen, krystallinischen Masse von strahliger Struktur, die bei 18° wieder zu schmelzen beginnt. Er ist leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in kaltem, reagirt neutral und zeigt keine Rhodanreaction.

Mit Platinchlorid gibt der Körper einen gelben, später sich rothbraun färbenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid erzeugt mit ihm eine weisse, salpetersaures Silber eine schmutzig weisse Fällung; letztere wird bei längerem Stehen oder Erhitzen schwarz.

Schwefelsaures Kupferoxyd scheidet ein schmutzig weisses Pulver ab, das sich in der Wärme schwärzt.

Thalliumhydroxyd<sup>2)</sup> bewirkt in der Lösung des Körpers eine schwarzbraune Fällung.

Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Bleioxyd bilden mit demselben Schwefelmetall unter Entwicklung eines die Augen stark angreifenden, widerlichen Geruchs.

Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Bei längerem Stehen oder Erwärmen entwickelt die Lösung viel schweflige Säure. Salpetersäure greift sie stark an, mit Chlorwasserstoffsäure bildet sie, wie schon bei ihrer Darstellung beobachtet, Salmiak und ein gelbes flüchtiges Oel.

Lässt man die ölige Flüssigkeit längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich daraus schöne, grosse,

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 10, 28.

<sup>2)</sup> Erhalten aus metallischem Thallium, welches mit Wasser übergossen, längere Zeit der Luft ausgesetzt wurde.

monokline Tafeln ab. Der grösste Theil dieser Krystalle schmilzt schon durch die Wärme der Hand, nur eine geringe Menge konnte durch Abpressen mit Filtrirpapier von dem anhaftenden Oel befreit und näher untersucht werden. Dieser bei etwas über  $100^{\circ}$  schmelzende Körper wurde durch seine Eigenschaften als mit dem von Salomon erhaltenen Carbonylsulfäthylamin<sup>1)</sup> identisch erkannt. Doch bildet er nur den bei weitem kleinsten Theil der öligen Flüssigkeit, deren oben angeführte Reaktionen vielmehr auf überwiegende Mengen von Xanthogenamid schliessen lassen, eine Vermuthung, welche auch durch das Verhalten des Körpers gegen Ammoniak bestätigt wird. Mit alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschlossen und auf etwa  $100^{\circ}$  erhitzt geht derselbe in Rhodanammonium und Alkohol unter gleichzeitigem Auftreten einer geringen Menge Harnstoff und Mercaptan über.

Die durch Einwirkung von Salzsäure im Ueberschuss auf eine alkoholische Sulfoeyankaliumlösung erhaltene ölige Flüssigkeit besteht demnach zum grössten Theil aus Xanthogenamid, vermischt mit geringen Mengen von Carbonylsulfäthylamin, durch welches letzteres vielleicht auch der Schmelzpunkt des Gemenges (auf  $18^{\circ}$ ) herabgedrückt wird. Xanthogenamid schmilzt bei  $35^{\circ}$ .

Es ist mir bisher nicht gelungen eine vollständige Trennung beider gleichzeitig neben einander entstandener Monosulfurethane zu erzielen, wobei freilich bemerkt werden muss, dass diese Versuche in den Monaten Juni und Juli bei hoher Sommertemperatur ausgeführt wurden. Es wäre möglich, dass das über  $100^{\circ}$  schmelzende Carbonylsulfäthylamin sich nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur vollständiger abscheiden lässt.

### Darstellung von Methylsulfurethan.

Ein Theil der, durch Einwirkung von Sulfoeyansäure auf Methylalkohol bei Gegenwart von überschüssiger Chlor-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 7, 256.



### 376 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

wasserstoffsäure resultirenden, öligen Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer aus langen, feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche sich leicht in Aether, weniger in Alkohol und heissem Wasser löst. Aus ersterem umkrystallisirt, bildet der Körper grosse, monokline Prismen, die sich wie fettig anfühlen und eigenthümlichen Geruch besitzen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen  $95^{\circ}$  u.  $98^{\circ}$ .

Die mittelst chromsaurem Blei ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate.

0,164 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,158$  Grm., entsprechend 0,0431 Grm. C = 26,28 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,085$  Grm., entsprechend 0,00944 Grm. H = 5,82 pCt. H.

0,197 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,191$  Grm., entsprechend 0,0521 Grm. = 26,45 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,1$  Grm., entsprechend 0,0111 Grm. H = 5,65 pCt. H.

0,24 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,2315$  Grm., entsprechend 0,06314 Grm. C = 26,3 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,123$  Grm., entsprechend 0,01361 Grm. H = 5,67 pCt. H.

Die volumetrische Stickstoffbestimmung ergab:

0,1735 Grm. Subst. gaben 24,5 Cc. Stickgas = 0,02706782 Grm. N = 15,6 pCt. N.

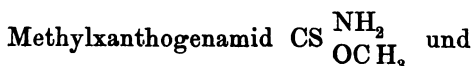
Auch bei diesem Körper ist die Bestimmung des Schwefels mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, und gelingt nur bei Anwendung von sehr concentrirter Salpetersäure und chromsaurem Kali bei hohen Temperaturen.

0,234 Grm. Subst. gaben  $\text{BaSO}_4 = 0,594$  Grm., entsprechend 0,08158 Grm. S = 34,86 pCt. S.

Die empirische Formel des durch Vereinigung von einem Molecül Sulfoeyansäure mit einem Molecül Methylalkohol entstandenen Methylsulfurethans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}$  verlangt:

| Berechnet.       | Gefunden. |       |      |
|------------------|-----------|-------|------|
| 2 C = 24 = 26,37 | 26,28     | 26,45 | 26,3 |
| S = 31 = 35,16   | 34,86     |       |      |
| N = 14 = 15,4    | 15,6      |       |      |
| O = 16 = 17,57   |           |       |      |
| 5 H = 5 = 5,5    | 5,82      | 5,65  | 5,67 |
| 91 = 100,00.     |           |       |      |

Es galt nun auch hier, ähnlich wie beim Aethylalkohol, zu entscheiden, ob die vorliegende Substanz ein Gemenge der beiden möglichen isomeren, geschwefelten Methylurethane sei, nämlich von:



oder ob dieselbe ein einheitliches Produkt repräsentirt.

Die Lösung des fraglichen Körpers in etwa 20 pCt. Alkohol enthaltendem Wasser reagirt neutral und zeigt auch beim Erwärmen mit Eisenoxydsalzen keine Rhodanreaction.

Salpetersaures Silber erzeugt in ihr einen gelblich-weissen, käsigen Niederschlag.

Platinchlorid gibt eine helle orangegelbe, Quecksilberchlorid eine weisse Fällung.

Schwefelsaures Kupfer scheidet aus der Lösung des Körpers eine schmutzig weisse, käsige Masse ab, während Thalliumhydroxyd eine braungelbe flockige Fällung gibt.

Sämmtliche Niederschläge verändern sich beim Stehen an der Luft oder in der Hitze nicht im Mindesten.

Von concentrirter Salpetersäure wird der Körper sehr heftig angegriffen; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter Entwicklung von schwefliger Säure auf. Ein geringer Theil lässt sich durch Wasser unverändert wieder abscheiden.

Ausführlicher wurde das Verhalten des Körpers gegen Ammoniak und Anilin studirt.

#### a. Verhalten gegen Ammoniak.

Erhitzt man die Substanz mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 120°, so macht sich beim Oeffnen derselben intensiver Mercaptangeruch bemerkbar. Die nach dem Eindampfen aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden prismatischen Krystalle hatten

### 378 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

den Schmelzpunkt 130°, waren schwefelfrei und zeigten auch die übrigen Eigenschaften des gewöhnlichen Harnstoffs.

Die Analysen ergaben:

0,155 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,1125$  Grm., entsprechend 0,03068 Grm. C = 19,79 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,095$  Grm., entsprechend 0,01055 Grm. H = 6,8 pCt. H.

0,1675 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,122$  Grm., entsprechend 0,03327 Grm. C = 19,86 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,103$  Grm., entsprechend 0,01144 Grm. H = 6,83 pCt. H.

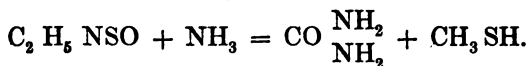
0,1385 Grm. Subst. gaben 58 Cc. Stickgas = 0,0650498 Grm. N = 46,9 pCt. N.

0,187 Grm. Subst. gaben 76 Cc. Stickgas = 0,08733046 Grm. N = 46,7 pCt. N.

Die Formel  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  verlangt:

| Berechnet.      | Gefunden. |       |
|-----------------|-----------|-------|
| C = 12 = 20     | 19,79     | 19,86 |
| O = 16 = 26,67  |           |       |
| 2N = 28 = 46,66 | 46,9      | 46,7  |
| 4H = 4 = 6,67   | 6,8       | 6,83  |
| 60 = 100,00.    |           |       |

Durch Erhitzen mit Ammoniak spaltet sich demnach das fragliche Monosulfmethylurethan in Methylmercaptan und Harnstoff im Sinne folgender Gleichung:



#### b. Verhalten gegen Anilin.

Erhitzt man das Methylmonosulfurethan mit Anilin im Wasserbad, so löst sich dasselbe in letzterem auf unter Entwicklung von Methylmercaptan und Ammoniak. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit lange, prismatische Nadeln aus, die alle Eigenschaften des symmetrisch zusammengesetzten Diphenylharnstoffs zeigen.

Die wie im Vorigen ausgeführten Verbrennungsanalysen ergaben folgende Resultate:

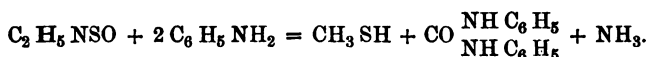
0,165 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,444$  Grm., entsprechend 0,1211 Grm. C = 73,4 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,087$  Grm., entsprechend 0,00967 Grm. H = 5,86 pCt. H.

0,210 Grm Subst. gaben 25 Cc. Stickgas = 0,02765712 Grm. N = 13,17 pCt. N.

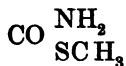
Die Formel  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  verlangt:

| Berechnet.                | Gefunden. |
|---------------------------|-----------|
| $13\text{C} = 156 = 73,6$ | 73,4      |
| $12\text{H} = 12 = 5,64$  | 5,86      |
| $2\text{N} = 28 = 13,21$  | 13,17     |
| $\text{O} = 16 = 7,55$    |           |
| $212 = 100,00.$           |           |

Durch Einwirkung von Anilin auf den betreffenden Körper bildet sich demnach Diphenylharnstoff, Ammoniak und Methylmercaptan nach folgender Gleichung:



Die bei der Einwirkung von Ammoniak u. Anilin auf das Monomethylsulfurethan beobachtete Bildung carbonylhaltiger Harnstoffe, sowie das Entweichen von Methylmercaptan, berechtigen zu dem Schluss, dass auch in dem Urethan das Radical CO enthalten und dass das Schwefelatom mit dem Aethylradical verbunden ist. Demnach ist von den beiden früher erwähnten Constitutionsformeln die folgende



als die den Eigenschaften des Körpers am meisten entsprechende zu erachten und ist der erhaltene Körper demnach:

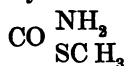
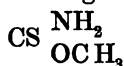
„Carbonylsulfmethylamin“.

Die nach der Abscheidung des Carbonylsulfmethylamins restirende Mutterlauge verhält sich Reagentien gegenüber ganz ebenso wie die durch Einwirkung von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf alkoholische Sulfo-cyanalkiumlösung erhaltene ölige Flüssigkeit und scheint

### 380 Blankenhorn: Einwirkung von Sulfoeyansäure

demnach ebenfalls aus einem Gemenge zweier geschwefelter Urethane, nämlich aus:

Methylxanthogenamid und Carbonylsulfmethylamin



zu bestehen.

In den durch Einwirkung von Sulfoeyansäure bei Gegenwart überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf Methyl- und Aethylalkohol entstandenen, im Wesentlichen analogen Produkten, herrscht bei ersterem das carbonylhaltige, bei letzterem das xanthogenamidartige Urethan vor. Dieser Umstand bedingt für das Gemisch der beiden isomeren Methylsulfurethane auch einen höheren Schmelzpunkt, und es gelingt deshalb, eine theilweise Abscheidung des Carbonylsulfmethylamins in reinem Zustande herbeizuführen, während die aus Aethylalkohol entstandenen Urethane noch nicht vollständig von einander getrennt werden konnten.

#### Darstellung von Isobutylmonosulfurethan.

Ein Versuch, auf die beim Aethylalkohol ausführlich erörterte Darstellungsweise auch analoge geschwefelte Isobutylurethane zu erhalten, scheiterte zunächst an der Unlöslichkeit von Sulfoeyankalium in Isobutylalkohol. Erfolgreicher erwies sich dagegen die Einwirkung von wässriger Sulfoeyankaliumlösung auf mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigten Isobutylalkohol. Das Salz löst sich so reichlich in Wasser, dass die zur Lösung der relativ kleinen Quantität erforderliche geringe Menge Wasser keinen störenden Einfluss auf die Reaction auszuüben vermag.

Die Einwirkung verläuft analog der schon beim Aethylalkohol beobachteten, und es resultirt schliesslich eine schwach gelbroth gefärbte, ölige Flüssigkeit, die, in eine Kältemischung gebracht, bei 6° krystallinisch erstarrt und bei 10° wieder anfängt zu schmelzen.

Die mittelst chromsauren Blei's ausgeführten Verbrennungsanalysen gaben folgende Resultate:

0,227 Grm. Subst. gaben  $\text{CO}_2 = 0,373$  Grm., entsprechend 0,10172 Grm. C = 44,81 pCt. C,  $\text{H}_2\text{O} = 0,167$  Grm., entsprechend 0,01856 Grm. H = 8,18 pCt. H.

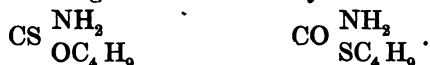
0,265 Grm. Subst. gaben 27 Cc. Stickgas = 0,02798048 Grm. N 10,54 pCt. N.

Hieraus berechnet sich die empirische Formel:  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NSO}$ , welche einem Isobutylmonosulfurethan entsprechen würde.

| Berechnet.             |       | Gefunden. |
|------------------------|-------|-----------|
| $\text{C}_5 = 60 =$    | 45,12 | 44,81     |
| $\text{H}_{11} = 11 =$ | 8,25  | 8,18      |
| $\text{N} = 14 =$      | 10,53 | 10,54     |
| $\text{S} = 32 =$      | 24,07 |           |
| $\text{O} = 16 =$      | 12,03 |           |
| <hr/>                  |       |           |
| 133 = 100,00.          |       |           |

Sämmtliche Eigenschaften der öligen Flüssigkeit berechtigten zu dem Schluss, dass auch hier, wie beim Aethyl- und Methylalkohol beobachtet wurde, ein Gemenge zweier isomerer Isobutylsulfurethane vorliegt, besonders da es sogar in einen Fall gelang, eine geringe Menge eines bei gewöhnlicher Temperatur festen Körpers daraus abzuscheiden. Das Gemenge besteht aus:

Isobutylxanthogenamid u. Carbonylmonosulfisobutylamin

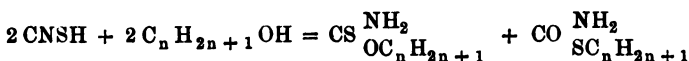
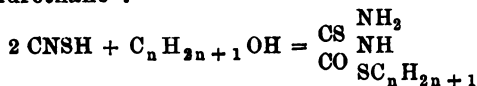


Es entstehen demnach durch Einwirkung von Sulfo-cyansäure auf Alkohole bei Gegenwart von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure Gemenge der beiden möglichen isomeren Monosulfurethane. Auffallend ist, dass der Schmelzpunkt solcher Gemenge noch tiefer liegt, als der desjenigen der beiden Urethane, welches die niedrigste Schmelztemperatur besitzt.

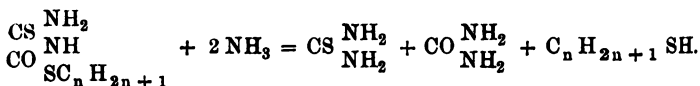
Vorliegende Versuche gestatten nun die Aufstellung folgender Parallele:

„Durch Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole entstehen Allophansäureäther; ganz analog liegt in dem Zu-

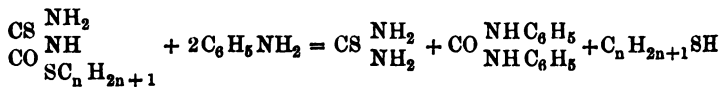
sammentreffen von Sulfoeyansäure mit Alkoholen die Bedingung zur Bildung zweifach geschwefelter Allophan-säureäther<sup>1)</sup> und einfach geschwefelter Urethane. Bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure entstehen dagegen nur Monosulfurethane“.



Weniger analog gestaltet sich das Verhalten der Allophan-säureäther und Disulfoallophan-säureäther bei Einwirkung anderer Körper. So bilden die Allophan-säureäther mit Ammoniak Biuret und Alkohol, während der Disulfoallophan-säureäther damit Harnstoff, Sulfoharnstoff und Mercaptan liefert, also eine tiefer gehende Zersetzung erleidet.



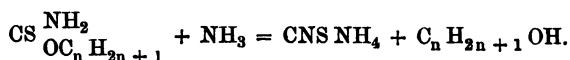
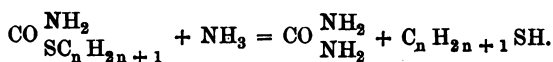
Hiermit übereinstimmend ist das Verhalten beider gegen Anilin; denn wie durch Einwirkung von Anilin auf Allophan-säureäther Diphenylbiuret und Alkohol resultirt, so entsteht durch Einwirkung desselben auf Disulfoallophan-säureäther Diphenylharnstoff, Sulfoharnstoff und Mercaptan.



Aehnlicher dagegen verlaufen die Zersetzungen der Urethane und geschwefelten Urethane. So liefern z. B. die schwefelfreien Urethane mit Ammoniak Harnstoff und Alkohol, während die Monosulfurethane in Berührung mit Ammoniak, je nach der Stellung des Schwe-

<sup>1)</sup> Nach einer soeben gemachten Mittheilung (Annales de chimie et de physique [5] 11, 353 ist es Hrn. Miquel nicht gelungen, durch Einwirkung von Sulfoeyansäure auf absoluten Alkohol, weder in der Kälte noch bei 100°, den entsprechenden Allophan-säureäther zu erhalten.

fels im Molecül, in Harnstoff und Mercaptan oder Sulfo-  
cyanammonium und Alkohol zerfallen.



Die Ergebnisse der obigen Versuche bestätigen die Richtigkeit der früher schon ausgesprochenen Vermuthung, dass die Cyansäure und Sulfo-cyansäure bei ihrer Einwirkung auf Alkohole correspondirende Produkte liefern. Diese Analogie weiter zu verfolgen, muss späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

## Ueber Darstellung von Propylglykol;

von

Dr. O. Hartmann.

In Band 9, S. 924 der Berliner chemischen Berichte findet sich die Mittheilung, dass O. Voelker im Universitätslaboratorium zu Prag vergeblich versucht habe, nach dem von Zeller und Hufner für Aethylglykol vorgeschlagenen Verfahren Propylglykol aus Propylenbromid zu gewinnen; nach 11stündigem Erwärmen von 20 Gramm Propylenbromid (welches Propylenbromid gemeint sei, ist in jener Mittheilung nicht angegeben) mit 14 Grammen kohlen-sauren Kalis und 100 Grm. Wasser am Rückfluss-kühler habe sich nur wenig Kohlensäure entwickelt gehabt, die Hauptmenge des Bromids aber sei unverändert gewesen.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Professor Hufner einen ähnlichen Versuch angestellt, und zwar mit positivem Resultate.

Hierzu wurden 125 Grm. Propylenbromid vom Siede-



## 384 Hartmann: Darstellung von Propylglykol.

punkt 141° (dargestellt nach dem von Linnemann<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren) mit 87,7 Grm. kohlelsauren Kalis und 1,5 Liter Wasser circa 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Tag am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Zu dieser Zeit war alles Propylenbromid bis auf einen geringen Rest von etwa 4 Grm. im Kochkolben verschwunden. Die vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampfte Masse wurde in einer kleinen Retorte erst im Oelbade (bis 190°), alsdann im Metallbade (bis 260°) erhitzt, und dabei ein Destillat von etwa 22 Grm. gewonnen, welches mir nach mehrmaliger Fractionirung 5 Grm. von dem gewünschten Glykol ergab. Der Siedepunkt desselben lag genau bei 189°. — Zwei Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

- 1) 0,3709 Grm. Subst. gaben 0,3587 Wasser u. 0,6436 Kohlensäure.
- 2) 0,3605 Grm. Subst. gaben 0,3433 Wasser u. 0,6168 Kohlensäure.

|                | Berechnet.   | Gefunden. |       |
|----------------|--------------|-----------|-------|
|                |              | I.        | II.   |
| C <sub>3</sub> | 36    47,36  | 47,32     | 46,77 |
| H <sub>8</sub> | 8     10,52  | 10,61     | 10,58 |
| O <sub>2</sub> | 32    42,12  | —         | —     |
|                | 76    100,00 |           |       |

Wir sind geneigt anzunehmen, dass sich bei öfterer Fractionirung mit den Linnemann'schen Destillirapparaten leicht noch mehr von dem gewünschten Glykol aus dem ersten Destillate hätte gewinnen lassen; wir zweifeln aber auch nicht, dass sich durch planmässige Abänderung der Mengen der auf einander reagirenden Substanzen am Ende ein Verhältniss finden lassen könnte, durch dessen Anwendung die Ausbeute an Glykol überhaupt gesteigert würde. Von welchem Einflusse bei dieser Reaction namentlich die Menge des vorhandenen Wassers ist, zeigen sowohl Lietzenmaier's<sup>2)</sup>, wie die von Zeller und Hüfner mit dem Aethylglyköl gemachten Erfahrungen.

Tübingen, im October 1877.

1) Ann. Chem. Pharm. 161, 41.

2) Dasselbst 180, 282 ff.

3) Dies. Journ. [2] 11, 229 ff.

Fig. I.



Fig. III.

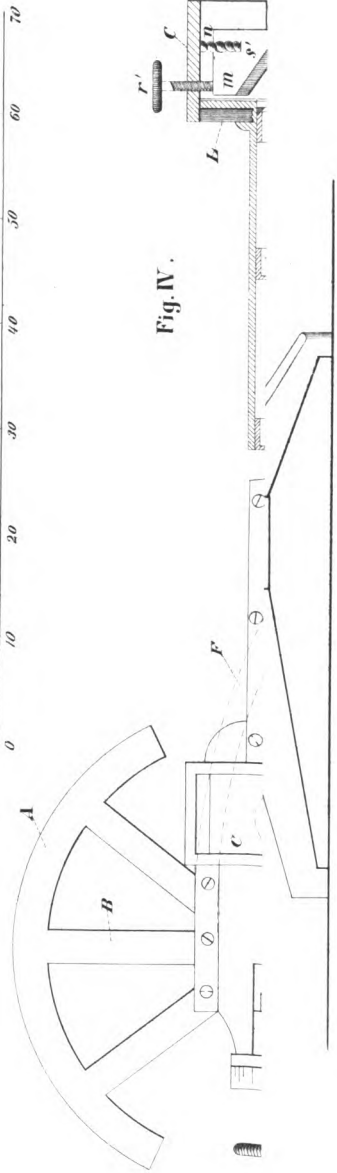


Fig. IV.



## Volumchemische Studien;

von

W. Ostwald,

Assistent am physikalischen Cabinet zu Dorpat.

**I. Ueber die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft.**

§ 1. Die Gesetze der chemischen Verwandtschaft sind ein Problem, dessen Lösung man sich vor hundert Jahren näher glaubte, als heute. Denn noch vor dem Beginn des gegenwärtigen Zeitalters der Chemie, im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts, gab es eine Theorie der chemischen Verwandtschaft (die Bergmann'sche), welche alle zur Zeit bekannten Thatsachen umfasste und allgemein angenommen war. Und während jener grossen, durch Lavoisier bewirkten Umwälzung der chemischen Anschauungen schrieb Berthollet die hoffnungsvollen Worte: „On voit donc que la chimie a acquis de nos jours la connaissance de ces propriétés génératrices qui accompagnent toute action chimique, et qui sont la source de tous les phénomènes qu'elle produit: cette science a donc pu être fondée sur des principes, dont l'application a fait faire des progrès rapides à toutes les connaissances, qu'elle embrasse.“<sup>1)</sup>

Die Aussichten, die sich hier dem weitreichenden Blick des genialen Chemikers eröffnet hatten, haben sich noch nicht erfüllt. Die so überaus merkwürdigen Entdeckungen über die Gewichtsverhältnisse chemischer Verbindungen, die sich an die Namen Richter, Dalton und Berzelius knüpfen, haben seit den ersten Decennien unseres Jahrhunderts die gesammte Thätigkeit der wissenschaftlichen Chemiker in Anspruch genommen. Das eben noch mit dem schönsten Erfolg bebaute Feld der Verwandtschaftslehre verödete dermaassen, dass sechzig Jahre nach

<sup>1)</sup> Berthollet, *statique chimique*, S. 7 (1803).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 16.

dem Erscheinen der *statique chimique* Hermann Kopp, der verdiente Geschichtsschreiber unserer Wissenschaft, gestehen musste: „Die Chemie hat gegenwärtig keine Verwandtschaftstheorie, nach welcher sich alle Erscheinungen consequent erklären liessen; deshalb hilft man sich mit abwechselnder Anwendung von Theorien, die eigentlich sich gegenseitig widersprechen.“<sup>1)</sup>

Bei diesem Missverhältnisse unserer Kenntniss einerseits der Stoffe, die bei chemischen Vorgängen entstehen, andererseits der Kräfte, welche die letzteren bestimmen, ist es bis heute geblieben, wenn auch zugestanden werden muss, dass in neuester Zeit das Interesse für die Fragen der Verwandtschaftslehre lebhafter geworden ist. Insbesondere ist bis zum Jahr 1867 keine Arbeit zu verzeichnen, die einen wesentlichen Fortschritt in Bezug auf Gesetze der chemischen Verwandtschaft enthielte<sup>2)</sup>; ich erspare mir deshalb die Darstellung derselben, um sofort auf die Schrift von Guldberg und Waage: *Etudes sur les affinités chimiques* (Christiania, 1867) einzugehen, die in der Geschichte der Verwandtschaftslehre Epoche macht. Dieselbe enthält nicht sowohl eine vollständige Theorie der chemischen Verwandtschaft, als wesentlich die Lösung eines besonderen Problems, der Massenwirkung. Es ist aber diese Lösung so schön und einfach und so übereinstimmend mit

<sup>1)</sup> Buff, Kopp und Zamminer, *Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie*. 2. Abth. S. 99 (2. Aufl. 1863).

<sup>2)</sup> Die wichtigeren der in Rede stehenden Arbeiten sind: H. Rose's von 1835 bis 1855 reichende Untersuchungen, sämmtlich in *Poggendorff's Annalen* erschienen. — Bunsen (1853), *Ann. Chem. Pharm.* **85**, 131; die Resultate sind wegen einer inzwischen entdeckten Fehlerquelle nicht einwurfsfrei, siehe Bunsen, *gasometrische Methoden* 2. Aufl. (1877) S. 349. — Debus (1853), *Ann. Chem. Pharm.* **85**, 103; **86**, 156; **87**, 238. — J. Thomsen (1853—54), *Pogg. Ann.* **88**, 349; **90**, 261; **91**, 80; **92**, 34. — Gladstone (1856), *dies. Journ.* **67**, 1 und **69**, 257. — Malaguti (1857), *Ann. ch. phys.* **61**, 257. — Berthelot et Péan de St. Gilles (1861—63), *Ann. ch. phys.* **61**, 471; **65**, 385; **66**, 5; **68**, 225. — Löwenthal und Lenssen (1862), *dies. Journ.* **85**, 321 und 401. — Chyczinski (1866), *Ann. Chem. Pharm. Supplementband 4*, 226.

den verschiedenartigsten Versuchen, dass obiges Urtheil wohl gerechtfertigt ist.

Den Einfluss der Masse auf die chemische Wirkung hat bereits Berthollet erkannt und zu einem wesentlichen Bestandtheil seiner Theorie gemacht: „Toute substance qui tend à entrer en combinaison, agit en raison de son affinité et de sa quantité.“<sup>1)</sup> Die „Verwandtschaft“ setzt er indessen bei Säuren irrthümlicher Weise proportional der Menge Basis, welche zur Sättigung eines bestimmten Gewichtes Säure erforderlich ist (also umgekehrt proportional dem Aequivalentgewicht).

Guldberg und Waage erweitern und vertiefen das Haltbare dieser Anschauung. Da die Verwandtschaft zweier Stoffe nothwendig eine gegenseitige ist, so setzen sie dieselbe proportional der Masse sowohl des einen wie des anderen Stoffes, d. h. proportional dem Produkt beider Massen. Ferner befreien sie die von der Natur der Stoffe abhängige Maasszahl der Verwandtschaftsgrösse, den „Affinitätscoefficienten“ zunächst von jeder hypothetischen Voraussetzung.

Die Grundzüge der Theorie sind in folgenden Stellen der Schrift gegeben, die ich in deutscher Uebersetzung anführe (a. a. O. S. 6).

„Nehmen wir den Fall, dass durch doppelte Substitution zwei Körper A und B sich in A' und B' verwandeln, und dass unter denselben Umständen A' und B' sich in A und B zurückverwandeln können, so wird weder die Bildung von A' und B', noch die Rückbildung von A und B vollständig sein; am Ende des Vorganges hat man stets die vier Stoffe A, B, A', B', und die Kraft, welche A' und B' erzeugt, wird durch die Kraft im Gleichgewicht gehalten, welche A und B erzeugt.“

„Die Kraft, mit welcher A' und B' sich bilden, wächst proportional dem Affinitätscoefficienten der Reaction, sie hängt aber ausserdem von der Menge der Körper A und B ab. Wir haben aus unseren Versuchen den Satz ab-

<sup>1)</sup> Statique chimique S. 2.

geleitet, dass sie proportional dem Produkt der activen Massen<sup>1)</sup> von A und B ist. Nennen wir letztere p und q und den Affinitätscoefficienten k, so haben wir die Kraft

$$k \cdot p \cdot q.$$

.....„Ist die active Masse von A' und B' gleich p' und q' und der Affinitätscoefficient der Reaction  $A' + B' = A + B = k'$ , so ist die Kraft der Rückbildung von A und B gleich  $k' p' q'$ .“

„Diese Kraft wird durch die erste im Gleichgewicht gehalten; man hat also

$$k \cdot p \cdot q = k' \cdot p' \cdot q'. \quad (1)$$

„Bestimmt man p, q, p', q' durch Versuche, so findet man das Verhältniss der Coefficienten  $k/k'$ . Kennt man dieses, so kann man das Resultat der Reaction für jeden Anfangszustand berechnen.“

„Nennen wir die absoluten Mengen<sup>2)</sup> der Stoffe A, B, A' und B' vor der Reaction P, Q, P' und Q', sei x die Zahl der Atome von A und B, welche in A' und B' übergegangen sind, und nehmen wir an, das ganze Volum bleibe während der Reaction constant, so haben wir

$$p = \frac{P-x}{V}, \quad q = \frac{Q-x}{V}, \quad p' = \frac{P'+x}{V}, \quad q' = \frac{Q'+x}{V}.$$

„Führt man diese Werthe in (1) ein und multiplicirt mit  $V^2$ , so hat man

$$(P-x)(Q-x) = \frac{k'}{k} (P'+x)(Q'+x). \quad (2)“$$

So weit Guldberg und Waage. Die Theorie stimmt auf das Beste mit ihren eigenen Versuchen überein, die nach dem Typus  $BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$  an gestellt sind, so wie auch mit den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles über Aetherbildung<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Active Masse nennen die Verfasser die in der Volumeinheit vorhandene Menge des fraglichen Stoffes.

<sup>2)</sup> Wohl richtiger „die Zahl der Atome“.

<sup>3)</sup> Ann. ch. phys. (1861—62) 61, 471; 65, 385; 66, 5; 68, 225.

und denen von Scheerer<sup>1)</sup> über die Zersetzung des kohlen-sauren Natrons durch Kieselsäure.

Die Bedeutung dieser Arbeit ist, wie man sieht, eine ausserordentlich grosse, sie ist indess grösser in theoretischer als in experimenteller Beziehung, denn die unerlässliche Bedingung einer gedeihlichen Fortentwicklung der Verwandtschaftslehre, eine allgemeine Methode zur Bestimmung von Verwandtschaftsgrössen, ist durch sie nicht gegeben.

Theoretisch wurde dies Problem schon ein Jahr später gelöst, indem das Princip, in homogenen Flüssigkeiten chemische Aenderungen durch Bestimmung begleitender physikalischer Aenderungen zu messen, allgemein ausgesprochen wurde. Unter Kirchhoff's Leitung versuchte nämlich K. Hofmann<sup>2)</sup>, die Aenderung der Dichte und der Lichtbrechung für den in Rede stehenden Zweck zu benutzen; er gelangte aber wegen unglücklicher Wahl seiner Versuchsobjecte zu keinem Ergebnisse.

Wiederum ein Jahr später, 1869, wurde auch diese Lücke ausgefüllt, als nach fünfzehnjähriger Pause J. Thomsen seine thermochemischen Untersuchungen wieder aufnahm. Gleich in der ersten Abhandlung<sup>3)</sup> zeigt er, wie sich die Verschiedenheit der Neutralisationswärmen benutzen lässt, um die Theilung einer Basis unter zwei gleichzeitig einwirkenden Säuren zu erkennen und zu bestimmen, und eine grosse Zahl von Versuchen über die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1860) 116, 129.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 133, 575 (1868).

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 138, 65 (1869). An diesem Orte mögen noch die Literaturnachweise anderer, inzwischen angewendeter Methoden Platz finden, die sämmtlich der Allgemeinheit ermangeln und theilweise auch sonst nicht einwurfsfrei sind: Kreeke (1871), dies. Journ. [2] 3, 286. — Berthelot und St. Martin (1872), Ann. ch. phys. [4] 26, 493. — A. Müller, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 123 (1873). — G. Wiedemann, dies. Journ. [2] 9, 145 (1874). — Dibbits, Pogg. Ann. Ergänzungsband 7, 462 (1876). Boguski und Kajander, Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1646 (1876). — Brücke, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 77, April 1877.



Wirkung wechselnder Mengen von Schwefel-, Salz- und Salpetersäure auf Natron führt ihn zu einer völligen Bestätigung der Guldberg-Waage'schen Theorie der Massenwirkung.

Somit war das Problem gelöst. Nur eine Schwierigkeit hemmte die allgemeine Anwendung der Methode: thermochemische Versuche setzen beträchtliche Hilfsmittel voraus. Dies veranlasste mich (ohne dass ich von Hofmann's Arbeit Kenntniss hatte), die Anwendung leichter zu bestimmender physikalischer Eigenschaften zu versuchen; ich wählte das specifische Gewicht, dessen Aenderungen mir analog den Wärmetönungen bei Thomsen als Maass der chemischen Vorgänge dienen sollten. Zur Prüfung des Gedankens wiederholte ich Thomsen's Versuche nach der neuen Methode und hatte die Freude, zu genau denselben Resultaten zu gelangen, wie der dänische Forscher. Die Einzelheiten dieser Untersuchung sind in Poggendorff's Annalen (Ergänzungsbd. 8, S. 154, 1876) veröffentlicht.

Der günstige Erfolg dieses vorläufigen Versuches er-muthigte mich nun, diese volumchemische Methode, die sowohl an Allgemeinheit der Anwendung, als an Leichtigkeit der Ausführung wenig zu wünschen übrig lässt, theoretisch wie experimentell auszubilden und auf einige noch unbeantwortete Fragen der Verwandtschaftslehre anzuwenden. Die nachfolgenden Blätter enthalten den Theil meiner Untersuchungen, der sich in einiger Ab-rundung darstellen lässt.

§ 2. Die Frage, die uns in Folgendem beschäftigen wird, ist die nach den Gesetzen der Affinitätscoefficienten, speciell der bei der Verbindung von Säuren und Basen auftretenden. In der allgemeinen Reactionsgleichung  $A + B = A' + B'$  mögen deshalb A und A' zwei Säuren, B' und B ihre neutralen Salze mit derselben Basis bedeuten, so dass B' das Salz der Säure A, B das der Säure A' ist.

Die Gleichgewichtsgleichung für beliebige Mengen

aller vier Substanzen ist nach der Guldberg-Waageschen Theorie (Seite 388):

$$k(P - x)(Q - x) = k'(P' + x)(Q' + x). \quad (2)$$

Hieraus lässt sich weder  $k$  noch  $k'$  einzeln finden, sondern nur ihr Verhältniss  $k'/k$ . Es wird deshalb unbeschadet der Allgemeinheit statthaft sein,  $k' = 1/k$  zu setzen, wodurch der Affinitätscoefficient eine sehr einfache Bedeutung gewinnt. Die Gleichung lautet zunächst:

$$k^2(P - x)(Q - x) = (P' + x)(Q' + x). \quad (3)$$

Lassen wir nun, um den einfachsten Fall zu haben, auf das Salz der einen Säure eine äquivalente Menge der anderen Säure einwirken, d. h. setzen wir  $P = Q = 1$ ;  $P' = Q' = 0$ , so wird aus der Gleichung (3):

$$k^2(1 - x)^2 = x^2 \text{ oder } k = \frac{x}{1 - x}. \quad (4)$$

Nun ist  $x$  der zersetzte,  $1 - x$  der unzersetzt gebliebene Antheil des Salzes B, oder auch, da  $x$  und  $1 - x$  Atomzahlen sind,  $x$  der von der Säure A,  $1 - x$  der von der Säure A' in Anspruch genommene Antheil der Basis. Es lässt sich somit für die Reaction der Säuren auf Neutralsalze der Affinitätscoefficient definiren als das Theilungsverhältniss der Basis in Bezug auf die beiden Säuren, wenn alle drei Stoffe in äquivalenten Mengen wirken. Die von jeder Säure in Anspruch genommene Menge Basis ist aber ein Maass für ihre Verwandtschaft zu der letzteren; der Affinitätscoefficient drückt also das Verhältniss dieser Verwandtschaften, die relative Affinität der Säuren zu der Basis aus.

Die relative Affinität der Säuren ist eine Function ihrer absoluten Affinitäten, und um ihre Gesetze kennen zu lernen, muss man sie unter dem Einfluss der Umstände studiren, welche die letzteren beeinflussen. Diese Umstände aber sind: die Natur der Basis, die Temperatur und vielleicht der Druck, dessen Einfluss indessen durch gewisse Versuche von Bunsen<sup>1)</sup> ziemlich unwahrscheinlich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 81 (1848).

gemacht worden ist. Ich habe deshalb den letzteren unberücksichtigt gelassen, und die späterhin zu ziehenden Schlussfolgerungen gelten, streng genommen, nur für constanten Druck.

Die Aufgabe hat sich somit zu einer Untersuchung der relativen Affinität der Säuren unter dem Einfluss verschiedener Basen und Temperaturen präcisirt.

§ 3. Bringt man wässrige Lösungen von Säuren und Basen in äquivalenten Mengen zusammen, so findet man (abgesehen von dem Einfluss der dabei auftretenden Temperaturänderungen) das Volum der Produkte von der Summe der Volume der zugehörigen Componenten verschieden. Diese Volumänderung wechselt mit der Säure, der Basis, der Temperatur und der Concentration; nimmt man aber die beiden letzteren constant, so erhält man für jede Combination von Säure und Basis einen bestimmten, charakteristischen Werth. Die Annahmen, welche ich für normale Temperatur und Concentration gemacht habe, sind folgende.

Die Normaltemperatur ist  $+20^{\circ}$  des Luftthermometers.

Die Normalconcentration ist ein Aequivalent Säure oder Basis in einem Kilogramm Lösung, wobei als Einheit des Aequivalentgewichtes Wasserstoff = 1 Gramm gilt.<sup>1)</sup> Die Salzlösungen erhalten eine Concentration, als wären sie aus normalen Lösungen von Säure und Basis entstanden, so dass die Lösung eines Moleküls (in Grammen) jeder Verbindung so viel Kilogramme wiegt, als die Formel desselben saure und basische Verwandtschaftseinheiten zusammen enthält.

Wir kehren zur Deduction der Methode zurück. Die Volumänderungen, welche durch die Verbindung der Säuren A und A' mit der gleichen Basis C zu den Salzen AC und A'C hervorgerufen werden, mögen entsprechend  $v$  und  $v'$  heissen. Lässt man jetzt beide Säuren gleichzeitig auf die Basis wirken, so wird im Allgemeinen die

<sup>1)</sup> Also z. B. 36,368 Grm. HCl in 1000 Grm. Lösung.

Säure A einen Theil  $x$  der Basis in Anspruch nehmen, der Antheil der Säure  $A'$  wird demgemäss  $1 - x$  sein. Setzt man voraus, dass sonst keine zu Volumänderungen Anlass gebenden Nebenwirkungen vorhanden sind, so wird die bei diesem Versuch stattfindende Volumänderung  $v_0$  sich zusammensetzen aus der Bildung von  $x$  Theilen  $AC$  und  $1 - x$  Theilen  $A'C$ , d. h. es wird

$$v_0 = xv + (1 - x)v'$$

sein. Daraus folgt aber

$$x = \frac{v_0 - v'}{v - v'}$$

Die Bestimmung der Theilung einer Basis zwischen zwei Säuren ist also nur möglich, wenn  $v - v'$ , die Differenz der bei ihrer Neutralisation stattfindenden Volumänderungen, einen Werth hat, und fällt um so genauer aus, je grösser dieser Werth ist. Die Grösse  $v - v'$  lässt sich bei löslichen Basen leicht bestimmen, indem man  $v$  und  $v'$  direct aufsucht; bei unlöslichen geht dies aber nicht mehr an.

Hier treten nun zwei Regeln ein, nach denen man  $v - v'$  auf einem Umwege finden kann. Die eine ist einer von Thomsen gegebenen und auf seine thermochemischen Versuche angewandten<sup>1)</sup> nachgebildet; sie lautet:

Setzt man zu dem Salze  $AC$  ein Aequivalent der Säure  $A'$  und ebenso zu  $A'C$  ein Aequivalent von  $A$ , so ist die Differenz der hierbei eintretenden Volumänderungen gleich der gesuchten Differenz  $v - v'$  der durch die Neutralisation bewirkten Volumänderungen.

Der Beweis für diesen Satz kann ganz wie bei Thomsen geführt werden. Da ich indess später mich auf die dem Satze zu Grunde gelegten Vorgänge beziehen muss, so will ich ihn in etwas geänderter Art nochmals beweisen. Ich setze dabei ein a priori aufgestelltes und vielfach experimentell bestätigtes Theorem<sup>2)</sup> voraus: In homogenen Lösungen, die gleiche Mengen gleicher Bestandtheile ent-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 138, 86 (1869).

<sup>2)</sup> Weiter unten finden sich fernere Bestätigungen des Theorems.

halten, ist die schliessliche Anordnung derselben stets dieselbe, welche auch die ursprüngliche gewesen sein mag.

Lassen wir auf das Salz  $A'C$  die Säure  $A$  wirken, so mögen  $x$  Theile von  $A'C$  zersetzt werden, wobei sich  $x$  Theile  $AC$  bilden. Die entsprechenden Volumänderungen sind  $v'x$  und  $vx$ ; davon muss aber der erste Werth negativ genommen werden, weil er einer Zersetzung entspricht. Die beobachtete Volumänderung ist

$$v_1 = vx - v'x + \xi,$$

wo  $\xi$  die Summe aller etwaigen Nebenwirkungen andeutet.

Bei der umgekehrten Reaction, der Zersetzung von  $AC$  durch  $A'$  muss die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung wie früher haben. Von  $A'C$  wurden  $x$  Theile zersetzt, die Flüssigkeit enthielt also nach der Reaction  $1 - x$  Theile. Dieselbe Menge muss sich auch jetzt bilden, und die beobachtete Volumänderung  $v_2$  wird in analoger Weise

$$v_2 = v'(1 - x) - v(1 - x) + \xi.$$

Der Werth von  $\xi$  bleibt derselbe, da wiederum dieselben Stoffe unter denselben Umständen auf einander wirken. Zieht man beide Gleichungen von einander ab, so kommt

$$v_1 - v_2 = v - v'.$$

Ferner lässt sich aus diesen beiden Gleichungen der Werth von  $x$  als Function von  $v_1$ ,  $v_2$  und  $\xi$  berechnen. Man erhält nämlich bald

$$x = \frac{v_1 - \xi}{v_1 - v_2}, \quad 1 - x = -\frac{v_2 - \xi}{v_1 - v_2}. \quad (6)$$

Die Gleichungen sind wichtig, da nach denselben alle später zu bestimmenden Affinitätscoefficienten berechnet sind.

Die zweite Regel zur Bestimmung von  $v - v'$  hat nur für volumchemische Versuche Geltung; sie lautet:

Subtrahirt man von den Volumina  $V_{AC}$  und  $V_{A'C}$  der Salze die Volumina  $V_A$  und  $V_{A'}$  der Säuren, so ist die Differenz der Reste gleich der gesuchten Differenz  $v - v'$ .

Da die Lösungen der Salze einen Gehalt haben, als

wären sie aus normalen Lösungen von Säure und Basis entstanden, so bedeutet die Differenz  $V_{AC} - V_A$  nichts als das Volum der gleichen Basis,  $V_C$ , plus der bei der Neutralisation eingetretenen Volumänderung  $v$ . Es wird somit

$$\begin{aligned} V_{AC} - V_A &= V_C + v \\ V_{A'C} - V_{A'} &= V_C + v' \text{ und daraus} \\ (V_{AC} - V_A) - (V_{A'C} - V_{A'}) &= v - v'. \end{aligned}$$

Die nach der zweiten Regel gefundenen Werthe werden stärker durch die Versuchsfehler beeinflusst, als die nach der ersten gefundenen; die zweite Regel dient daher hauptsächlich, die Richtigkeit des Gehalts der Lösungen zu controliren, da sie nur die Kenntniss der Volume der ursprünglichen Lösungen von den Salzen und Säuren voraussetzt.

§ 4. Meine Versuche über die relative Affinität der Säuren erstrecken sich über drei Säuren: Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure; sechs Basen: Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia, Zinkoxyd, Kupferoxyd, und über die Temperaturen von  $0^\circ$  bis  $60^\circ$ . Zu denselben waren 21 Normallösungen erforderlich: die der drei Säuren und die der Nitrate, Chloride und Sulfate der sechs Basen.

Die Herstellung der Lösungen geschah beim Kali, Natron und Ammoniak durch directes Abwägen der Salze, bei den drei anderen Basen durch Verdünnen concentrirter Lösungen, deren Gehalt durch mindestens je zwei Analysen festgestellt worden war. Sämmtliche Präparate waren chemisch rein; ich hatte sie zum Theil selbst dargestellt, zum Theil nur gereinigt. Von den Säuren bestimmte ich auf gewichtsanalytischem Wege nur die Chlorwasserstoffsäure; die beiden anderen brachte ich durch Titiren mit dieser in Uebereinstimmung, was bei der Anwendung kalibrirter Büretten bis auf ein Promille möglich ist.

Die mitzutheilenden Versuche zerfallen in zwei grosse Gruppen; die eine derselben hat den Einfluss der Basis, die andere den der Temperatur zum Gegenstande. Dem

entsprechend sind zwei Arten des Verfahrens in Anwendung gekommen, das pyknometrische und das dilatometrische.

Mittelst des Pyknometers bestimmte ich die specifischen Volume und daraus die Volume<sup>1)</sup> meiner Versuchsfüssigkeiten bei + 20°, mittelst des Dilatometers die Wärmeausdehnung derselben zwischen 0° und 60°. Aus dem bekannten Volum bei + 20° und der Ausdehnung ergibt sich dann das Volum bei den anderen Temperaturen zwischen 0° und 60°.

§ 5. Die Bestimmungen der specifischen Volume habe ich mittelst U-förmiger, nach dem Princip von Sprengel<sup>2)</sup> eingerichteter Pyknometer ausgeführt. Dabei habe ich es zweckmässig gefunden, den Schenkel des U-Rohrs, der die Marke trägt, von der Biegung an nur ein Millimeter weit zu nehmen; der Apparat lässt sich dann viel leichter anfertigen und füllen. Der Inhalt beträgt 26 bis 27 Cubikcentimeter, das Gewicht in gefülltem Zustande etwa 40 Gramm.

Vor der Benutzung muss der Rauminhalt der Pyknometer mittelst destillirten Wassers bestimmt werden, wobei zur Erhaltung der constanten Temperatur von + 20° C. ein Wasserbad von etwa 5 Liter Inhalt und ein in zwanzigstel Grade getheiltes Thermometer dient, das direct mit dem Luftthermometer verglichen worden ist. Hierbei ist es nicht gleichgültig, in welchem Zustande man die Pyknometer anwendet. Während des Gebrauchs werden sie durch Erhitzen und Durchsaugen von Luft getrocknet. Nun ist bekannt, dass Glasgefässe bei derselben Temperatur nicht stets denselben Rauminhalt haben, sondern nach kurz vorhergegangenen Erhitzen einen grösseren, als nach längerem Verweilen bei Zimmertemperatur. Da sich nun beim Austrocknen die Erhitzung nicht ent-

---

1) Unter Volum verstehe ich stets das Volum der Flüssigkeitsmenge, welche ein Molekül der durch die Formel ausgedrückten Substanz in Grammen enthält.

2) Pogg. Ann. 150, 459 (1873).

behren lässt, so empfiehlt es sich, jedem Gebrauch des Apparates eine Erhitzung vorzuschicken.

Ferner ist auf die Oberflächenbeschaffenheit des Glases Rücksicht zu nehmen. Zwar beim fortlaufenden Gebrauch der Pyknometer ist diese die gleiche, da die Apparate gewogen werden, nachdem sie aus dem Wasserbade genommen und mit Handtuch und Fliesspapier getrocknet sind; bei der Aichung jedoch, wo eine Wägung des leeren Pyknometers vorkommt, ist dieses vorher zum Zweck des Austrocknens erhitzt worden und hat die auf der Oberfläche condensirte Wassermenge verloren. Um ihm dieselbe wiederzugeben, benetzt man es äusserlich mit Wasser und trocknet es wie gewöhnlich.

Die Aichung muss bei beständigem Gebrauch etwa alle vierzehn Tage wiederholt werden, bei unterbrochenem Gebrauch vor jeder neuen Versuchsreihe. Selbstverständlich macht man stets mehrfache Bestimmungen und nimmt aus ihnen das Mittel.

Die Wägungen sind in einer Wage ausgeführt, die für 1 Milligrm. 1,7 Scalentheile ausschlägt, mithin 0,1 Mgrm. bestimmen lässt. Da das Beobachten von 3 bis 5 Umkehrpunkten des Zeigers zur Bestimmung der Zehntelmilligramme bei vielen auf einander folgenden Wägungen ausserordentlich ermüdend ist, habe ich die Schwingungen der Wage mittelst eines am Zeiger angebrachten, in Glycerin tauchenden Flügels nahezu aperiodisch gemacht. Ich erreiche so nach Verlauf einer Minute völlige Ruhe und brauche den Zeiger während derselben nicht zu beobachten; die Zeit wird zweckmässig durch Berechnung der Gewichtscorrection u. s. w. ausgefüllt. Zu einer Ungenauigkeit giebt die Dämpfung keinen Anlass, denn der Zeiger erreicht identisch denselben Stand, ob er sich von links oder von rechts in seine Ruhelage begiebt.

Um die Correction wegen der verdrängten Luft überflüssig zu machen, benutze ich ein zugeschmolzenes Pyknometer von gleichem Gewicht und Volum mit den benutzten als Gegengewicht.

Um bestimmte Gewichtsmengen der Lösungen auf



einander einwirken zu lassen, habe ich cylindrische, in Cubikcentimeter getheilte Gläschen in Gebrauch. Die Flüssigkeiten werden in denselben zunächst etwas zu knapp abgemessen und sodann mittelst capillar ausgezogener Pipettchen auf einer schnell schwingenden Wage zum gewünschten Gewicht ergänzt.

Die Fehlergrenze meiner Bestimmungen beträgt, nach den zahlreichen Doppelbestimmungen zu urtheilen, im Maximum  $\pm 0,000025$ , einer Gewichts-differenz von  $\pm 0,6$  Mgrm. entsprechend. In den allermeisten Fällen sind die Abweichungen weit geringer.

§ 6. Neben der Kenntniss der specifischen Volume bei  $20^{\circ}$  C. bedurfte ich für die Versuche über den Einfluss der Temperatur noch der der Ausdehnung meiner Lösungen durch die Wärme. Ich benutzte zu diesem Zweck die von Kopp<sup>1)</sup> ausgebildete dilatometrische Methode, die ich jedoch in einigen Punkten modificiren musste. Zunächst kenne ich kein Mittel, in ein Dilatometer von gewöhnlicher Form, aus Kugel und Röhre bestehend, Salzlösungen zu bringen, ohne Concentrationsänderungen befürchten zu müssen. Ich versah deshalb das cylindrisch geformte Dilatometergefäß am unteren Ende mit einer feinen Capillarröhre, die ich parallel dem Gefäß nach oben führte, beim Nullpunkt der Rohrleitung horizontal umbog und kurz abschnitt. Der Apparat ist so beiderseits offen und kann leicht durch Saugen am Capillarrohr gefüllt werden; ist dies geschehen, so wird das letztere durch einen Siegellacktropfen verschlossen.

Die Röhren der Dilatometer tragen 300 bis 320 eingezätzte Theilstriche, die etwa 0,7 Millimeter von einander entfernt sind. Sie sind nach der Hällström'schen Methode kalibriert und zeigen bei der Prüfung mit beliebigen Quecksilberfäden Abweichungen von höchstens 0,1 Theilstrichen.

Das Raumverhältniss zwischen Gefäß und Röhre bestimmte ich mit Quecksilber, ebenso die Wärmeausdehnung

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. (1847) 72, 1.

zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ . Die Ausdehnung des Quecksilbers wurde dabei zu 1,018241 angenommen.

Zu den Temperaturbestimmungen diente ein in Zehntelgrade getheiltes Einschlussthermometer, dessen Kalibercorrectionen ich selbst bestimmt und sehr gering gefunden habe. Die Angaben desselben sind durch directe Vergleiche auf Grade des Luftthermometers reducirt.

Da ich das Thermometer auch bei höheren Temperaturen gebrauchen wollte, musste ich darauf sinnen, die jede genaue Messung hindernden Nullpunktsschwankungen, die sich bei erwärmten Thermometern zeigen, zu beseitigen. Dies gelang völlig durch fortgesetztes Erhitzen auf  $100^{\circ}$ . Der Nullpunkt stand nach längerer Ruhe auf  $+0,70^{\circ}$ . Successive Erhitzungen brachten denselben allmählich bis auf  $+0,40^{\circ}$  herab, wo er constant blieb. Am anderen Tage war er wieder auf  $+0,57^{\circ}$  gestiegen; durch Erhitzen wurde er viel schneller auf das Minimum  $+0,40^{\circ}$  gebracht, als früher. Acht und zwölf Monate später erhielt ich nach vorgängiger hinreichender Erhitzung auf  $100^{\circ}$  wieder genau dasselbe Nullpunktminimum  $+0,40^{\circ}$ . Die Dauer dieses Minimums beträgt bei meinem Thermometer mehr als eine Stunde. Um ganz sicher zu gehen, verfuhr ich bei meinen Versuchen so, dass ich am Morgen jedes Arbeitstages durch längeres (halbstündiges) Erhitzen den Nullpunkt auf  $+0,40^{\circ}$  brauchte und dann unmittelbar vor jeder Messung das Thermometer wieder auf  $100^{\circ}$  erwärmte.

Der Gang der Ausdehnungsversuche ist folgender. Nachdem zwei Dilatometer durch Aufsaugen gefüllt und am unteren Ende verschlossen sind, werden sie, um die eingeschlossene Flüssigkeit von der absorbirten Luft zu befreien, in den Dampf siedenden Wassers gebracht. Die Luft entwickelt sich bald; kühlt man von Zeit zu Zeit das Dilatometer ab und erhitzt es von Neuem, so gelangt man bald dahin, alle Luft in eine kugelförmige Erweiterung zu schaffen, die am oberen Ende des Dilatometers angeblasen ist. Jetzt erkaltet man das Instrument auf  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$ , bringt einen Tropfen Quecksilber in die kugelförmige Er-

weiterung und lässt denselben als Faden von einigen Centimetern Länge in die Röhre treten. Erkaltet man nun weiter bis auf Null, so kann man durch Erweichen des Lackverschlusses leicht so viel Flüssigkeit austreten lassen, dass der Quecksilberindex in die Nähe des Nullpunktes der Theilung zu stehen kommt. Man verschliesst die Capillarröhre sorgfältig von Neuem und das Dilatometer ist zum Versuch fertig.

Der Quecksilberfaden, dessen Anwendung, wie ich glaube, von Pierre herrührt, erfüllt mehrfache Zwecke. Einmal schützt er die Flüssigkeit gegen Verdunstung, sodann erleichtert er in hohem Grade das Ablesen, endlich aber verhindert er durch seinen capillaren Druck auf die Röhrenwände so erfolgreich das Haften von Flüssigkeit an denselben, dass zwei Ablesungen bei derselben Temperatur übereinstimmend ausfallen, wenn man auch inzwischen durch Erwärmen die Flüssigkeit bis an das Ende des Dilatometerrohres getrieben hat.

Man beobachtet die Dilatometer nun in schmelzendem Schnee und bringt sie alsdann in das Erwärmungsgefäss. Dies ist dem von Kopp angewendeten<sup>1)</sup> sehr ähnlich, nur etwas grösser, mit zwei Rührern versehen und mit Wasser gefüllt. Der Temperaturwechsel wird nicht durch die Lampe, sondern viel expediter durch Zugiessen heissen Wassers hervorgebracht.

Um die sehr lästige Berechnung von Interpolationsformeln für das Volum der Flüssigkeiten als Function der Temperatur mir zu ersparen, nahm ich die Volume der Flüssigkeiten bei bestimmten, ein für allemal festgesetzten Temperaturen. Es ist zwar nicht möglich, die constante Temperatur genau für einen bestimmten Punkt zu erzielen, sehr leicht dagegen innerhalb einiger Zehntelgrade. Ich machte deshalb für jeden Punkt zwei Beobachtungen, zwischen die der gesuchte Punkt fiel; da dieselben nie mehr als 0,5 Grade auseinanderlagen, durfte ich das Volum

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann, 72, 22 (1847).

für die zwischenliegende Temperatur durch geradlinige Interpolation berechnen.

Zur Ablesung bediente ich mich eines kleinen Fernrohrs mit Parallelverschiebung, das etwa eine Armlänge von den Apparaten entfernt war, um mir auch während der Ablesung das unumgänglich nothwendige Rühren zu ermöglichen.

Die Correction für den nicht erwärmten Faden machte ich wie Kopp (a. a. O. S. 27 und 28); die dazu erforderliche Constante bestimmte ich für mein Thermometer durch einen directen Versuch.

Schliesslich wäre noch ein Wort über die Genauigkeit der Ausdehnungsbestimmungen zu sagen. Die obere Grenze derselben ist durch das Verhältniss zwischen dem Inhalt des Dilatometergefässes und dem eines Röhrentheils gegeben. Dies beträgt bei meinen Dilatometern etwa 0,0001, die grösste Genauigkeit ist somit, da Zehntel geschätzt werden können, 0,00001. Die übrigen Versuchsfehler vermehren nun diesen Werth auf höchstens  $\pm 0,00003$ , wie ich aus den durchgängigen Doppelbestimmungen der Ausdehnungen ersehe; die Grenze ist somit nahezu die der Pyknometerbestimmungen.

§ 7. Bevor ich zur Mittheilung meiner Versuchsergebnisse übergehe, will ich noch eine Bemerkung über die Maasseinheit derselben vorausschicken. Die Bestimmung der specifischen Volume geschieht, wie erwähnt, bei 20°; der Quotient des Wassergewichts, dividirt durch das Gewicht eines gleichen Volums der Versuchsflüssigkeit, stellt dieses dar. Es ist, mit anderen Worten, das Volum der Gewichtseinheit, wenn das des Wassers von gleicher Temperatur (20°) als Einheit des Volums angenommen wird. Nun ist aber nicht das Volum der Gewichtseinheit Wasser von 20°, sondern von + 4° die Einheit, welche die Wissenschaft angenommen hat, und die meinige ist um das 1,0017fache zu gross. Ich habe es nicht für zweckmässig gehalten, die Reduction auf wahre Cubikcentimeter bei meinen Versuchswerthen durchzuführen, einmal um letzteren ihren Charakter als unmittelbare Ergebnisse zu

lassen, sodann aber, weil die Correction für die Werthe der Volumänderungen, die nie ein Procent des Gesamtvolums betragen, nicht mehr von Belang ist, da sie unter die Grenze der Versuchsfehler fällt.

Die Volumänderungen sind somit bezogen auf ein Molekül<sup>1)</sup> und gemessen durch das Volum einer Wassermenge von 20<sup>0</sup>, deren Gewicht gleich der Einheit des Atomgewichts ist.

Ich lasse zunächst die Versuche über den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure folgen. Dieselben enthalten 1) Bestimmungen der Urlösungen, 2) Zersetzungsversuche über Salpeter- und Salzsäure gegen Schwefelsäure (die Combination Salpetersäure gegen Salzsäure giebt keine Resultate, weil die Differenz  $v - v'$  sehr klein ist), und 3) Bestimmungen der Nebenreactionen, von denen bei den drei Alkalien nur die der Schwefelsäure auf die neutralen Sulfate, bei den drei anderen Basen auch die der Salpeter- und Salzsäure auf ihre Salze berücksichtigt werden muss.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet „spec. Volum“ die oben definirte Grösse, „Volum“ das Produkt derselben in das Gewicht der Flüssigkeitsmenge, welche das durch die Formel ausgedrückte Molekül in Grammen enthält.

#### A. Kali.

Tab. 1. Urlösungen.

| No. | Formel.                            | spec. Volum. | Volum.  | Mittel. |
|-----|------------------------------------|--------------|---------|---------|
| 1   | $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,966608     | 1933,21 | 1933,20 |
| 2   | $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,966601     | 1933,20 |         |
| 3   | $\text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,982441     | 1964,82 | 1964,81 |
| 4   | $\text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,982398     | 1964,80 |         |
| 5   | $\text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968409     | 1936,82 | 1936,81 |
| 6   | $\text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968402     | 1936,80 |         |
| 7   | $\text{K}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,969062     | 3876,25 | 3876,23 |
| 8   | $\text{K}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,969051     | 3876,20 |         |
| 9   | $\text{K}_2 \text{Cl}_2$           | 0,976767     | 3907,07 | 3907,06 |
| 10  | $\text{K}_2 \text{Cl}_2$           | 0,976764     | 3907,06 |         |
| 11  | $\text{K}_2 \text{SO}_4$           | 0,965864     | 3863,46 | 3863,50 |
| 12  | $\text{K}_2 \text{SO}_4$           | 0,965888     | 3863,55 |         |

<sup>1)</sup> Vgl. S. 392, und 396, Anmerkung 1.

Die Formeln und daher auch die Volume der Salpeter- und Salzsäure, sowie die ihrer Salze sind verdoppelt, um sie mit denen der Schwefelsäure äquivalent zu machen.

Tab. 2. Hauptreactionen.

| No. | Formel.                  | spec. Volum. | Volum                 |         | Aus-<br>dehnung. |
|-----|--------------------------|--------------|-----------------------|---------|------------------|
|     |                          |              | nach<br>der Reaction. | vor     |                  |
| 13  | $K_2 SO_4 + H_2 N_2 O_6$ | 0,968446     | 5810,68               | 5796,70 | + 13,98          |
| 14  | $K_2 SO_4 + H_2 N_2 O_6$ | 0,968453     | 5810,72               |         | + 14,02          |
| 15  | $K_2 N_2 O_6 + H_2 SO_4$ | 0,968441     | 5810,65               | 5813,04 | - 2,39           |
| 16  | $K_2 N_2 O_6 + K_2 SO_4$ | 0,968447     | 5810,68               |         | - 2,36           |
| 17  | $K_2 SO_4 + H_2 Cl_2$    | 0,973574     | 5841,44               | 5828,31 | + 13,13          |
| 18  | $K_2 SO_4 + H_2 Cl_2$    | 0,973557     | 5841,84               |         | + 13,03          |
| 19  | $K_2 Cl_2 + H_2 SO_4$    | 0,973624     | 5841,74               | 5843,87 | - 2,13           |
| 20  | $K_2 Cl_2 + H_2 SO_4$    | 0,973635     | 5841,81               |         | - 2,06           |

Die Columne „Volum nach der Reaction“ entspricht der Columne „Volum“ der vorigen Tabelle; die Columne „Volum vor der Reaction“ enthält die Summe der Volume der Componenten, die, von der vorigen abgezogen, die Volumänderung ergibt, welche durch die Reaction veranlasst worden ist. Eine Ausdehnung bezeichne ich als positive, eine Contraction als negative Volumänderung.

Tab. 3. Nebenreactionen.

| No. | Formel.                           | spec. Volum. | Volum                 |          | Aus-<br>dehnung. |
|-----|-----------------------------------|--------------|-----------------------|----------|------------------|
|     |                                   |              | nach<br>der Reaction. | vor      |                  |
| 21  | $K_2 SO_4 + \frac{1}{2} H_2 SO_4$ | 0,967290     | 4836,45               | 4831,90  | + 4,55           |
| 22  | $K_2 SO_4 + H_2 SO_4$             | 0,967899     | 5807,39               | 5800,31  | + 7,09           |
| 23  | $K_2 SO_4 + 2 H_2 SO_4$           | 0,968296     | 7746,37               | 7737,12  | + 9,25           |
| 24  | $K_2 SO_4 + 4 H_2 SO_4$           | 0,968378     | 11620,54              | 11610,74 | + 9,80           |
| 25  | $K_2 SO_4 + 8 H_2 SO_4$           | 0,968428     | 19368,56              | 19357,98 | + 10,58          |

B. Natron.

Tab. 4. Urlösungen.

| No. | Formel.        | spec. Volum. | Volum.  | Mittel. |
|-----|----------------|--------------|---------|---------|
| 26  | $Na_2 N_2 O_6$ | 0,971899     | 3887,60 | 3887,60 |
| 27  | $Na_2 Cl_2$    | 0,979565     | 3918,26 | 3918,21 |

26\*

| No. | Formel.                   | spec. Volum. | Volum.  | Mittel. |
|-----|---------------------------|--------------|---------|---------|
| 28  | $\text{Na}_2 \text{Cl}_2$ | 0,979542     | 3918,17 |         |
| 29  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ | 0,968678     | 3874,69 | 3874,71 |
| 30  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ | 0,968681     | 3874,72 |         |

Die Säuren sind dieselben, wie beim Kali (Tab. 1. No. 1—6).

Tab. 5. Hauptreactionen.

| No. | Formel.  | spec. Volum. | Volum                 |         | Aus-<br>dehnung. |
|-----|--|--------------|-----------------------|---------|------------------|
|     |  |              | nach<br>der Reaction. | vor     |                  |
| 31  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,970280     | 5821,68               | 5807,91 | +13,77           |
| 32  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,970278     | 5821,67               |         | +13,76           |
| 33  | $\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,970283     | 5821,70               | 5824,41 | — 2,71           |
| 34  | $\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,970278     | 5821,67               |         | — 2,74           |
| 35  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,975420     | 5852,52               | 5839,52 | +13,00           |
| 36  | $\text{Na}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,975416     | 5852,50               | 5855,03 | — 2,53           |
| 37  | $\text{Na}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,975421     | 5852,53               |         | — 2,50           |

Tab. 6. Nebenreactionen.

| No. | Formel.  | spec. Volum. | Volum                 |          | Aus-<br>dehnung. |
|-----|--|--------------|-----------------------|----------|------------------|
|     |  |              | nach<br>der Reaction. | vor      |                  |
| 38  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,969455     | 4847,28               | 4843,11  | 4,17             |
| 39  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$             | 0,969641     | 5817,84               | 5811,52  | 6,32             |
| 40  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,969582     | 7756,66               | 7748,33  | 8,33             |
| 41  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,969245     | 11830,94              | 11621,96 | 8,98             |
| 42  | $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968913     | 19378,26              | 19369,20 | 9,06             |

## C. Ammoniak.

Tab. 7. Urlösungen.

| No. | Formel.   | spec. Volum. | Volum.  | Mittel. |
|-----|---|--------------|---------|---------|
| 43  | $\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ <sup>1)</sup> | 0,983790     | 3935,16 | 3935,16 |
| 44  | $\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$               | 0,983791     | 3935,16 |         |
| 45  | $\text{Am}_2 \text{Cl}_2$                         | 0,991624     | 3966,50 | 3966,44 |
| 46  | $\text{Am}_2 \text{Cl}_2$                         | 0,991594     | 3966,38 |         |
| 47  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4$                         | 0,981064     | 3924,26 | 3924,28 |
| 48  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4$                         | 0,981075     | 3924,30 |         |

Die Säuren siehe Tab. 1, No. 1—6.

<sup>1)</sup> Am =  $\text{NH}_4$ .

Tab. 8. Hauptreaktionen.

| No. | Formel.  | spec. Volum. | Volum                 |         | Aus-<br>dehnung. |
|-----|--|--------------|-----------------------|---------|------------------|
|     |  |              | nach<br>der Reaction. | vor     |                  |
| 49  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,978194     | 5869,16               | 5857,50 | +11,66           |
| 50  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,978187     | 5869,12               |         | +11,62           |
| 51  | $\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,978204     | 5869,22               | 5871,97 | - 2,75           |
| 52  | $\text{Am}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,978220     | 5869,32               |         | - 2,65           |
| 53  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,983429     | 5900,57               | 5889,11 | +11,47           |
| 54  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,983422     | 5900,53               |         | +11,42           |
| 55  | $\text{Am}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,983411     | 5900,47               | 5903,25 | - 2,78           |
| 56  | $\text{Am}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,983411     | 5900,47               |         | - 2,78           |

Tab. 9. Nebenreaktionen.

| No. | Formel.  | spec. Volum. | Volum                 |          | Aus-<br>dehnung. |
|-----|--|--------------|-----------------------|----------|------------------|
|     |  |              | nach<br>der Reaction. | vor      |                  |
| 57  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,979094     | 4895,47               | 4892,70  | + 2,77           |
| 58  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$             | 0,977708     | 5866,25               | 5861,11  | + 5,14           |
| 59  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,975588     | 7804,70               | 7797,92  | + 6,78           |
| 60  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,973238     | 11679,40              | 11671,54 | + 7,85           |
| 61  | $\text{Am}_2 \text{SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,971336     | 18426,72              | 18418,79 | + 7,93           |

## D. Magnesia.

Tab. 10. Urlösungen.

| No. | Formel.                            | spec. Volum. | Volum.  | Mittel. |
|-----|------------------------------------|--------------|---------|---------|
| 62  | $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,966573     | 1933,15 | 1933,14 |
| 63  | $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,966562     | 1933,12 |         |
| 64  | $\text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,982396     | 1964,80 | 1964,78 |
| 65  | $\text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,982387     | 1964,77 |         |
| 66  | $\text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968363     | 1936,72 | 1936,69 |
| 67  | $\text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968333     | 1936,67 |         |
| 68  | $\text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968340     | 1936,80 |         |
| 69  | $\text{Mg N}_2 \text{O}_6$         | 0,972521     | 3890,08 | 3890,10 |
| 70  | $\text{Mg N}_2 \text{O}_6$         | 0,972520     | 3890,08 |         |
| 71  | $\text{Mg N}_2 \text{O}_6$         | 0,972534     | 3890,14 |         |
| 72  | $\text{Mg Cl}_2$                   | 0,980504     | 3922,02 | 3921,99 |
| 73  | $\text{Mg Cl}_2$                   | 0,980493     | 3921,97 |         |
| 74  | $\text{Mg SO}_4$                   | 0,970097     | 3880,39 | 3880,30 |
| 75  | $\text{Mg SO}_4$                   | 0,970064     | 3880,26 |         |
| 76  | $\text{Mg SO}_4$                   | 0,970063     | 3880,25 |         |



Tab. 11. Hauptreactionen.

| No. | Formel.   | spec. Volum. | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-----|---|--------------|-----------------------|---------|-------------|
|     |   |              | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 77  | $\text{Mg SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,970683     | 5824,10               | 5813,44 | + 10,66     |
| 78  | $\text{Mg SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,970655     | 5823,93               |         | + 10,49     |
| 79  | $\text{Mg N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,970623     | 5823,74               | 5826,79 | - 3,05      |
| 80  | $\text{Mg N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,970620     | 5823,72               |         | - 3,07      |
| 81  | $\text{Mg SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,975934     | 5855,60               | 5845,08 | + 10,52     |
| 82  | $\text{Mg SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,975916     | 5855,50               |         | + 10,42     |
| 83  | $\text{Mg Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,975938     | 5855,63               | 5858,69 | - 3,06      |
| 84  | $\text{Mg Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,975942     | 5855,65               |         | - 3,04      |

Tab. 12. Nebenreactionen.

| No. | Formel.   | spec. Volum. | Volum                 |          | Ausdehnung. |
|-----|---|--------------|-----------------------|----------|-------------|
|     |   |              | nach<br>der Reaction. | vor      |             |
| 85  | $\text{Mg SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$         | 0,970262     | 4851,31               | 4848,65  | + 2,66      |
| 86  | $\text{Mg SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$                     | 0,970184     | 5821,10               | 5816,99  | + 4,11      |
| 87  | $\text{Mg SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,969902     | 7759,22               | 7753,68  | + 5,54      |
| 88  | $\text{Mg SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,969475     | 10633,50              | 11627,06 | + 6,44      |
| 89  | $\text{Mg SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,969030     | 19380,60              | 19373,83 | + 6,77      |
| 90  | $\text{Mg N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,970551     | 5823,31               | 5823,24  | + 0,07      |
| 91  | $\text{Mg Cl}_2 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$                     | 0,981156     | 5886,94               | 5886,78  | + 0,16      |

## E. Zinkoxyd.

Tab. 13. Urlösungen.

| No. | Formel.                            | spec. Volum. | Volum.  | Mittel. |
|-----|------------------------------------|--------------|---------|---------|
| 92  | $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,966596     | 1933,20 | 1933,20 |
| 93  | $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,966607     | 1933,21 |         |
| 94  | $\text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,982387     | 1964,77 | 1964,76 |
| 95  | $\text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,982369     | 1964,74 |         |
| 96  | $\text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968337     | 1936,67 | 1936,68 |
| 97  | $\text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968341     | 1936,68 |         |
| 98  | $\text{Zn N}_2 \text{O}_6$         | 0,961303     | 3845,21 | 3845,25 |
| 99  | $\text{Zn N}_2 \text{O}_6$         | 0,961321     | 3845,28 |         |
| 100 | $\text{Zn Cl}_2$                   | 0,969288     | 3877,15 | 3877,14 |
| 101 | $\text{Zn Cl}_2$                   | 0,969280     | 3877,12 |         |
| 102 | $\text{Zn Cl}_2$                   | 0,969291     | 3877,16 |         |
| 103 | $\text{Zn SO}_4$                   | 0,959048     | 3836,19 | 3836,19 |
| 104 | $\text{Zn SO}_4$                   | 0,959045     | 3836,18 |         |

Tab. 14. Hauptreactionen.

| No.  | Formel.   | spec. Volum. | Volum                 |         | Aus-<br>dehnung. |
|------|---|--------------|-----------------------|---------|------------------|
|      |   |              | nach<br>der Reaction. | vor     |                  |
| 105. | $\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,963052     | 5778,31               | 5769,39 | + 8,92           |
| 106  | $\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,963031     | 5778,19               |         | + 8,80           |
| 107  | $\text{Zn N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,963145     | 5778,87               | 5781,93 | - 3,06           |
| 108  | $\text{Zn N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,963128     | 5778,77               |         | - 3,16           |
| 109  | $\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,968339     | 5810,03               | 5800,94 | + 9,09           |
| 110  | $\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,968335     | 5810,01               |         | + 9,07           |
| 111  | $\text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968414     | 5810,48               | 5813,82 | - 3,34           |
| 112  | $\text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968422     | 5810,53               |         | - 3,29           |

Tab. 15. Nebenreactionen.

| No. | Formel.   | spec. Volum. | Volum                 |          | Aus-<br>dehnung. |
|-----|---|--------------|-----------------------|----------|------------------|
|     |   |              | nach<br>der Reaction. | vor      |                  |
| 113 | $\text{Zn SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$         | 0,961271     | 4806,36               | 4804,53  | + 1,83           |
| 114 | $\text{Zn SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$                     | 0,962625     | 5775,75               | 5772,86  | + 2,89           |
| 115 | $\text{Zn SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,964156     | 7713,25               | 7709,54  | + 3,71           |
| 116 | $\text{Zn SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,965617     | 11587,41              | 11582,90 | + 4,51           |
| 117 | $\text{Zn SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,966731     | 19334,62              | 19329,61 | + 5,01           |
| 118 | $\text{Zn N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,963161     | 5778,97               | 5778,45  | + 0,52           |
| 119 | $\text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$                     | 0,973803     | 5842,82               | 5841,90  | + 0,92           |

## F. Kupferoxyd.

Tab. 16. Urlösungen.

| No. | Formel.                    | spec. Volum. | Volum.  | Mittel. |
|-----|----------------------------|--------------|---------|---------|
| 120 | $\text{Cu N}_2 \text{O}_6$ | 0,961845     | 3847,38 | 3847,38 |
| 121 | $\text{Cu N}_2 \text{O}_6$ | 0,961845     | 3847,38 |         |
| 122 | $\text{Cu Cl}_2$           | 0,969887     | 3879,55 | 3879,50 |
| 123 | $\text{Cu Cl}_2$           | 0,969865     | 3879,46 |         |
| 124 | $\text{Cu SO}_4$           | 0,960091     | 3840,36 | 3840,30 |
| 125 | $\text{Cu SO}_4$           | 0,960060     | 3840,24 |         |
| 126 | $\text{Cu SO}_4$           | 0,960045     | 3840,18 | 3840,19 |
| 127 | $\text{Cu SO}_4$           | 0,960048     | 3840,19 |         |

Die Säuren sind die in Tab. 1 No. 1 bis 6 verzeichneten.  $\text{Cu SO}_4$  No. 124 und 125 diente zu den Reactionen der Tab. 17; No. 126 und 127, von einer anderen Darstellung, zu denen der Tab. 18.

Tab. 17. Hauptreactionen.

| No. | Formel.   | spec. Volum. | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-----|---|--------------|-----------------------|---------|-------------|
|     |   |              | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 128 | $\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,963548     | 5781,29               | 5773,51 | + 7,78      |
| 129 | $\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,963571     | 5781,43               |         | + 7,92      |
| 130 | $\text{Cu N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,963460     | 5780,76               | 5784,19 | — 3,43      |
| 131 | $\text{Cu N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ | 0,963465     | 5780,79               |         | — 3,40      |
| 132 | $\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,968876     | 5813,26               | 5805,11 | + 8,14      |
| 133 | $\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$           | 0,968848     | 5813,09               |         | + 7,98      |
| 134 | $\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968801     | 5812,81               | 5816,32 | — 3,51      |
| 135 | $\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$           | 0,968807     | 5812,84               |         | — 3,47      |

Tab. 18. Nebenreactionen.

| No. | Formel.   | spec. Volum. | Volum                 |          | Ausdehnung. |
|-----|---|--------------|-----------------------|----------|-------------|
|     |   |              | nach<br>der Reaction. | vor      |             |
| 136 | $\text{Cu SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$         | 0,961992     | 4809,96               | 4808,59  | + 1,37      |
| 137 | $\text{Cu SO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$                     | 0,963208     | 5779,25               | 5777,00  | + 2,25      |
| 138 | $\text{Cu SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,964592     | 7716,74               | 7713,81  | + 2,93      |
| 139 | $\text{Cu SO}_4 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,965871     | 11590,45              | 11587,43 | + 3,02      |
| 140 | $\text{Cu SO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4$                   | 0,966897     | 19337,94              | 19334,68 | + 3,26      |
| 141 | $\text{Cu N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ | 0,963485     | 5780,91               | 5780,58  | + 0,34      |
| 142 | $\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$                     | 0,974162     | 5844,97               | 5844,31  | + 0,66      |

§ 8. Die in diesem Paragraphen mitzutheilenden Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die relative Affinität der Säuren sind mit der Combination Salpetersalz-Schwefelsäure: Natron ausgeführt. Ich hätte gern die Versuche auch auf die anderen Basen ausgedehnt, der eintretende Frühling jedoch zwang mich, sie auf die nächste schneereiche Jahreszeit zu verschieben.

Ich habe die Wärmeausdehnungen von zwölf Flüssigkeiten bestimmt; dieselben waren die drei Neutralsalze, die drei Säuren, die Combinationen  $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{Cl}_2$  und  $\text{Na}_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$  und endlich zwei Combinationen von schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure. Die Ausdehnungen sind (mit einer später anzugebenden Ausnahme) stets doppelt bestimmt, und zwar in verschiedenen Versuchsreihen und mit verschiedenen Dilatometern. Dabei wurden, da es mir auf

einen Vergleich zwischen Salpeter- und Salzsäure ankam, stets entsprechende Combinationen aus den Reihen der beiden Säuren gleichzeitig untersucht.

Die durch meine Versuchsmethode geforderten Normaltemperaturen habe ich auf 0°, 20°, 40° und 60° festgestellt. Höher zu gehen erlaubte mir die Einrichtung meiner Apparate nicht, da mit steigender Temperatur gleichzeitig die Schwierigkeit, die Temperatur constant zu erhalten und die Grösse des einem bestimmten Temperaturfehler entsprechenden Ausdehnungsfehlers wächst.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten unter I und II die Wärmeausdehnung der überschriebenen Flüssigkeiten, wie dieselbe in zwei unabhängigen Versuchsreihen gefunden worden sind, das Volum bei 0° gleich eins gesetzt. Die folgende Spalte enthält das Mittel beider Bestimmungen, die letzte endlich das Volum der Lösungen, wie es sich aus den auf Seite 410 und 411 mitgetheilten Volummen bei 20° und den Ausdehnungen ergibt. Ich habe es nicht für nöthig gehalten, einen Auszug aus meinen Versuchsprotokollen mit allen unmittelbar erhaltenen Zahlen zu geben, da die durchgängigen Doppelbestimmungen hinreichendes Material zur Beurtheilung der Genauigkeit gewähren.

Tab. 19. Salpetersaures Natron.

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 3872,64 |
| 20°00 | 1,003866 | 1,003855 | 1,003861 | 3887,60 |
| 40°00 | 1,011126 | 1,011120 | 1,011123 | 3915,72 |
| 60°00 | 1,020976 | 1,020989 | 1,020983 | 3953,90 |

Tab. 20. Chlornatrium.

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 3905,97 |
| 20°00 | 1,003145 | 1,003126 | 1,003136 | 3918,21 |
| 40°00 | 1,009832 | 1,009816 | 1,009824 | 3944,34 |
| 60°00 | 1,019186 | 1,019230 | 1,019208 | 3980,99 |

Tab. 21. Schwefelsaures Natron.

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 3861,54 |
| 20°00 | 1,003407 | 1,003411 | 1,003409 | 3874,71 |
| 40°00 | 1,010249 | 1,010248 | 1,010249 | 3901,12 |
| 60°00 | 1,019723 | 1,019752 | 1,019738 | 3917,74 |

Tab. 22. Salpetersäure.

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1924,39 |
| 20°00 | 1,004572 | 1,004583 | 1,004578 | 1933,20 |
| 40°00 | 1,012209 | 1,012198 | 1,012204 | 1947,88 |
| 60°00 | 1,022288 | 1,022242 | 1,022265 | 1967,25 |

Tab. 23. Salzsäure.

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1958,85 |
| 20°00 | 1,003051 | 1,003035 | 1,003043 | 1964,81 |
| 40°00 | 1,009455 | 1,000433 | 1,009444 | 1977,35 |
| 60°00 | 1,018474 | 1,018437 | 1,018456 | 1994,96 |

Tab. 24. Schwefelsäure.

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1928,18 |
| 20°00 | 1,004475 | 1,004479 | 1,004477 | 1936,81 |
| 40°00 | 1,012029 | 1,012036 | 1,012033 | 1951,38 |
| 60°00 | 1,021951 | 1,021980 | 1,021966 | 1970,53 |

Bei der Untersuchung der Combinationen  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$  und  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$  musste ich, wenn beide der Theorie gemäss wirklich gleich waren, die gleiche Ausdehnung finden. Dies hat sich nun thatsächlich ergeben, so dass ich mich begnügte, die zweite Combination nur einmal zu untersuchen. In der nachfolgenden Tabelle enthält I und II die Ausdehnung der ersten, III die der zweiten Combination. Das Mittel ist aus den drei Reihen genommen und soll für beide Combinationen gelten. Ganz analog bin ich bei der Salzsäure verfahren.

Tab. 25. Salpetersäure, Schwefelsäure und Natron.

| Temp. | I.       | II.      | III.     | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 5797,43 |
| 20°00 | 1,004192 | 1,004175 | 1,004193 | 1,004187 | 5821,68 |
| 40°00 | 1,011652 | 1,011664 | 1,011635 | 1,011650 | 5864,95 |
| 60°00 | 1,021698 | 1,021706 | 1,021707 | 1,021704 | 5923,15 |

Tab. 26. Salzsäure, Schwefelsäure und Natron.

| Temp. | I.       | II.      | III.     | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 5831,18 |
| 20°00 | 1,003670 | 1,003657 | 1,003650 | 1,003659 | 5852,51 |
| 40°00 | 1,010749 | 1,010748 | 1,010739 | 1,010745 | 5893,83 |
| 60°00 | 1,020471 | 1,020463 | 1,020442 | 1,020459 | 5950,48 |

Schliesslich folgen noch die Ausdehnungen für zwei Combinationen von Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron.

Tab. 27.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 5793,83 |
| 20°00 | 1,004138 | 1,004150 | 1,004144 | 5817,84 |
| 40°00 | 1,011698 | 1,011712 | 1,011705 | 5861,65 |
| 60°00 | 1,021774 | 1,021783 | 1,021789 | 5920,02 |

Tab. 28.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

| Temp. | I.       | II.      | Mittel.  | Volum.  |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| 0°00  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 7623,36 |
| 20°00 | 1,004311 | 1,004312 | 1,004312 | 7756,66 |
| 40°00 | 1,011923 | 1,011936 | 1,011932 | 7815,51 |
| 60°00 | 1,022043 | 1,022082 | 1,022063 | 7893,75 |

Aus den unter „Volum“ in den Tab. 19 bis 28 enthaltenen Zahlen lassen sich nun die Volumänderungen, welche durch die Reactionen in verschiedenen Temperaturen hervorgebracht werden, ebenso berechnen wie früher. Ich stelle diese Rechnungen in tabellarischer Ordnung mit selbstverständlicher Bezeichnung zusammen.

Tab. 29.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ .

| Temp. | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-------|-----------------------|---------|-------------|
|       | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 0°00  | 5797,43               | 5785,94 | + 11,49     |
| 20°00 | 5821,68               | 5807,91 | + 13,77     |
| 40°00 | 5864,95               | 5849,00 | + 15,95     |
| 60°00 | 5923,15               | 5904,99 | + 18,16     |

Tab. 30.  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

| Temp. | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-------|-----------------------|---------|-------------|
|       | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 0°00  | 5797,43               | 5800,82 | - 3,39      |
| 20°00 | 5821,68               | 5824,41 | - 2,73      |
| 40°00 | 5864,95               | 5867,10 | - 2,15      |
| 60°00 | 5923,15               | 5924,44 | - 1,29      |

Tab. 31.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{Cl}_2$ .

| Temp. | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-------|-----------------------|---------|-------------|
|       | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 0°00  | 5831,18               | 5820,39 | + 10,79     |
| 20°00 | 5852,51               | 5839,52 | + 12,99     |
| 40°00 | 5893,83               | 5878,47 | + 15,36     |
| 60°00 | 5950,48               | 5932,71 | + 17,77     |

Tab. 32.  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

| Temp. | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-------|-----------------------|---------|-------------|
|       | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 0°00  | 5831,18               | 5834,15 | - 2,97      |
| 20°00 | 5852,51               | 5855,03 | - 2,52      |
| 40°00 | 5893,83               | 5895,72 | - 1,89      |
| 60°00 | 5950,48               | 5951,52 | - 1,04      |

Tab. 33.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

| Temp. | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-------|-----------------------|---------|-------------|
|       | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 0°00  | 5793,83               | 5789,72 | + 4,11      |
| 20°00 | 5817,84               | 5811,52 | + 6,32      |
| 40°00 | 5861,65               | 5852,50 | + 9,15      |
| 60°00 | 5920,02               | 5908,28 | + 11,74     |

Tab. 34.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

| Temp.             | Volum                 |         | Ausdehnung. |
|-------------------|-----------------------|---------|-------------|
|                   | nach<br>der Reaction. | vor     |             |
| 0 <sup>000</sup>  | 7723,96               | 7717,90 | + 5,46      |
| 20 <sup>000</sup> | 7756,66               | 7748,33 | + 8,33      |
| 40 <sup>000</sup> | 7815,51               | 7803,89 | +11,62      |
| 60 <sup>000</sup> | 7893,75               | 7873,81 | +14,94      |

Hiermit ist das experimentelle Material abgeschlossen.

§ 9. In den beiden vorigen Paragraphen sind die nöthigen Daten zur Beurtheilung des Einflusses der Basis und der Temperatur auf die relativen Affinitäten der untersuchten drei Säuren enthalten. Bevor wir jedoch auf diese Hauptfrage übergehen, ist noch auf eine früher gemachte Bemerkung Bezug zu nehmen. Die Gleichungen (6) (Seite 394) stützen sich auf die Annahme, dass Lösungen, welche aus verschiedenen Componenten so zusammengesetzt sind, dass sie schliesslich dieselben Bestandtheile in gleichen Mengen enthalten, diese Bestandtheile auch in gleicher Anordnung haben. Ist dies richtig, so müssen auch ihre specifischen Volume gleich sein. Die Tabellen 2, 5, 8, 11, 14 und 17 zeigen nun je zwei Paare solcher Lösungen, und man sieht, dass die specifischen Volume überall sehr nahezu gleich sind; das auf Seite 393 angenommene Theorem findet sich somit bewiesen.

Die Berechnung der Theilung geschieht nach der Formel (5):

$$x = \frac{v_1 - \xi}{v_1 - v_2},$$

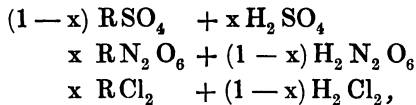
in welcher  $x$  der Antheil zerlegten Sulfats, also auch des gebildeten Nitrats oder Chlorids ist. Der Einwirkung der Salpeter- resp. Salzsäure auf die Sulfate entspricht die Volumänderung  $v_1$ , der der Schwefelsäure auf Nitrate, resp. Chloride die Volumänderung  $v_2$ , die Nebenwirkungen endlich sind unter  $\xi$  zusammengefasst.

Nebenwirkungen können nun entstehen bei der gegenseitigen Einwirkung



- 1) der freien Säuren,
- 2) der neutralen Salze,
- 3) der Salze und der zugehörigen Säuren.

Die unter 1) und 2) genannten Nebenwirkungen haben sich stets als so klein erwiesen, dass sie von den Versuchsfehlern nicht zu unterscheiden waren. Von den unter 3) genannten ist die der Schwefelsäure auf ihre Salze von beträchtlicher Grösse, die der Salpeter- und Salzsäure auf die ihrigen bei den Alkalien unmerklich, bei den drei anderen Basen eben die Versuchsfehler überschreitend; sie sind daher im letzteren Falle berücksichtigt worden. Die Grösse dieser Nebenwirkung ist abhängig von den relativen Mengen der Substanzen, diese aber sind



wo R die wechselnde, zweiwerthig gedachte Basis vorstellt.

Ich gebe zunächst die Zahlenwerthe der den Haupt- und Nebenreactionen entsprechenden Volumänderungen nochmals in tabellarischer Uebersicht wieder.

Tab. 35. Salpetersäure gegen Schwefelsäure.

| Basis.     | $v_1$   | $v_2$  | $v_1 - v_2$ | $v - v'$ |
|------------|---------|--------|-------------|----------|
| Kali       | + 14,00 | - 2,38 | + 16,38     | + 16,34  |
| Natron     | + 13,77 | - 2,73 | + 16,50     | + 16,50  |
| Ammoniak   | + 11,64 | - 2,70 | + 14,34     | + 14,49  |
| Magnesia   | + 10,58 | - 3,06 | + 13,64     | + 13,35  |
| Zinkoxyd   | + 8,86  | - 3,11 | + 11,97     | + 12,54  |
| Kupferoxyd | + 7,85  | - 3,42 | + 11,27     | + 10,69  |

Tab. 36. Salzsäure gegen Schwefelsäure.

| Basis.     | $v_1$   | $v_2$  | $v_1 - v_2$ | $v - v'$ |
|------------|---------|--------|-------------|----------|
| Kali       | + 13,08 | - 2,09 | + 15,17     | + 15,56  |
| Natron     | + 13,00 | - 2,52 | + 15,52     | + 15,50  |
| Ammoniak   | + 11,45 | - 2,78 | + 14,23     | + 14,16  |
| Magnesia   | + 10,47 | - 3,05 | + 13,52     | + 13,60  |
| Zinkoxyd   | + 9,08  | - 3,32 | + 12,40     | + 12,87  |
| Kupferoxyd | + 8,06  | - 3,49 | + 11,55     | + 11,30  |

In vorstehenden Tabellen haben  $v_1$  und  $v_2$  die oben definierte Bedeutung. Die letzte Spalte  $v - v'$  enthält die nach der zweiten Regel (Seite 394) berechneten Differenzen der durch die Neutralisation veranlassten Volumänderungen. Die Zahlen weichen nicht unbeträchtlich von denen der vorigen Spalte ab, besonders beim Zink und Kupfer. Der grösste Fehler im Gehalt der Lösungen indess, der durch diese Unterschiede angedeutet wird, beträgt 4 Promille, eine Grenze, welche die gebräuchlichen analytischen Methoden einzuschränken kaum gestatten.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Sulfate ist für verschiedene Verhältnisse bestimmt worden; die nachfolgende Tabelle enthält die entsprechenden Volumänderungen, wenn auf ein Atom Sulfat successiv  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 4 und 8 Atome Schwefelsäure wirken.

Tab. 37.  $\text{RSO}_4 + n \text{H}_2\text{SO}_4$ .

| n =        | $\frac{1}{2}$ | 1      | 2      | 4      | 8       |
|------------|---------------|--------|--------|--------|---------|
| Kali       | + 4,55        | + 7,09 | + 9,25 | + 9,80 | + 10,58 |
| Natron     | + 4,17        | + 6,32 | + 8,33 | + 8,98 | + 9,06  |
| Ammoniak   | + 2,77        | + 5,14 | + 6,78 | + 7,85 | + 7,93  |
| Magnesia   | + 2,66        | + 4,11 | + 5,54 | + 6,44 | + 6,77  |
| Zinkoxyd   | + 1,83        | + 2,89 | + 3,71 | + 4,51 | + 5,01  |
| Kupferoxyd | + 1,37        | + 2,25 | + 2,93 | + 3,02 | + 3,26  |

Die Interpolation für solche relative Mengen von Säure und Sulfat, die nicht unmittelbar bestimmt sind, aber doch zwischen den experimentellen Werthen liegen, habe ich auf graphischem Wege ausgeführt, da die von

J. Thomsen<sup>1)</sup> angewandte Interpolationsformel  $\frac{n}{n+a} \cdot C$ ,

wo a und C Constanten sind, während n die Zahl der Säuremoleküle bezeichnet, mir keine genügenden Resultate gab.

Endlich folgen noch die Zahlen, welche den Reactionen  $\text{RN}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$  und  $\text{RCl}_2 + \text{H}_2\text{Cl}_2$  entsprechen. Wegen ihrer Kleinheit habe ich sie nur für ein Mengenverhältniss

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 138, 75 (1869).

bestimmt und im Uebrigen ihre Abhängigkeit von der Säuremenge dem Verlauf der Zahlen voriger Tabelle analog angenommen.

Tab. 38.

|            | $\text{RN}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6.$ | $\text{RCl}_2 + \text{H}_2\text{Cl}_2.$ |
|------------|---|---|
| Magnesia   | + 0,07  | + 0,16                                  |
| Zinkoxyd   | + 0,52  | + 0,92                                  |
| Kupferoxyd | + 0,34  | + 0,66                                  |

So ist nun Alles zur Ausführung der Theilungsrechnung vorbereitet. Da in der Formel

$$x = \frac{v_1 - \xi}{v_1 - v_2}$$

das Glied  $\xi$  noch von  $x$  abhängig ist<sup>1)</sup>, die Form dieser Abhängigkeit aber nicht bekannt ist, so müssen die Werthe von  $x$  durch systematisches Probiren gefunden werden. Man erhält bei der Ausführung der Rechnung die Tabelle 39, deren Spalten folgende Bedeutung haben:

I: die relative Affinität  $\frac{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$

II: die relative Affinität  $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{SO}_4}$

III: die relative Affinität  $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6}$

Die relativen Affinitäten der Spalte I und II sind aus der Gleichung  $k = \frac{x}{1-x}$  berechnet, die der Spalte III durch Division von II in I; letztere sind somit indirect bestimmt. (Ihre directe Bestimmung ist wegen der Kleinheit des Unterschiedes  $v_1 - v_2$  auf volumchemischem Wege nicht möglich.)

<sup>1)</sup>  $\xi$  setzt sich zusammen aus den den Reaktionen  $(1-x)\text{RSO}_4 + x\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $x\text{RN}_2\text{O}_6 + (1-x)\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$  (oder  $x\text{RCl}_2 + [1-x]\text{H}_2\text{Cl}_2$ ) entsprechenden Volumänderungen; das letzte Glied ist bei den Alkalien = 0.

Tab. 39. Relative Affinität.

| Basis.     | I. $\frac{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | II. $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | III. $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6}$ |
|------------|---|---|---|
| Kali       | $\frac{0,667}{0,333} = 2,00$                                      | $\frac{0,659}{0,341} = 1,94$                              | $\frac{1,94}{2,00} = 0,97$  |
| Natron     | $\frac{0,667}{0,333} = 2,00$                                      | $\frac{0,657}{0,343} = 1,92$                              | $\frac{1,92}{2,00} = 0,96$  |
| Ammoniak   | $\frac{0,652}{0,348} = 1,88$                                      | $\frac{0,644}{0,356} = 1,81$                              | $\frac{1,81}{1,88} = 0,96$  |
| Magnesia   | $\frac{0,638}{0,362} = 1,76$                                      | $\frac{0,635}{0,365} = 1,74$                              | $\frac{1,74}{1,76} = 0,99$  |
| Zinkoxyd   | $\frac{0,617}{0,383} = 1,61$                                      | $\frac{0,605}{0,395} = 1,53$                              | $\frac{1,53}{1,61} = 0,95$  |
| Kupferoxyd | $\frac{0,591}{0,409} = 1,44$                                      | $\frac{0,584}{0,416} = 1,40$                              | $\frac{1,40}{1,44} = 0,97$  |

Aus vorstehenden Zahlen folgt unmittelbar, dass die Affinitätsverhältnisse  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{Cl}_2$  von der Basis abhängen, während das Verhältniss  $\text{H}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$  von der Basis unabhängig ist. Hieraus ist aber sofort zurückzuschliessen, dass bei den erstgenannten Verhältnissen der Grund der Abhängigkeit von der Basis bei der Schwefelsäure zu suchen ist.

Nun ist die Schwefelsäure eine zweibasische Säure, welche saure Salze zu bilden im Stande ist; es verräth sich dieser Vorgang durch die Volumvermehrungen bei der Einwirkung freier Schwefelsäure auf Sulfate, wie sie in der Tabelle 37 verzeichnet sind. Aus derselben Tabelle ersieht man, dass bei der Einwirkung von einem Molekül Schwefelsäure auf ein Molekül Sulfat die Verbindung beider nicht vollständig erfolgt, denn ein weiterer Zusatz von Schwefelsäure bringt beträchtliche weitere Volumvergrößerungen hervor; es liegt dies an der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser. Ferner sind die Volumänderungen in hohem Grade von der Basis abhängig; dies deutet auf eine verschiedene Grösse der Verwandtschaft zwischen der Schwefelsäure und den Sulfaten (denn die zum Wasser bleibt ja gleich), in dem Sinne, dass dieselbe vom Kali- bis zum Kupfersulfat abnimmt.

Die Schwefelsäure, welche mit der Salpeter- oder Salzsäure concurrirt, macht somit hierbei keineswegs ihre Verwandtschaft zur Basis mit ihrer ganzen Masse geltend, sondern nur mit dem Theil, der nicht zu saurem Sulfat verbunden ist. Je grösser dieser Theil ist, um so kleiner muss die Affinität der Schwefelsäure erscheinen.

Dies findet nun thatsächlich statt, wie man aus dem Vergleich der Tabellen 37 und 39 ersieht; es wird somit wahrscheinlich, dass die wahre relative Affinität der Schwefelsäure ebenso wie die der Salpeter- und Salzsäure von der Basis unabhängig ist.

Es ist hier der Ort, an eine Versuchsreihe zu erinnern, die J. Thomsen über das gleiche Problem angestellt hat<sup>1)</sup>, und die mir den Anlass zu der vorliegenden Untersuchung gegeben hat. Thomsen glaubt aus seinen Resultaten, die sich auf die relative Affinität der Salz- und Schwefelsäure beziehen, den Schluss ziehen zu müssen, dass diese bei den Alkalien und in der Magnesiareihe constant, in beiden Gruppen aber verschieden sei. Er hat jedoch die Möglichkeit eines Einflusses jener Reaction der Schwefelsäure auf ihre eigenen Salze, auf die Grösse der scheinbaren relativen Affinität nicht in Betracht gezogen, und auch seine Zahlen lassen sich ungezwungen in der von mir angenommenen Weise interpretiren. Auf die Nothwendigkeit, die erwähnte Eigenschaft der Schwefelsäure zu berücksichtigen, hat schon Berthelot<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht.

§ 10. In ganz analoger Weise, wie die Versuche über den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Säuren, werden die über den entsprechenden Einfluss der Temperatur berechnet. Es wird somit genügen, die Tabellen in derselben Reihenfolge herzusetzen und das Resultat der Berechnung anzugeben.

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 188, 497 (1869).

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [4] 80, 516 (1873).

Tab. 40. Salpetersäure gegen Schwefelsäure.

| Temp.             | $v_1$   | $v_2$  | $v_1 - v_2$ |
|-------------------|---------|--------|-------------|
| 0 <sup>000</sup>  | + 11,49 | - 3,39 | + 14,88     |
| 20 <sup>000</sup> | + 13,77 | - 2,73 | + 16,50     |
| 40 <sup>000</sup> | + 15,95 | - 2,15 | + 18,10     |
| 60 <sup>000</sup> | + 18,16 | - 1,29 | + 19,45     |

Tab. 41. Salzsäure gegen Schwefelsäure.

| Temp.             | $v_1$   | $v_2$  | $v_1 - v_2$ |
|-------------------|---------|--------|-------------|
| 0 <sup>000</sup>  | + 10,79 | - 2,97 | + 13,76     |
| 20 <sup>000</sup> | + 12,99 | - 2,52 | + 15,51     |
| 40 <sup>000</sup> | + 15,36 | - 1,89 | + 17,25     |
| 60 <sup>000</sup> | + 17,77 | - 1,04 | + 18,81     |

Tab. 42.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + n \text{H}_2\text{SO}_4$ .

| Temp.             | $n = 1$ | $n = 2$ |
|-------------------|---------|---------|
| 0 <sup>000</sup>  | + 4,11  | + 5,46  |
| 20 <sup>000</sup> | + 6,32  | + 8,33  |
| 40 <sup>000</sup> | + 9,15  | + 11,62 |
| 60 <sup>000</sup> | + 11,74 | + 14,94 |

Die Affinitätsverhältnisse ergeben sich hieraus:

Tab. 43. Relative Affinitäten.

| Temp.             | I. $\frac{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | II. $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | III. $\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6}$ |
|-------------------|---|---|---|
| 0 <sup>000</sup>  | $\frac{0,655}{0,345} = 1,90$                                      | $\frac{0,659}{0,341} = 1,93$                              | $\frac{1,93}{1,90} = 1,02$  |
| 20 <sup>000</sup> | $\frac{0,667}{0,333} = 2,00$                                      | $\frac{0,657}{0,343} = 1,92$                              | $\frac{1,92}{2,00} = 0,96$  |
| 40 <sup>000</sup> | $\frac{0,669}{0,331} = 2,02$                                      | $\frac{0,666}{0,334} = 1,99$                              | $\frac{1,99}{2,02} = 0,98$  |
| 60 <sup>000</sup> | $\frac{0,703}{0,297} = 2,37$                                      | $\frac{0,703}{0,297} = 2,37$                              | $\frac{2,37}{2,37} = 1,00$  |

Man findet genau dieselben Beziehungen, wie in der Tabelle 39: III bleibt constant, während I und II sich ändern, und zwar ändert sich die Affinität der Schwefelsäure mit der Temperatur wieder im umgekehrten Sinne, wie die Bindung derselben durch neutrales Sulfat (Tab. 42). Es wird hierdurch die früher mitgetheilte Vermuthung, dass die wahre relative Affinität der

Schwefelsäure sich wie die, der beiden anderen Säuren verhalte, zu einem sehr hohen Grade der Wahrscheinlichkeit gebracht. Lässt man sie gelten, so ergibt sich als Schlussresultat, dass die relative Affinität der Säuren eine constante sei, zunächst nur allerdings für die untersuchten Säuren gültig, aber aus gleich anzuführenden Gründen einer Verallgemeinerung fähig.

Berthelot und Péan de St. Gilles haben in ihrer grossen Arbeit über Aetherbildung<sup>1)</sup> die Thatsache gefunden, dass die Grenze, bis zu welcher Alkohole und Säuren Aether und Wasser bilden, von der Temperatur innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig sei. Giebt man zu, dass es nur eine Art chemischer Verwandtschaft gebe, so muss man die Verwerthung dieser Beobachtung zu dem Schluss, dass die concurrirenden Affinitäten dasselbe Verhältniss unabhängig von der Temperatur behalten, gestatten.

Ferner habe ich selbst in letzter Zeit einige Versuche angestellt, die auf einem von dem volumchemischen völlig verschiedenen Wege das erhaltene Resultat nach beiden Seiten (Basis und Temperatur) bestätigen. Wenn man nämlich Lösungen von salpetersaurem Kalk und Chlorcalcium mit einer äquivalenten Menge freier Oxalsäure versetzt, so fällt nicht aller Kalk als Oxalat heraus, sondern die frei gewordene Säure hält noch einen Theil in Lösung. Sind nun Salpeter- und Salzsäure, wie Thomsen und ich gefunden, nahezu gleich stark, so muss in beiden Fällen nahezu gleich viel Kalk in Lösung bleiben, und dies Verhältniss darf sich auch nicht mit der Temperatur ändern, wenn letztere die relative Affinität nicht beeinflusst.

Ich stellte mir zur Ausführung der Versuche äquivalente Normallösungen von  $\text{Ca N}_2 \text{O}_6$  und  $\text{Ca Cl}_2$  dar, die in 50 Cc. 0,01 Atom = 0,5600 Gramm  $\text{Ca O}$  enthielten. Die Analyse derselben ergab

|   |                      |
|---|----------------------|
| in 50 Cc. $\text{Ca N}_2 \text{O}_6$ = Lösung | 0,5601 $\text{Ca O}$ |
| in 50 Cc. $\text{Ca Cl}_2$ = Lösung           | 0,5594 $\text{Ca O}$ |

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (1863) 68, 234.

Versuch I. Zimmertemperatur. Je 50 Cc. der Kalklösungen werden mit 300 Cc. Wasser und 50 Cc. einer äquivalenten Oxalsäurelösung (0,9 Grm.  $C_2O_4H_2 = 0,01$  Atom enthaltend) versetzt, so dass das Gesamtvolum 300 Cc. beträgt. Nach 3 Mal vierundzwanzig Stunden wird filtrirt. Das Resultat ist:

|                               | Niederschlag | daher gelöst geblieben |
|-------------------------------|--------------|------------------------|
| aus der $Ca N_2 O_6 =$ Lösung | 0,4965       | 0,0636                 |
| aus der $Ca Cl_2 =$ Lösung    | 0,4965       | 0,0629                 |

Das Verhältniss der gelöst gebliebenen Antheile ist 0,989.

Versuch 2. Zimmertemperatur. 50 Cc. Kalklösungen, 50 Cc. Oxalsäure, 1000 Cc. Wasser; Gesamtvolum somit 1100 Cc. Dauer drei Tage.

|                       | Niederschlag | gelöst geblieben |
|-----------------------|--------------|------------------|
| $Ca N_2 O_6 =$ Lösung | 0,4818       | 0,0783           |
| $Ca Cl_2 =$ Lösung    | 0,4831       | 0,0763           |

Verhältniss = 0,974.

Versuch 3. Temperatur des siedenden Wassers. 50 Cc. Kalklösung werden mit 800 Cc. Wasser in einer Kochflasche gemischt und in einen Raum gebracht, wo letztere vollständig von Wasserdämpfen umspült ist. Nach erfolgter Erwärmung werden 50 Cc. Oxalsäurelösung hinzugesetzt. Die Temperatur wird eine Stunde constant erhalten, darauf wird der Niederschlag schnell abfiltrirt.

|                       | Niederschlag | gelöst geblieben |
|-----------------------|--------------|------------------|
| $Ca N_2 O_6 =$ Lösung | 0,3464       | 0,2141           |
| $Ca Cl_2 =$ Lösung    | 0,3537       | 0,2057           |

Verhältniss 0,961.

Derselbe Versuch, nochmals unter gleichen Umständen angestellt, ergab:

|                       | Niederschlag | gelöst geblieben |
|-----------------------|--------------|------------------|
| $Ca N_2 O_6 =$ Lösung | 0,3507       | 0,2094           |
| $Ca Cl_2 =$ Lösung    | 0,3530       | 0,2064           |

Verhältniss 0,985.

Die auf diesem Wege bestimmte relative Affinität  $HCl : HNO_3$  ist also gleich der auf volumchemischem Wege gefundenen; der Satz über die Unabhängigkeit derselben von der Temperatur ist auf das Intervall zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  C. erweitert.



§ 11. Der Satz, dass die relative Affinität der Säuren von der Basis unabhängig sei, lässt sich ohne weitere hypothetische Voraussetzung zur Deduction eines zweiten Satzes von gleicher Tragweite benutzen. Schreibt man die absolute Affinität einer Säure A zu einer Basis C, die eine Function beider ist,  $f(A, C)$ , so erhält der obige Satz die Form

$$\frac{f(A, C)}{f(A', C)} = \frac{f(A, C')}{f(A', C')},$$

wo das gleiche Functionszeichen  $f$  die Grundlage der ganzen vorliegenden Arbeit ausdrückt: dass es nämlich ein allgemeines Gesetz der chemischen Verwandtschaft gebe. Vertauscht man in der Proportion die inneren Glieder, so wird

$$\frac{f(A, C)}{f(A, C')} = \frac{f(A', C)}{f(A', C')},$$

d. h. die relative Affinität der Basen ist unabhängig von der Säure, ein Satz, welcher der experimentellen Prüfung zugänglich ist.

Die eben angegebenen Relationen sind nun nicht anders möglich, als wenn jede Function  $f(A, C)$  ein Produkt zweier Factoren ist, deren einer nur A, deren anderer nur C enthält. Es ist also

$$f(A, C) = \varphi(A) \cdot \psi(C)$$

oder die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft ist ein Produkt spezifischer Verwandtschaftsconstanten der Säure wie der Basis.

Nimmt man an, dass die bei den untersuchten Säuren und Basen gefundenen Regelmässigkeiten allgemeine Geltung haben, so gelangt man zu einer sehr einfachen Darstellung der bei der Salzbildung thätigen Affinitäten. Bestimmt man nämlich die relativen Affinitäten aller Säuren in Bezug auf eine Basis und aller Basen in Bezug auf eine Säure, indem man die Affinität dieser Säure und dieser Basis gleich eins setzt, so lassen sich die Werthe in eine Tabelle von folgender Form ordnen.

|               | $\varphi (A)$ | $\varphi (A')$ | $\varphi (A'')$ | $\varphi (A''')$ |
|---------------|---------------|----------------|-----------------|------------------|
| $\psi (C)$    | .             | .              | .               | .                |
| $\psi (C')$   | .             | .              | .               | .                |
| $\psi (C'')$  | .             | .              | .               | .                |
| $\psi (C''')$ | .             | .              | .               | .                |

In dieser Tabelle giebt dann das Produkt eines beliebigen Columnnenkopfes der horizontalen Reihen  $\psi (C)$  mit einem der vertikalen Reihen  $\varphi (A)$  die Grösse der zwischen der entsprechenden Basis und Säure wirkenden Verwandtschaft  $f (A, C)$  (ausgedrückt in empirischen Einheiten). Da ferner die Temperatur an der relativen Affinität nichts ändert, so ist dieser Tabelle einfach eine dritte Dimension im Raume zu geben, die den (noch zu ermittelnden) Einfluss der Temperatur auf die absolute Affinität enthält, denn der Satz, dass die Temperatur ohne Einfluss auf die relative Affinität ist, heisst nichts, als dass der Einfluss der Temperatur auf die absolute für alle Verbindungen von Säure und Basis derselbe sei.

Es muss zugestanden werden, dass noch nicht genügendes empirisches Material vorliegt, um die vorstehenden Schlüsse wissenschaftlich völlig sicher zu stellen. Es schien mir aber nützlich, auf die ungemeine Fruchtbarkeit dieses Feldes hinzuweisen in einer Zeit, wo der Entwicklung der Chemie die gefährlichste Einseitigkeit droht.

## Beitrag zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren ;

von

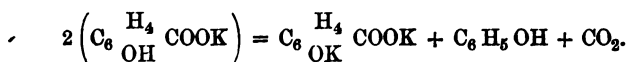
Dr. Hugo Kupferberg.

Zu den interessantesten Vorgängen auf dem Gebiete der organischen Chemie gehören diejenigen Prozesse, welche eine Umlagerung der Atome im Molekül zu bewirken vermögen.

Unter der grossen Zahl solcher Reactionen sind die Fälle besonders bemerkenswerth, in welchen es möglich ist, einen Körper in den isomeren überzuführen und letzteren wieder in den ersteren zurück zu verwandeln; wie z. B. der Schwefelharnstoff in Rhodanammonium, und dieses wieder in Schwefelharnstoff umgewandelt werden kann.

Eine Umlagerung eigenthümlicher Art ist die vor einigen Jahren von Ost<sup>1)</sup> beobachtete Ueberführung von neutralem salicylsaurem Kali in basisch-paraoxybenzoësäures Kali, durch Erhitzen des ersteren Salzes auf 220°.

Der Process verläuft im Sinne der Gleichung:



Später beobachtete von den Velden,<sup>2)</sup> dass dieselbe Reaction auch mittelst des Rubidiums Salzes der Salicylsäure von Statten geht.

In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich nachgewiesen, dass umgekehrt die Paraoxybenzoësäure, durch Erhitzen ihres neutralen Natronsalzes, in Salicylsäure übergeführt werden kann.

Ich will über die Resultate meiner früheren Versuche hier kurz berichten, um, im Anschluss an dieselben, die Ergebnisse weiterer Versuche mitzutheilen.

1) Dies. Journ. [2] 11, 392.

2) Dasselbst 15, 154.

3) Dasselbst 18, 103.

### Verhalten der Alkalisalze der Paraoxybenzoësaure.

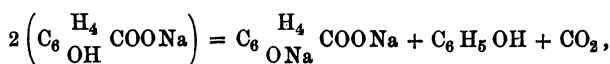
Die zu den im Folgenden dargelegten Versuchen verwendete Paraoxybenzoësaure wurde nach der von Kolbe angegebenen und von Hartmann<sup>1)</sup> genauer beschriebenen Methode dargestellt. — Von der Reinheit der Säure überzeugte mich der Schmelzpunkt, die Eisenreaction und die Krystallwasserbestimmung.

#### I. Verhalten der Natronsalze beim Erhitzen.

Neutrales paraoxybenzoësaures Natron<sup>2)</sup> spaltet sich beim Erhitzen auf 240—250° geradeauf in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure.

Das in der Retorte zurückbleibende basisch-paraoxybenzoësaure Natron stellt eine weisse Masse dar, aus welcher, durch Lösen in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure, die berechnete Menge Paraoxybenzoësaure in völlig reinem Zustande erhalten wird.

Der Vorgang entspricht der folgenden Gleichung:



wie nachstehende Versuche zeigen:

I. 44,5 Grm. neutr. Salz } im Oelbade unter Ueberleiten von  
 II. 27,5 „ „ „ } CO<sub>2</sub> oder H auf 240—250° erhitzt  
 gaben:

|                    | I.   |      | II.  |      |
|--------------------|------|------|------|------|
|                    | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. |
| Paraoxybenzoësaure | 17,5 | 19,9 | 11,0 | 11,8 |
| Phenol             | 12,5 | 13,0 | 7,0  | 8,7  |

Auf den glatten Verlauf dieser Umsetzung weise ich besonders hin, da Ost<sup>3)</sup> zu abweichendem Ergebniss ge-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 16, 35.

<sup>2)</sup> Dargestellt durch Neutralisiren von Paraoxybenzoësaure mit kohlen-saurem Natron und Eindampfen zur Trockne: weisses hygroskopisches Pulver.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 11, 399.

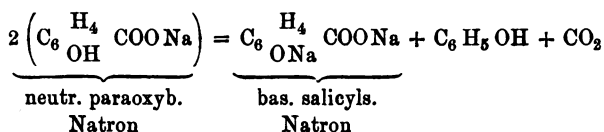
langte, weil er die zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderliche Temperatur nicht angewendet hatte.

Nach dem Erhitzen des neutralen Salzes auf höhere Temperaturen — bei stets gleicher, sechsständiger Dauer des Erhitzens im Kohlensäurestrom — enthält die abgeschiedene Säure Salicylsäure<sup>1)</sup>, deren Menge bei 280—295° ein Maximum von etwa 56% (der erhaltenen Gesamtsäure) beträgt.

Bei noch höherer Temperatur bildet sich weniger Salicylsäure, und zwar nimmt die Menge derselben mit steigender Temperatur allmählich ab: bei 300—320° beträgt sie etwa 40%, bei 320—340° nur noch 20%. Bei noch mehr gesteigerter Temperatur und längerer Dauer des Erhitzens verschwindet sie vollständig.

Dieses Verhalten hat — wie schon meine früheren Versuche ergaben — seinen Grund darin, dass die gebildete Salicylsäure in dem Maasse, als die Temperatur steigt, die übergeleitete Kohlensäure<sup>2)</sup> aufnimmt und in dieselben Säuren übergeht, welche Ost<sup>3)</sup> aus salicylsaurem Natron direct erhalten hat.

Hiernach hielt ich es für wahrscheinlich, es möge gelingen, durch Erhitzen des neutralen paraoxybenzoësauren Natrons im Wasserstoffstrome, eine durch die Gleichung:



ausgedrückte glatte Umsetzung zu bewirken, analog der Eingangs erwähnten Bildung von basisch-paraoxybenzoësaurem Kali aus neutralem salicylsaurem Kali.

1) In Bezug auf die Art der Ausführung dieser Versuche und die quantitative Bestimmung der Salicylsäure verweise ich auf meine früheren Angaben (dies. Journ. [2] 18, 104).

2) Es war im Kohlensäurestrom erhitzt worden, um atmosphärische Luft abzuhalten, da bei Zutritt der letzteren das erhitzte Salz leicht verkohlt.

3) Dies. Journ. [2] 14, 93.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben jedoch nicht nur keine derartige Umsetzung, sondern sie zeigten sogar, dass bei raschem Ueberleiten von Wasserstoff über erhitztes neutral-paraoxybenzoësaures Natron, überhaupt keine Salicylsäure entsteht. Nur bei langsam übergeleitetem Wasserstoffstrom bildet sich etwas Salicylsäure, weil dann die bei der Entstehung des basischen Salzes frei werdende Kohlensäure in Wirkung zu treten vermag.

Die folgenden Versuche geben hierüber Aufschluss:

I. 39,5 Grm. neutr. paraoxyb. Natron, im Metallbad 6 Stunden lang auf 280—295° unter Ueberleiten von Kohlensäure erhitzt, lieferten etwa 56 % Salicylsäure.

II. 58,0 Grm. des Salzes unter genau denselben Bedingungen, aber im langsamen Wasserstoffstrom erhitzt, gaben etwa 40 % Salicylsäure.

III. 40,0 Grm. Salz unter sonst gleichen Bedingungen im lebhaften Wasserstoffstrom erhitzt, lieferten nur Spuren von Salicylsäure.

Aus diesen und mehreren damit übereinstimmenden Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass Salicylsäure aus neutralem paraoxybenzoësaurem Natron nur unter Mitwirkung von Kohlensäure entsteht.

Obschon ich über die Ergebnisse einer grossen Zahl von Versuchen verfüge, so ist es mir bis jetzt nicht gelungen, einen näheren Einblick in den Verlauf des bei der Bildung von Salicylsäure aus paraoxybenzoësaurem Natron stattfindenden Processes zu gewinnen. Aus den verschiedenen Versuchen ergibt sich mit Gewissheit nur so viel, dass die Salicylsäure nicht durch einen einfachen Umlagerungsprocess — im Sinne der S. 326 angedeuteten Reaction — entsteht, sondern in Folge eines complicirteren Vorganges, worauf schon die neben Salicylsäure stets auftretenden mehrbasischen Säuren hinweisen.

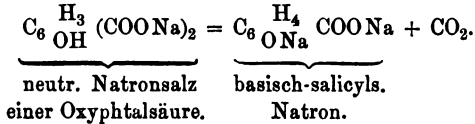
Aehnlich diesem Vorgange scheint mir das von von den Velden<sup>1)</sup> kürzlich beobachtete Verhalten des salicyl-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 15, 155.

sauren Thalliums zu sein, welches beim Erhitzen neben Paraoxybenzoësäure stets Orthophenoldicarbonsäure liefert.

Die Bildung der Salicylsäure aus paraoxybenzoësaurem Natron ist vielleicht dadurch zu erklären, dass eine mit der Orthophenoldicarbonsäure Isomere, beim Erhitzen ihres Natronsalzes, sich spaltet in basisch-salicylsaures Natron und Kohlensäure, nach der Gleichung:

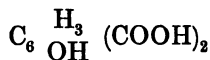


Zu Gunsten einer solchen Annahme spricht die Entstehung von basisch-paraoxybenzoësaurem Kali<sup>1)</sup> beim Erhitzen des neutralen orthophenoldicarbonsauren Kalis.

Um zu entscheiden, welche die neben Salicylsäure durch Aufnahme von Kohlensäure entstehenden Säuren sind, wurde das durch Erhitzen von paraoxybenzoësaurem Natron über 260° im Kohlensäurestrom erhaltene Säuregemenge, welches zur Entfernung der Salicylsäure mit Chloroform ausgezogen war, näher untersucht.

Schon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelang es, die beiden, von Ost aus salicylsaurem Natron dargestellten Säuren zu erkennen. Zur schärferen Trennung und Nachweisung habe ich das auf der Schwerlöslichkeit des tricarbonsauren Baryts beruhende Verfahren angewandt, und so die beiden Säuren in reinem Zustande gewonnen.

Die aus dem Filtrat vom Barytniederschlag erhaltene Säure gab sich durch ihre von Ost<sup>2)</sup> beschriebenen charakteristischen Eigenschaften als Orthophenoldicarbonsäure:



zu erkennen.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab:

1) Ost, dies. Journ. [2] 15, 306.

2) Dies. Journ. [2] 14, 103.

- I. 0,4887 Grm. gaben 0,9435 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1503 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,5624 „ „ 1,0827 „ „ „ 0,1704 „ „

| Berechnet.          |            | Gefunden. |       |
|---------------------|------------|-----------|-------|
|                     |            | I.        | II.   |
| C <sub>8</sub> = 96 | 52,75      | 52,65     | 52,50 |
| H <sub>6</sub> = 6  | 3,30       | 3,41      | 3,35  |
| O <sub>6</sub> = 80 | 43,95      | —         | —     |
|                     | 182 100,00 |           |       |

Die aus dem Barytniederschlag gewonnene Säure stimmte in allen Eigenschaften mit der Orthophenoltricarbonsäure (Oxytrimesinsäure): C<sub>8</sub>  $\frac{H_2}{OH}$  (COOH)<sub>3</sub> überein, und lieferte bei der Verbrennung folgende Werthe:

0,5475 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,9604 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1333 Grm. H<sub>2</sub>O.

| Berechnet.           |            | Gefunden. |
|----------------------|------------|-----------|
| C <sub>9</sub> = 108 | 47,79      | 47,84     |
| H <sub>6</sub> = 6   | 2,66       | 2,70      |
| O <sub>7</sub> = 112 | 49,55      | —         |
|                      | 226 100,00 |           |

Durch allmähliches und sehr langes Erhitzen von basisch-paraoxybenzoësaurem Natron — dargestellt durch Erhitzen von neutralem Salz — gelingt es, den Inhalt der Retorte bis zu Ende der Operation fast weiss zu erhalten, und daraus direct reine Tricarbonsäure als einziges Endprodukt zu gewinnen, wie folgende Analysen der lufttrocknen Substanz (Prismen) zeigen:

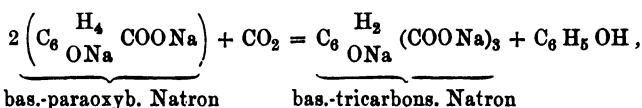
- I. 0,5509 Grm. gaben 0,8943 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1653 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,5340 „ „ 0,8660 „ „

| Berechnet für   |            | Gefunden. |       |
|---|------------|-----------|-------|
| C <sub>8</sub> $\frac{H_2}{OH}$ (COOH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O. |            | I.        | II.   |
| C <sub>9</sub> = 108  | 44,26      | 44,27     | 44,23 |
| H <sub>8</sub> = 8  | 3,28       | 3,33      | —     |
| O <sub>8</sub> = 128  | 52,46      | —         | —     |
|   | 244 100,00 |           |       |

1,4168 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 120° 0,1058 Grm. Krystallwasser = 7,43% (ber. 7,38).



Der Process verläuft der folgenden Gleichung entsprechend:



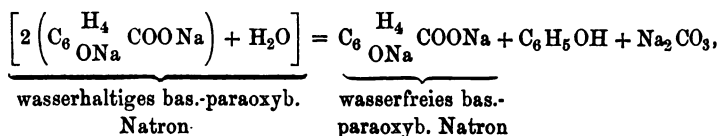
wie aus nachstehendem Versuch hervorgeht.

28,4 Grm. bas.-paraoxyb. Natron, 48 Stunden lang im Kohlensäurestrom über 360° erhitzt, gaben 5,2 Grm. Phenol (ber. 7,6) und 24,6 Grm Rückstand (ber. 24,8).

Auch aus dem auf nassem Wege — durch Eindampfen von einem Molekül Säure mit zwei Molekülen Natronhydrat — dargestellten basischen Salz habe ich, nach dreitägigem Erhitzen im Kohlensäurestrom, reine Tricarbonsäure erhalten.

Dieses basische Salz, ein weisses hygroskopisches Pulver, enthält Wasser chemisch gebunden, welches sich nicht ohne gleichzeitiges Austreten von Phenol austreiben lässt.

Beim Erhitzen auf 220—260° zersetzt es sich im Sinne der Gleichung:



wie folgender Versuch zeigt:

39,2 Grm. wasserhaltiges Salz gaben 7,3 Grm. Phenol (ber. 9,6) und 30,7 Grm. Rückstand (ber. 29,6).

Das gebildete wasserfreie basisch-paraoxybenzoesäure Natron geht dann, durch stärkeres Erhitzen im Kohlensäurestrom, der vorletzten Gleichung gemäss, in basisch-tricarbons. Natron<sup>1)</sup> über.

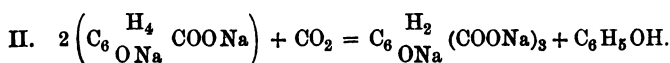
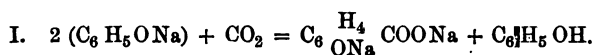
Zweimal je 70 Grm. wasserhaltiges basisches Salz lieferten, nach dreitägigem starkem Erhitzen unter Ueberleiten von Kohlensäure, folgende Werthe:

<sup>1)</sup> Als Uebergangsprodukt entsteht hierbei ebenfalls Salicylsäure, wie besondere Versuche ergaben.

|                            | Berechnet. | Gefunden. |      |
|----------------------------|------------|-----------|------|
|                            |            | I.        | II.  |
| Phenol                     | 25,8       | 19,5      | 21,0 |
| Wasserfreie Tricarbonsäure | 20,6       | 19,0      | 17,0 |

Die Ausbeute an Tricarbonsäure beträgt demnach 36% von der angewandten Paraoxybenzoësäure.

Die Zahlenverhältnisse bei diesen Versuchen beweisen auf das Schlagendste, dass die Tricarbonsäure wirklich — wie von Ost angenommen — einem fortgesetzten Salicylsäure- resp. Paraoxybenzoësäure-Bildungsprocess ihre Entstehung verdankt, wie folgende Gleichungen erläutern:



## II. Verhalten der Kalisalze beim Erhitzen.

Nach den Ergebnissen beim Erhitzen der Natronsalze schien es von Interesse, das Verhalten des paraoxybenzoësäuren Kalis im Kohlensäurestrom bei höherer Temperatur kennen zu lernen. Die Bildung neuer mehrbasischer Säuren aus dem Kalisalz war nicht unwahrscheinlich, da die Paraoxybenzoësäure, durch Erhitzen ihres Kalisalzes, nicht in Salicylsäure umgewandelt wird.

Neutrales paraoxybenzoësäures Kali spaltet sich, beim Erhitzen auf 240—250°, ebenso glatt wie die Natronverbindung in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure, was folgende Versuche erweisen:

I. 44,5 Grm. neutr. Kalisalz } mehrere Stunden lang im H- oder  
 II. 40,0 „ „ „ } CO<sub>2</sub>-Strome auf 240—250° erhitzt,  
 gaben:

|        | I.   |      | II.  |      |
|--------|------|------|------|------|
|        | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| Phenol | 11,8 | 11,3 | 11,7 | 11,2 |

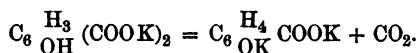
Wird das basisch-paraoxybenzoësäure Kali, unter Ueberleiten von Kohlensäure, auf höhere Temperaturen

erhitzt, so geht nur sehr allmählich Phenol weg, und der Retorteninhalte fängt bald an sich zu bräunen.

Nach 24stündigem Erhitzen lieferte der stark gebräunte Rückstand neben Paraoxybenzoësäure nur kleine Mengen von Orthophenoldi- und Tricarbonensäure.

Durch längeres Erhitzen kann die Ausbeute an Tricarbonensäure, nicht aber die an Dicarbonensäure vermehrt werden. Sehr lange Dauer des Erhitzens bewirkt die Ueberführung aller Paraoxybenzoësäure in Tricarbonensäure.

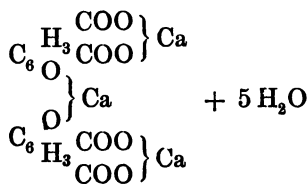
Dass die beiden mehrbasischen Säuren hier nur schwierig entstehen, erklärt sich aus der schon angeführten Thatsache, dass orthophenoldicarbonsaures Kali bei höherer Temperatur zerfällt, in basisch-paraoxybenzoësaures Kali und Kohlensäure, im Sinne der Gleichung:



Da nun Dicarbonensäure das Uebergangsglied bildet zwischen Paraoxybenzoësäure und Tricarbonensäure, so kann, in Folge der vorerwähnten Rückbildung von Paraoxybenzoësäure, aus paraoxybenzoësaurem Kali nur wenig Dicarbonensäure, Tricarbonensäure aber erst bei langer Einwirkung von Kohlensäure, in erheblicher Menge gebildet werden.

Dass die beiden aus Paraoxybenzoësäure erhaltenen mehrbasischen Säuren mit den aus Salicylsäure dargestellten wirklich identisch sind, wurde noch durch besondere Versuche bestätigt.

Von der Dicarbonensäure wurde das charakteristische basische Kalksalz:



dargestellt und analysirt.

0,3557 Grm. gaben beim Glühen über dem Gebläse 0,1057 CaO, entsprechend 21,22% (berechnet 21,13).

Die Tricarbonsäure wurde ausser in prismatischen, ein Molekül Krystallwasser enthaltenden, Krystallen auch in den seideglänzenden Nadeln, welche mit zwei Molekülen Wasser krystallisiren, gewonnen.

Die Wasserbestimmung der lufttrocknen Nadeln ergab: 0,5621 Grm. verloren bei 120° 0,0765 Grm. H<sub>2</sub>O.

|   |           |
|---|-----------|
| $\text{C}_6 \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{array} (\text{COOH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}.$ | Gefunden. |
| 13,74   | 13,60     |

Bei keinem der vielen mit den paraoxybenzoësäuren Alkalien angestellten Versuchen ist es mir — obschon ich gerade darauf grosse Aufmerksamkeit verwandte — gelungen, neben den genannten Säuren noch andere nachzuweisen.

Sollten mit der Orthophenoldi- und Tricarbonsäure isomere Säuren entstanden sein, so ist ihre Menge jedenfalls verschwindend gegenüber den genau nachgewiesenen mehrbasischen Säuren.

Auch eine Säure von höherer Basicität habe ich, wie zu erwarten war, nicht erhalten.

Die Salicylsäure ist bereits hinsichtlich ihres Verhaltens gegen verschiedene anorganische Basen beim Erhitzen studirt; es erübrigt, auch die Oxybenzoësäure in dieser Beziehung näher kennen zu lernen.

### Verhalten der Alkalisalze der Oxybenzoësäure beim Erhitzen.

Die neutralen Alkalisalze der Oxybenzoësäure lassen sich unter Luftabschluss auf sehr hohe Temperaturen erhitzen, ohne eine merkbare Veränderung zu erfahren. Rasches Erhitzen bewirkt partielle Verkohlung der Salze, und Entweichen brenzlich riechender Dämpfe, welche sich

in der Vorlage zu einer bräunlichen, kleine Mengen von Phenol enthaltenden Flüssigkeit verdichten. Es ist mir nicht gelungen, das Phenol aus dem Destillat zu isoliren. — In dem theilweise verkohlten Rückstande findet sich nur unveränderte Oxybenzoësäure in kleiner Menge.

Während also die neutralen salicylsauren und para-oxybenzoësäuren Alkalien zwischen 220—250° zerfallen in basische Salze, reines Phenol und Kohlensäure, liefern die neutralen Alkalisalze der Oxybenzoësäure keine basischen Salze, und erst bei hoher Temperatur, in Folge tief eingreifender Zersetzung, wenig durch andere Produkte stark verunreinigtes Phenol.

Dass die Oxybenzoësäure auf nassem Wege eben solche basische Salze bildet, wie die beiden isomeren Säuren, lässt sich mit Hülfe der Thalliumverbindungen leicht nachweisen. Die Alkalisalze sind zu diesem Nachweis nicht geeignet, da sie schwierig krystallisirende, äusserst hygroskopische Verbindungen bilden.

Das neutrale oxybenzoësäure Thallium wird durch Neutralisiren der in heissem Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Thallium und Eindampfen der Lösung in farblosen glänzenden Prismen erhalten, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind.

Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse folgende Werthe:

|     |             |       |             |                 |     |             |                   |
|-----|-------------|-------|-------------|-----------------|-----|-------------|-------------------|
| I.  | 1,9882 Grm. | gaben | 1,7654 Grm. | CO <sub>2</sub> | und | 0,2646 Grm. | H <sub>2</sub> O. |
| II. | 0,3526      | „     | „           | 0,3405          | „   | TI J.       |                   |

| Berechnet für                          |       | Gefunden. |       |
|--|-------|-----------|-------|
| C <sub>8</sub> $\frac{H_4}{OH}$ COO TI |       | I.        | II.   |
| C <sub>7</sub>                         | = 84  | 24,63     | —     |
| H <sub>5</sub>                         | = 5   | 1,47      | —     |
| O <sub>3</sub>                         | = 48  | 14,07     | —     |
| TI                                     | = 204 | 59,88     | 59,50 |
| <hr/>                                  |       |           |       |
|  | 341   | 100,00    |       |

Zur Darstellung des basischen Salzes neutralisirt man eine bestimmte Menge Thalliumoxydulhydratlösung unter Erwärmen mit Oxybenzoësäure, und fügt die gleiche

Quantität der Thalliumlösung hinzu. Beim Eindampfen dieser Lösung krystallisirt das Salz in gelblich gefärbten prismatischen Krystallen, welche in Wasser leichter löslich sind, als das neutrale Salz und alkalische Reaction besitzen.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

- I. 1,4933 Grm. gaben 0,8445 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,1093 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 1,0081 „ „ 1,2224 „ TlJ.

| Berechnet für                       |                     | Gefunden. |       |
|-------------------------------------|---------------------|-----------|-------|
| C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOTl |                     | I.        | II.   |
| C <sub>7</sub> =                    | 84      15,44       | 15,42     | —     |
| H <sub>4</sub> =                    | 4        0,74       | 0,81      | —     |
| O <sub>3</sub> =                    | 48      8,82        | —         | —     |
| Tl <sub>2</sub> =                   | 408     75,00       | —         | 74,73 |
|                                     | <hr/> 544    100,00 |           |       |

Die basischen Alkalisalze der Oxybenzoësäuren, in derselben Weise und durch Eindampfen zur Trockne dargestellt, sind weisse feinpulvrige Substanzen, welche mit Begierde Feuchtigkeit anziehen.

Das Kali- und Natronsalz wurden bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt.

Selbst nach mehrtägigem Erhitzen im Kohlensäurestrom konnte aus dem Rückstand nur unveränderte Oxybenzoësäure abgeschieden werden; die Vorlage enthielt wenige Tropfen einer unreinen, brenzlich riechenden Flüssigkeit.

Die Oxybenzoësäure lässt sich demnach, zum Unterschied von ihren beiden Isomeren, durch Erhitzen ihrer basischen Alkalisalze im Kohlensäurestrom nicht in mehrbasische Säuren überführen.

Auch ist es mir weder durch Erhitzen der Kali-, noch der Natronsalze gelungen, die Oxybenzoësäure in eine ihrer Isomeren umzuwandeln.

**Phenol aus den Alkalisalzen der Oxybenzoësäuren.**

Das aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure durch Erhitzen ihrer neutralen Salze verschiedener Metalle (K, Na, Li, Tl) erhaltene Phenol ist vollkommen rein; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 39—41°, der Siedepunkt bei 182—183°. Auch das über 360° aus den basischen Alkalisalzen der Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure<sup>1)</sup> frei werdende Phenol wird nach einmaliger Destillation ganz rein gewonnen.

Aus den Alkalisalzen der Oxybenzoësäure gelang es mir nicht, reines Phenol darzustellen.

**Verhalten einiger Salze der Oxybenzoësäuren mit organischen Basen beim Erhitzen.**

Das im Vorstehenden dargelegte Verhalten der Alkalisalze der drei Oxybenzoësäuren beim Erhitzen veranlasste mich, die Salze dieser Säuren mit einigen, den Alkalien nahe stehenden organischen Basen der Einwirkung höherer Temperatur zu unterwerfen.

Die stark alkalischen Eigenschaften der sogenannten Ammoniumbasen und ihre Fähigkeit, beständige Salze zu bilden, liessen vermuthen, die Oxybenzoësäuren könnten durch Erhitzen der neutralen Salze dieser Basen ähnliche Umlagerungen erleiden, wie unter dem Einfluss der Alkalien.

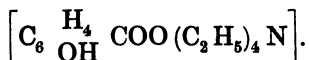
Aus der grossen Gruppe der Ammoniumbasen wählte ich zunächst das Teträthylammoniumoxydhydrat aus, welches sich verhältnissmässig leicht in grösserer Menge erhalten lässt.

Zur Darstellung der drei neutralen oxybenzoësauren Salze wurde die wässrige Lösung der freien Base mit der betreffenden Säure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

---

<sup>1)</sup> Ost, dies. Journ. [2] 14, 123.

I. Teträthylammonium-Salze der Oxybenzoësauren.



Das salicylsaure Teträthylammonium stellt eine schwach bräunlich gefärbte, den salicylsauren Alkalien ähnliche, syrupartige Masse dar, welche mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und deshalb nicht der Analyse unterworfen werden konnte. Es lässt sich, wie die Alkalisalze der Salicylsäure, nur äusserst schwierig zur Krystallisation bringen.

Die concentrirte Lösung des Salzes wurde in einer Retorte im Oelbad auf 100° erwärmt, bis kein Wasser mehr wegging, und dann stärker erhitzt. Bei etwa 150° trat der Geruch nach Triäthylamin auf, und bei wenig höherer Temperatur begann eine milchig getrübbte Flüssigkeit in die Vorlage überzugehen. Nach einiger Zeit enthielt die Retorte nur noch eine kleine Menge eines theerartigen Rückstandes, während die Vorlage mit einem dickflüssigen gelblichen Oel, über welchem sich ein farbloses, stark nach Triäthylamin riechendes Liquidum befand, angefüllt war. Beide Flüssigkeiten wurden mittelst des Scheidetrichters von einander getrennt und untersucht.

Die leichtere, nach Triäthylamin riechende Flüssigkeit wurde durch die charakteristischen Eigenschaften der Chlorwasserstoffverbindung und des Platindoppelsalzes als reines Triäthylamin erkannt.

Die Analyse des Salzes  $\left[ \left( \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{H} \end{array} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4 \right]$  ergab:

0,4295 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1372 Grm. metallisches Platin = 31,94% (berechnet 32,17%).

Das schwere, gelblich gefärbte Oel gab sich als reiner Salicylsäureäthyläther zu erkennen.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

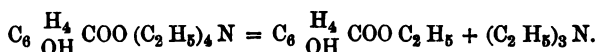
0,4971 Grm. gaben 1,1830 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2720 Grm. H<sub>2</sub>O.



| Berechnet.           |           | Gefunden.    |
|----------------------|-----------|--------------|
| C <sub>9</sub> = 108 | 65,06     | 64,90        |
| H <sub>10</sub> = 10 | 6,02      | 6,07         |
| O <sub>3</sub> = 48  | 28,92     | —            |
|                      | <hr/> 166 | <hr/> 100,00 |

Durch Verseifung wurde daraus die Salicylsäure dargestellt, und sowohl durch Krystallform und Löslichkeit, als auch durch den Schmelzpunkt und die Eisenreaction als solche bestätigt.

Das salicylsäure Teträthylammonium spaltet sich demnach geradeauf in Salicylsäureäthyläther und Triäthylamin, gemäss der Gleichung:



Diese Zersetzung ist analog der des Teträthylammoniumjodürs, welches bekanntlich beim Erhitzen in Jodäthyl und Triäthylamin zerfällt.

Das oxybenzoësaure und paraoxybenzoësaure Salz dieser Base sind ebenfalls den entsprechenden Alkalisalzen sehr ähnlich; auch sie können ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht gut analysirt werden.

Das oxybenzoësaure Teträthylammonium zerfällt ganz in derselben Weise wie das salicylsäure Salz, in den Aether der Oxybenzoësäure und Triäthylamin.

Der Oxybenzoësäureäthyläther wurde durch seinen Schmelzpunkt<sup>1)</sup> erkannt; die durch Verseifung mit Kalilauge und Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure aus dem Aether gewonnene Säure war reine Oxybenzoësäure. Das Triäthylamin wurde mittelst des Platindoppelsalzes nachgewiesen.

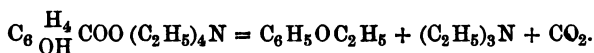
Die Platinbestimmung ergab:

0,3991 Grm. Substanz gaben 0,1280 Grm. Pt, entsprechend 32,08% (berechnet 32,17%).

<sup>1)</sup> Bekanntlich ist der Aethyläther der Salicylsäure flüssig, während die Aethyläther der Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure feste, gut krystallisirende Verbindungen sind; der erstere schmilzt bei 72°, der letztere bei 116°.

Etwas abweichend verhält sich das paraoxybenzoësaure Teträthylammonium.

Während ein Theil des Salzes, der obigen Zersetzung analog, in Paraoxybenzoësaureäther und Triäthylamin zerfällt, spaltet sich ein anderer Theil in Phenetol, Triäthylamin und Kohlensäure, im Sinne der Gleichung:



Diese Zersetzung beginnt bei etwa 170°, Kohlensäure entweicht in Strömen und im Destillat findet sich neben Triäthylamin und Paraoxybenzoësaureäthyläther noch Phenetol.

Das Triäthylamin wurde durch Salzsäure entfernt und seine Identität mittelst des Platinsalzes bestätigt:

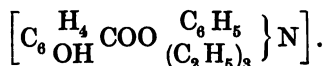
0,4478 Grm. Substanz gaben 0,1433 Grm. metall. Pt, entsprechend 32,00 % (berechnet 32,17 %).

Der Paraoxybenzoësaureäther gab sich durch seinen Schmelzpunkt zu erkennen, und lieferte durch Verseifung reine Paraoxybenzoësaure.

Das Phenetol wurde, um es von beigemengtem Paraoxybenzoësaureäther zu befreien, mit Kalilauge gekocht, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

Die Verbrennung ergab für Kohlenstoff und Wasserstoff etwas zu kleine Werthe, was darauf hindeutet, dass dem Phenetol noch etwas Paraoxybenzoësaureäther beigemischt geblieben war.

## II. Triäthylphenylammonium-Salze der Oxybenzoësauren.



Die drei oxybenzoësauren Salze des Triäthylphenylammoniums zeichnen sich vor denen des Teträthylammoniums durch grössere Beständigkeit aus, und liessen daher eine andere Art der Zersetzung möglich erscheinen.

Wenn auch nach den Ergebnissen bei den Teträthylammoniumsalzen molekulare Umlagerungen kaum zu erwarten waren, so blieb doch die Möglichkeit für die Bildung von Phenoläthern der Oxybenzoësauren nicht ausgeschlossen.

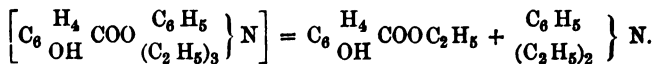
Indessen verläuft auch hier die Zersetzung der oben angegebenen analog.

Die Salze des Triäthylphenylammoniums der drei Oxybenzoësauren spalten sich glatt in die Aethyläther der Säuren und Diäthylanilin.

Auch das paraoxybenzoësaure Salz erleidet nur diese Zersetzung, verhält sich also anders, wie die entsprechende Teträthylammonium-Verbindung.

Beide Produkte destilliren zusammen in die Vorlage über, und nur eine kleine Menge eines kohligen Rückstandes bleibt in der Retorte zurück.

Die Spaltung entspricht der Gleichung:



Der Salicylsäureäthyläther wurde, wie oben, durch Verseifung und Reindarstellung der Säure nachgewiesen. Die Aether der Oxybenzoësaure und Paraoxybenzoësaure waren an ihren Schmelzpunkten zu erkennen und lieferten, durch Verseifung und Zersetzung der Alkalisalze mit Salzsäure, die durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisirten Säuren.

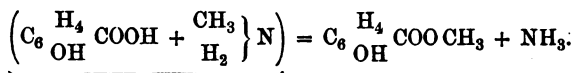
Das Diäthylanilin wurde in allen drei Fällen durch sein Platindoppelsalz:  $\left[ \left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right) \text{N Cl} \right]_3 \cdot \text{Pt Cl}_4$  erkannt.

Die Platinbestimmungen ergaben:

|                                   | Gefunden.        | Ber.      |
|-----------------------------------|------------------|-----------|
| I. 0,3767 Grm. Substanz lieferten | 0,1033 Grm. Pt = | 27,42 %   |
| II. 0,4098 " " "                  | 0,1125 " " =     | 27,45 " " |
| III. 0,5514 " " "                 | 0,1523 " " =     | 27,62 " " |
|                                   |                  | } 27,78   |

### III. Methylamin- und Anilinsalze der Oxybenzoësaure.

Nach Beobachtung des Verhaltens der oxybenzoësauren Ammoniumbasen bei höherer Temperatur drängte sich von selbst die Frage auf, ob nicht auch die Verbindungen der Oxybenzoësauren mit primären organischen Basen beim Erhitzen die Aether der Säuren zu liefern im Stande seien, im Sinne der Gleichung:



Methylaminsalz d. Oxybenzoësauren.

Der Versuch ergab, dass aus keinem der drei Methylaminsalze der Oxybenzoësauren der Methyläther der betreffenden Säure entsteht.

Die Methylaminsalze der drei Säuren wurden durch Neutralisiren der freien Säure mit wässrigem Methylamin und Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbad dargestellt.

Die Salze der Salicylsäure und Paraoxybenzoësaure bilden zerfliessliche, den Ammoniaksalzen ähnliche strahlige Krystallmassen, welche beim Erhitzen in Methylamin, Phenol und Kohlensäure zerfallen.

Das oxybenzoësaure Methylamin — ebenfalls ein hygroskopisches Salz — spaltet sich bei höherer Temperatur in Methylamin und Oxybenzoësaure.

Allem Anscheine nach bilden sich jedoch bei allen drei Salzen noch andere Zersetzungsprodukte, deren Untersuchung mich demnächst beschäftigen soll.

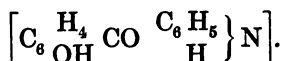
Die Anilinsalze der Oxybenzoësaure — erhalten durch Lösen äquivalenter Mengen der trocknen Säuren und Anilin in Alkohol und Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbad — stellen gut krystallisirende Verbindungen dar, und zersetzen sich in der Hitze, der Hauptmenge nach, ebenso wie die Methylaminsalze.

Das salicylsaure Salz zerfällt in Anilin, Phenol und Kohlensäure, in gleicher Weise das paraoxybenzoësaure

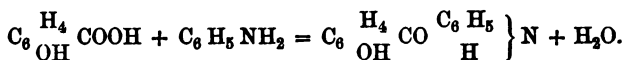
Anilin; letzteres liefert indessen neben einem amorphen, nicht näher untersuchten Produkt noch eine kleine Menge des Anilides der Paraoxybenzoësäure.

Das oxybenzoësaure Anilin spaltet sich beim Erhitzen in Anilin und Oxybenzoësäure, und giebt ebenfalls eine geringe Quantität von Oxybenzoësäure-Anilid.

### Die Anilide der Oxybenzoësäuren.



Erwärmt man die Anilinsalze der Oxybenzoësäuren mit wasserentziehenden Mitteln ( $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{PCl}_3$ ), so entstehen die Anilide der Säuren gemäss der Gleichung:



In dieser Weise hat Wanstrat<sup>1)</sup> das Anilid der Salicylsäure dargestellt; die beiden andern isomeren Anilide sind noch unbekannt.

Es schien mir von Interesse, diese beiden Verbindungen kennen zu lernen, um die Anilide der drei isomeren Oxybenzoësäuren mit einander zu vergleichen.

Zur Darstellung des Salicylsäure-Anilides, wie der beiden isomeren Verbindungen, empfehle ich folgendes Verfahren.

50 Theile der reinen trocknen Säure<sup>2)</sup> werden mit 34 Theilen Anilin in einem geräumigen trocknen Kolben gelinde erwärmt, bis das gebildete Anilinsalz fast vollkommen geschmolzen ist. Zu der durch Abkühlen wieder fest gewordenen Masse giesst man allmählich 20 Grm. Dreifach-Chlorphosphor, wodurch eine lebhafte Wärmeentwicklung eintritt und Salzsäure entweicht. Nachdem man allen Chlorphosphor eingegossen und die Wärmeentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man den Kolben vorsichtig, bis

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 836.

<sup>2)</sup> Die Paraoxybenzoësäure muss durch Erwärmen auf  $100^\circ$  von ihrem Krystallwasser befreit werden.

der anfangs dünnflüssig gewordene Kolbeninhalt eine zähe Beschaffenheit annimmt und keine Salzsäure mehr entlässt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dunkelgelben, durchscheinenden und harzartigen Kuchen, welcher nach mehrmaligem Waschen mit heissem Wasser in wenig verdünnter Natronlauge gelöst wird. Die ganz verdünnte alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, und dann mit Salzsäure übersättigt. Das hierdurch als schwach gelblich oder röthlich gefärbter Niederschlag ausfallende Anilid wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt, wodurch man leicht ein vollkommen reines Produkt erhält.

100 Grm. Salicylsäure liefern auf diese Weise etwa 120 Grm. rohen gefällten Anilides. Ungefähr die gleiche Ausbeute giebt Paraoxybenzoësäure, während bei dem Anilid der Oxybenzoësäure die Ausbeute etwas geringer ist.

### I. Das Salicylsäure-Anilid

krystallisirt aus verdünntem heissem Alkohol in kleinen weissen Prismen, aus heissem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, in irisirenden Blättchen, welche nach dem Trocknen äusserst leichte Krystallschüppchen bilden. Es schmilzt bei  $132^{\circ}$  (nach Wanstrat bei  $134\text{--}135^{\circ}$ ), ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,8824 Grm. gaben 1,0272 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1845 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

| Berechnet.            |       | Gefunden. |
|-----------------------|-------|-----------|
| $\text{C}_{13}$ = 156 | 73,24 | 73,25     |
| $\text{H}_{11}$ = 11  | 5,17  | 5,36      |
| N = 14                | 6,57  | —         |
| $\text{O}_2$ = 32     | 15,02 | —         |
|                       | <hr/> |           |
|                       | 218   | 100,00    |

Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung des Salicylsäure-Anilides mit wenig concentrirter Kalilauge

## 444 Kupferberg: Beitrag zur Kenntniss

erhält man eine feste, krystallinische Masse, welche sich in Alkohol leicht löst und aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether in farblosen Prismen krystallisirt. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab:

I. 1,2948 Grm. verloren im Vacuum über conc.  $H_2SO_4$  (3 Tage lang) 0,1971 Grm.  $H_2O$ .

II. 0,2962 Grm. dieser entwässerten Substanz gaben, mit schwefelsaurem Ammoniak geglüht, 0,1053 Grm.  $K_2SO_4$ .

Die Formel  $C_6 \begin{matrix} H_4 \\ OK \end{matrix} CO \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \end{matrix} \} N + 2\frac{1}{2} H_2O$  verlangt in Procenten:

|                     | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------------|------------|-----------|
| K                   | 15,53      | 15,93     |
| $2\frac{1}{2} H_2O$ | 15,20      | 15,22     |

Die ebenso dargestellte Natronverbindung ist dem Kalisalz sehr ähnlich und ebenfalls in Wasser und Alkohol löslich.

Leichter, als diese beiden Salze, lässt sich die Thalliumverbindung des Salicylsäure-Anilids in reinem Zustande erhalten. Eine verdünnte wässrige Lösung von Thalliumoxydulhydrat wird mit Salzsäure-Anilid im Ueberschuss erwärmt und filtrirt. Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen glänzende, schwach gelblich gefärbte Blättchen.

Analyse:

0,7139 Grm. der lufttrocknen Kryställchen gaben 0,5646 Grm. TlJ

|    | Berechnet für  | Gefunden. |
|----|--|-----------|
|    | $C_6 \begin{matrix} H_4 \\ OTl \end{matrix} CO \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \end{matrix} \} N.$ |           |
| Tl | 49,03 %  | 48,74 %   |

Das Thalliumsalicylsäure-Anilid ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Alle drei Salze reagiren in wässriger Lösung alkalisch; durch Säuren wird daraus wieder das Anilid gefällt.

### II. Das Paraoxybenzoësäure-Anilid

ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Chloroform,

Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen glänzenden Blättchen, welche bei 196—197° schmelzen.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Werthe:

0,4088 Grm. gaben 1,0939 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1983 Grm. H<sub>2</sub>O.

| Berechnet.            |        | Gefunden. |
|-----------------------|--------|-----------|
| C <sub>13</sub> = 156 | 73,24  | 73,06     |
| H <sub>11</sub> = 11  | 5,17   | 5,39      |
| N = 14                | 6,57   | —         |
| O <sub>3</sub> = 32   | 15,02  | —         |
| <hr/>                 |        |           |
| 213                   | 100,00 |           |

Mit Kali und Natron bildet das Paraoxybenzo Säure-Anilid leicht lösliche, schön krystallisirende Verbindungen.

### III. Das Oxybenzo Säure-Anilid

ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol oder aus heissem Wasser krystallisirt es in weissen, seideglänzenden Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 154—155°. Es ist schwer löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Chloroform.

Die Kryställchen wurden bei 100° getrocknet und analysirt.

0,7066 Grm. gaben 1,8927 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,3361 Grm. H<sub>2</sub>O.

| Berechnet.            |        | Gefunden. |
|-----------------------|--------|-----------|
| C <sub>13</sub> = 156 | 73,24  | 73,05     |
| H <sub>11</sub> = 11  | 5,17   | 5,28      |
| N = 14                | 6,57   | —         |
| O <sub>2</sub> = 32   | 15,02  | —         |
| <hr/>                 |        |           |
| 213                   | 100,00 |           |

Wie die beiden vorerwähnten Verbindungen, so liefert auch das Anilid der Oxybenzo Säure mit kaustischen Alkalien, in Wasser und Alkohol leicht lösliche krystallisirende Salze.



Die im Vorstehenden beschriebenen Anilide der drei isomeren Oxybenzoësäuren bilden sich nicht nur in gleicher Weise, sie haben auch eine Reihe von Eigenschaften mit einander gemein.

Alle drei sind leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. Das Wasserstoffatom des Hydroxyls ist vertretbar durch Alkalimetalle. Die so entstehenden, leicht löslichen Verbindungen geben mit den Lösungen der Salze schwerer Metalle (schwefelsaurem Kupfer, essigsaurem Blei u. a.) unlösliche amorphe Fällungen.

Basischen Charakter besitzen die Anilide nicht. Sie schmelzen ohne Veränderung, sind aber nicht unzersetzt destillirbar. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich auf, und werden aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt.

Die Anilide der Oxybenzoësäuren sind in hohem Grade beständig; beim Kochen mit concentrirten Alkalien und Säuren bleiben sie unverändert, und zersetzen sich erst durch Schmelzen mit kaustischem Kali oder Natron.

Zum Unterschiede von den Aniliden der Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure giebt das Salicylsäure-Anilid, sowohl in wässriger, als in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine violette Lösung.

Die Ergebnisse der im ersten Theil dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche bekunden von Neuem die grosse Verschiedenheit zwischen Oxybenzoësäure einerseits, und Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure andererseits, welche letztere in vielen Beziehungen einander ähnlich sind.

Die neutralen paraoxybenzoësauren Alkalien zerfallen bei 240—250° ebenso glatt in basische Salze, Phenol und Kohlensäure, wie die entsprechenden Salicylsäure-Verbindungen bei 220—240°.

Wie die Salicylsäure durch Erhitzen ihres neutralen Kalisalzes vollständig in Paraoxybenzoësäure übergeführt werden kann, so lässt sich die letztere durch Erhitzen ihres Natronsalzes zum grössten Theil in Salicylsäure um-

wandeln. — Die Bildung der Salicylsäure aus paraoxybenzoësaurem Kali geschieht in Folge eines complicirteren, noch unaufgeklärten Processes, unter Mitwirkung von Kohlensäure.

Oxybenzoësäure konnte nicht in eine ihrer Isomeren übergeführt werden; eben so wenig gelang es, die Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure in Oxybenzoësäure umzuwandeln.

Die basischen Salze der Oxybenzoësäure lassen sich, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen der beiden isomeren Säuren, nicht durch Erhitzen der neutralen Salze, sondern nur auf nassem Wege darstellen.

Die Paraoxybenzoësäure kann durch Erhitzen ihrer basischen Alkalisalze im Kohlensäurestrom in dieselben mehrbasischen Säuren übergeführt werden, welche aus Salicylsäure entstehen, wogegen die Oxybenzoësäure durch Aufnahme von Kohlensäure keine mehrbasischen Säuren zu bilden vermag.

Die Salze der drei Oxybenzoësauren mit den organischen Ammoniumbasen (Teträthylammonium und Triäthylphenylammonium) stimmen in ihrem Verhalten bei höherer Temperatur überein, mit Ausnahme des paraoxybenzoësauren Teträthylammoniums.

Die drei neutralen oxybenzoësauren Salze dieser Basen liefern beim Erhitzen die Aethyläther der Säuren neben einer tertiären Ammoniakbase (Triäthylamin, Diäthylanilin).

Das paraoxybenzoësaure Teträthylammonium erleidet merkwürdiger Weise eine tiefer gehende Zersetzung: es zerfällt theilweise in Phenetol, Triäthylamin und Kohlensäure.

Die Anilide der drei Oxybenzoësauren entstehen aus den Anilinsalzen durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel. Sie bilden schön krystallisirende, äusserst beständige Verbindungen, welche sich mit kaustischen Alkalien zu leicht löslichen Salzen vereinigen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1877.

## Ueber das Verhalten von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin und Anilide;

von

Dr. Ludwig Wenghöffer.

Die leichten und ergiebigen Darstellungsmethoden von Carbonylchlorid und Chlorkohlensäureäther gaben Veranlassung zu einer Reihe von Untersuchungen, welche den synthetischen Aufbau organischer Carbonderivate bezweckten. Während durch diese Untersuchungen, die zum grössten Theil zu sehr interessanten Resultaten geführt haben, die Kenntniss von Carbonylverbindungen bedeutend vermehrt werden konnte, scheiterte der Versuch, Derivate der Schwefelsäure in analoger Weise durch Synthese zu gewinnen, vielfach an der Schwierigkeit, grössere Mengen von den, dem Carbonylchlorid und dem Chlorkohlensäureäther analog zusammengesetzten Verbindungen, dem Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , einerseits, und dem Chlorschwefelsäureäther,  $\text{SO}_2\overset{\text{Cl}}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ , andererseits zu erhalten.

Erst in neuester Zeit hat Behrend<sup>1)</sup> eine Darstellungsmethode angegeben, welche auf einer durch hohe Temperatur bedingten Umsetzung des Sulfuryloxychlorids,  $\text{SO}_2\overset{\text{Cl}}{\text{OH}}$ , in Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , und Schwefelsäure beruht. Diese Methode verdient vor allen anderen den Vorzug und giebt das Mittel an die Hand, eingehende Untersuchungen zum Zweck der Synthese organischer Sulfurylderivate und einer genaueren Kenntniss des chemischen Verhaltens der Sulfurylgruppe  $\text{SO}_2$  gegenüber der Carbonylgruppe  $\text{CO}$  anzustellen.

Bis jetzt liegt hierüber eine Arbeit von Behrend<sup>1)</sup> vor, welche sich mit dem Verhalten von Sulfurylchlorid gegen Alkohole beschäftigt und die zu dem Resultate

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 15, 23.

geführt hat, dass Sulfurylchlorid und Carbonylchlorid bei ihrer Einwirkung auf Alkohole analog zusammengesetzte Produkte liefern.

Auf Anregung des Herrn Dr. Keil unternahm ich es, diese Analogie zwischen Carbonyl- und Sulfurylverbindungen weiter zu verfolgen, wobei ich zugleich das dem Chlorkohlensäureäther analoge Aethylschwefelsäurechlorid in den Kreis meiner Untersuchungen zog, und das Verhalten beider Körper  $(\text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ und } \text{SO}_2\overset{\text{Cl}}{\text{OC}_2\text{H}_5})$  gegen Anilin und Anilide zum Gegenstand nachstehender Untersuchung machte.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Ammoniakderivate schien mir besonders von Interesse, weil ich, falls sich die Analogie zwischen den Gruppen  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}$  auch hier bewährte, zu einer Reihe von Körpern zu gelangen hoffte, welche in ihrer Constitution den durch Einwirkung von Carbonylchlorid und Chlorkohlensäureäther auf Anilide erhaltenen Harnstoffderivaten entsprechen müssten. So viel mir bekannt ist, wurde in dieser Richtung bis jetzt nur ein Versuch, und zwar von Regnault<sup>1)</sup>, angestellt, welcher im Jahre 1839 durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak das dem Carbamid analoge Sulfamid zu erhalten hoffte. Regnault glaubte, dass dieser Körper resultirte; er ist jedoch nicht im Stande gewesen, ihn zu isoliren.

In wie weit die von mir erzielten Resultate meinen Erwartungen entsprochen haben, werde ich in Nachstehendem mittheilen.

### Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin.

Zu einer abgewogenen Menge Sulfurylchlorid liess ich die äquivalente Menge von reinem Anilin, welches ich durch fractionirte Destillation aus dem besten käuflichen

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 18, 93.

## 450 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

Anilin gewann, tropfenweise zufließen, nachdem dasselbe, um die Heftigkeit der stattfindenden Reaction zu mildern, mit dem 6—8fachen Gewicht alkoholfreien Aethers vermischt war. Der Kolben, in welchem das Sulfurylchlorid enthalten war, wurde in Eis gestellt. Jeder Tropfen verursachte ein zischendes Geräusch und starke Entwicklung von Gasen, die sich schon durch den Geruch als Chlorwasserstoff und schweflige Säure erkennen liessen. Die erhaltene Reactionsmasse war fast erstarrt und von gelbgrüner Farbe. Sie löste sich nur schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Nach längerem Auswaschen mit kaltem Wasser bis zur Entfernung des reichlich gebildeten chlorwasserstoffsäuren Anilins hinterblieb eine fast schwarze Masse, die, in Alkohol gelöst, demselben eine schöne, violettblaue Farbe ertheilte. Ich versuchte auf verschiedene Weise den erhaltenen Körper von dem dunklen Farbstoff zu trennen; schliesslich gelang dies am besten durch Sublimation, welche zweckmässig zwischen zwei grossen Uhrgläsern vorgenommen wird, wobei man das obere durch Auflegen von feuchtem Fliesspapier auf niedriger Temperatur erhält. Nach 3—4maligem Wiederholen der Operation erhielt ich den Körper in langen, glänzenden, weissen Nadeln; er bestand, wie eine qualitative Prüfung ergab, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor. Meine Vermuthung, dass ein gechlortes Anilin entstanden sei, wurde durch die quantitative Analyse bestätigt.

0,193 Grm. Substanz gaben 0,257 Grm.  $\text{CO}_2$  oder 0,07 Grm. C und 0,0395 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 0,004 Grm. H.

0,2415 Grm. Substanz gaben 0,323 Grm.  $\text{CO}_2$  oder 0,0881 Grm. C und 0,048 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 0,005 Grm. H.

Der Stickstoff wurde volumetrisch nach der Methode von Dumas bestimmt.

0,215 Grm. Substanz gaben 14 Cc. N bei  $21^0$  und 751 Mm. Druck, auf  $0^0$  und 760 Mm. reducirt 12,702 Cc. N.

Die Chlorbestimmung wurde nach der Methode von Carius im Einschmelzrohr ausgeführt.

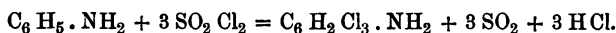
u. Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin u. Anilide. 451

0,238 Grm. Substanz lieferten 0,521 Grm. AgCl oder 0,129 Grm. Cl.  
0,3115 Grm. Substanz gaben 0,679 Grm. AgCl oder 0,168 Grm. Cl.

Nach der Formel  $C_6H_2Cl_3NH_2$  berechnen sich folgende Zahlen:

|                 | Berechnet. | Gefunden. |       |
|-----------------|------------|-----------|-------|
|                 |            | I.        | II.   |
| C <sub>6</sub>  | 36,64      | 36,32     | 36,48 |
| H <sub>4</sub>  | 2,03       | 2,27      | 2,28  |
| Cl <sub>3</sub> | 54,20      | 54,06     | 53,93 |
| N               | 7,12       | 7,41      | —     |

Da die bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin sich bildenden Gase nur aus schwefliger Säure und Salzsäure bestehen, so verläuft die Reaction wohl nach folgender Gleichung:



Die Quantität des auf diese Weise erhaltenen Trichloranilins ist indessen nur gering, und habe ich bei starker Kühlung und Verdünnung des Anilins mit Aether nur ungefähr 14 bis 15 Procent der theoretischen Ausbeute erhalten. Ein Trichloranilin wurde zuerst von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> durch directe Einwirkung von Chlor auf Anilin erhalten, jedoch nur in so geringer Menge, dass er davon absehen musste, den Körper genauer zu untersuchen. Lesimple<sup>2)</sup> erhielt durch Reduction von Trichlornitrobenzol  $C_6H_2Cl_3.NO_2$  mittelst Zinn und Salzsäure eine grössere Ausbeute desselben Trichloranilins und studirte dessen Eigenschaften genauer. Einen jedenfalls damit isomeren Körper erhielten Beilstein und Kurbatov<sup>3)</sup> durch Behandeln von Trichloracetanilid,  $C_6H_2Cl_3.NHC_2H_3O$ , mit Natronlauge. (Das von Lesimple näher charakterisirte Trichloranilin schmilzt bei  $96,5^{\circ}$ , während das von Beilstein und Kurbatov erhaltene bei  $77,5^{\circ}$  schmilzt.)

Das von mir erhaltene Trichloranilin ist jedenfalls identisch mit dem von Beilstein und Kurbatov er-

1) Ann. Chem. Pharm. 53, 35.

2) Ann. Chem. Pharm. 137, 125.

3) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1657 u. 1684.

## 452 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

wähnten, und weicht in seinen Eigenschaften von dem von Lesimple beschriebenen etwas ab. Es schmilzt um  $16,5^{\circ}$  niedriger, bildet ebenfalls lange zarte Nadeln, sublimirt leicht und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. In concentrirter Schwefelsäure ist es leicht löslich, ohne indessen eine Farbenveränderung hervorzurufen; erst auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure färbt sich die Lösung tief violett bis braunroth; auf Zusatz von Wasser geht diese Färbung in eine gelbrothe über. In dem Verhalten gegen Chlorkalklösung und eine Lösung von Chromsäure stimmt es mit dem isomeren Trichloranilin überein. Zugleich ist es, wie vorauszusehen war, neutral; der basische Charakter des Anilins ist durch das Chlor vollständig aufgehoben.

Da die Isomerie beider Trichloraniline nur in einer verschiedenen Gruppierung der Chloratome ihren Grund haben kann, so sollte man erwarten, dass bei der Substitution der Gruppe  $\text{NH}_2$  durch Wasserstoff verschiedene Trichlorbenzole resultiren müssten. Merkwürdiger Weise liefern jedoch beide Trichloraniline nicht isomere, sondern dasselbe Trichlorbenzol mit einem Schmelzpunkt von  $63,5^{\circ}$ .

Um das von mir erhaltene Trichloranilin in Trichlorbenzol überzuführen, behandelte ich es mit vollständig mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol, in welchem es sich unter Aufbrausen löste, wobei der Alkohol eine gelbe Färbung annahm. Nach mehrstündigem Erhitzen krystallisirte aus dem Alkohol beim Erkalten ein Körper in langen, durchsichtigen Nadeln, dessen Schmelzpunkt zwischen  $63$  und  $64^{\circ}$  lag.

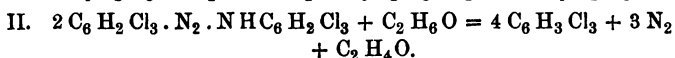
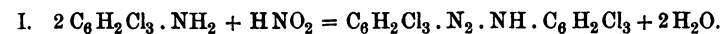
### Chlorbestimmung:

0,2175 Grm. Substanz gaben 0,511 Grm.  $\text{AgCl}$  oder 0,1265 Grm.  $\text{Cl}$ .

Hieraus berechnen sich 58,14 pCt.  $\text{Cl}$ . Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$  verlangt 58,66 pCt.  $\text{Cl}$ .

Die Umwandlung des Trichloranilins in Trichlorbenzol war somit vollendet. Die Reaction verläuft in zwei Phasen. In erster Linie entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Amidkörper eine Diazoamidverbindung, die dann unter Einwirkung des Alkohols in ein

Benzolderivat übergeht, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird. Der Process wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Es liefert mithin das von mir dargestellte Trichloranilin beim Behandeln mit Salpetrigsäureäther dasselbe „symmetrische“ Trichlorbenzol, in dem unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzoltheorie den drei Chloratomen die Stellung 1.3.5 angewiesen ist. Der hieraus von der Structurchemie gezogene Schluss auf die Constitution des von Hofmann und Lesimple beschriebenen Trichloranilins ist somit auch auf das von Beilstein und mir erhaltene anwendbar; zum mindesten bleibt es noch zweifelhaft, welchen von beiden Isomeren die symmetrische Anordnung der Chloratome zukommen würde.

Eine Analogie zwischen Sulfurylchlorid und Carbonylchlorid in ihrem Verhalten gegen Anilin findet nicht statt. Während nach A. W. Hofmann<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Anilin die zweiwerthige Gruppe CO in je einem Molekül Anilin ein der Ammoniakgruppe gehöriges Wasserstoffatom verdrängt, wodurch Diphenylharnstoff resultirt, werden bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid unter Austritt der Gruppe SO<sub>2</sub> drei Atome Wasserstoff in der Benzolgruppe durch Chlor ersetzt, was die Bildung eines dreifach gechlorten Anilins, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, zur Folge hat.

### Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin.

Das Aethylschwefelsäurechlorid  $\text{SO}_2 \overset{\text{Cl}}{\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5$  wird nach der Methode von Behrend<sup>2)</sup> durch Einwirkung von einem Aeq. Sulfurylchlorid auf ein Aeq. Alkohol erhalten. Da

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **70**, 137.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] **15**, 23 u. f.



## 454 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

der so dargestellte Körper mit allen organischen Säurechloriden die Eigenschaft theilt, sich mit Wasser in die freie Säure (Aethylschwefelsäure) und Salzsäure zu zerlegen, so ist er von Behrend<sup>1)</sup> nicht als Aether der Chlorschwefelsäure, sondern als Chlorid der Aethylschwefelsäure aufgefasst.

Das Aethylschwefelsäurechlorid wurde unter Abkühlung, um einer zu heftigen Reaction vorzubeugen, langsam zu dem Anilin gebracht. Nachdem die Reaction beendet war, stellte das erhaltene Produkt eine schmutzig grüne Masse dar, die in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether nur theilweise, in siedendem Wasser vollständig löslich war. Der nach dem Auswaschen mit Alkohol erhaltene weisse Körper wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem er beim Erkalten sich in rhombischen Tafeln absetzte, die namentlich beim freiwilligen Verdunsten einer kalt gesättigten wässrigen Lösung in ausgezeichneter Regelmässigkeit erhalten wurden. Die Krystalle verwitterten an der Luft allmählich und bräunten sich. Durch längeres Erhitzen auf 110° verlor der Körper an Gewicht, blieb aber beim weiteren Erhitzen unverändert und zersetzte sich erst bei 215° unter Ausstossen von schwefliger Säure. Seine Lösung in Wasser reagirte stark sauer. Der aus sämtlichen Eigenschaften gezogene Schluss, dass der entstandene Körper Sulfanilsäure sei, wurde durch die Analyse bestätigt.

0,241 Grm. Substanz gaben 0,3655 Grm. CO<sub>2</sub> oder 0,0998 Grm. C und 0,0915 Grm. H<sub>2</sub>O oder 0,01015 Grm. H.

0,225 Grm. Substanz gaben 16 Cc. N bei 12° und 755 Mm. Druck; auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt 15,015 Cc. N.

Die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_2OH \end{matrix}$  verlangt:

|     | Berechnet. | Gefunden. |
|-----|------------|-----------|
| 6 C | 41,62      | 41,43     |
| 7 H | 4,04       | 4,21      |
| 1 N | 8,09       | 8,31      |

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 15, 23 u. f.

u. Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin u. Anilide. 455

Das durch vorsichtiges Neutralisiren der wässrigen Lösung der Säure mit kohlenurem Kali erhaltene wasserfreie Kalisalz wurde ebenfalls analysirt.

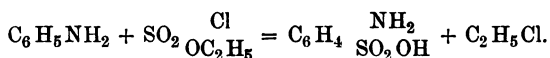
0,261 Grm. Substanz gaben, mit Schwefelsäure behandelt, 0,106 Grm.  $K_2SO_4$ , entsprechend 18,2 pCt. K.

Die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_2 OK \end{matrix}$  verlangt 18,52 pCt. K.

Eine heiss gesättigte Lösung der Säure wurde mit Bromwasser behandelt, wobei sich reichlich Tribromanilin in verfilzten Nadeln absetzte, während die abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gab, eine Reaction, die nach Schmitt<sup>1)</sup> ein unterscheidendes Merkmal der Sulfanilsäure von der ihr isomeren Amidosulfobenzolsäure bildet.

Bei wiederholter Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin wurden die entweichenden Gase durch ein U-förmig gebogenes Rohr geleitet, das sich in einer Kältemischung befand. Nach Beendigung des Versuchs hatte sich in der Röhre eine nicht unbedeutende Quantität einer Flüssigkeit gesammelt, die jedoch schon beim gelinden Erwärmen mit der Hand verdunstete und durch ihren Geruch, sowie durch die grüne Färbung des entzündeten Dampfes sich als Chloräthyl charakterisirte.

Die Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin verläuft somit im Sinne der Gleichung



Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in erster Linie der Aethyläther der Sulfanilsäure entsteht, der dann aber sofort bei der Heftigkeit der Reaction sich mit Salzsäure in die freie Säure und Chloräthyl umsetzt. Den Sulfanilsäureäther zu isoliren ist mir nicht gelungen, so sehr ich auch meine Versuche modificiren mochte, indem ich mehr oder weniger mit Aether verdünnte Lösungen verwandte.

Aus dem erhaltenen Resultat erhellt, dass Chlorkohlenureäther und Aethylschwefelsäurechlorid bei ihrer

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 120, 129.

## 456 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

Einwirkung auf Anilin nicht correspondirende Produkte liefern. Bei der Einwirkung von ersterem Körper auf Anilin erhielten Wilm und Wischin<sup>1)</sup> den Phenylcarbaminsäureäthyläther oder das Phenylurethan,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , indem die einwerthige Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  Wasserstoff im Amid ersetzt, während bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid die Gruppe  $\text{SO}_2$  Wasserstoff in der Benzolgruppe substituirt, wodurch die der Anthranilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$  analoge Sulfanilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{matrix}$  resultirt.

### Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetanilid.

Das Acetanilid wurde nach der von Williams<sup>2)</sup> angegebenen Methode durch mehrstündiges Erhitzen von Anilin mit Eisessig erhalten. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde der Destillation unterworfen; das bei  $295^\circ$  übergehende Acetanilid wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig weiss erhalten. Der Schmelzpunkt des reinen Acetanilids liegt bei  $112^\circ$ .

Lässt man Sulfurylchlorid zu Acetanilid fließen, so findet eine ziemlich heftige Reaction statt, das Acetanilid wird indessen nicht vollständig zersetzt, indem es sich in Klumpen zusammenballt, die dann nur an der Oberfläche Zersetzung erleiden. Um eine möglichst rasche, vollständige Einwirkung zu erzielen, habe ich später das Sulfurylchlorid in eine Reibschale gebracht, die äquivalente Menge Sulfurylchlorid nach und nach eingetragen und die ganze Masse fortwährend durch einander gerieben. Diese Operation nimmt man zweckmässig in einem sehr guten Luftzug vor, da die massenhaft entweichenden, aus Salzsäure und schwefeliger Säure bestehenden Gase sehr stark reizend auf die Athmungswerkzeuge einwirken. Das erhaltene

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **147**, 157.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. **93**, 80.

Produkt wurde im Wasserbade erwärmt, um die Reaction zu Ende zu führen und etwa noch anhaftendes Sulfurylchlorid zu entfernen. Es war in Wasser nur theilweise löslich. Nachdem durch längeres Auswaschen mit Wasser alles gebildete salzsaure Anilin entfernt war, wurde das Produkt aus Aether umkrystallisirt. Aus der Lösung schieden sich anfangs grosse, blendend weisse Krystalle aus, um die sich jedoch bald feine Nadelchen sternförmig herum gruppirt. Eine theilweise Trennung war schon auf mechanischem Wege möglich durch Aussuchen der grossen Krystalle, die dann, auf ein Filter gebracht und mit wenig Aether übergossen, von den letzten noch anhaftenden Nadelchen befreit wurden. Durch die qualitativ und quantitativ angestellte Analyse wurde der Körper als ein Dichloracetanilid erkannt.

0,213 Grm. Substanz gaben 0,365 Grm. CO<sub>2</sub> oder 0,0995 Grm. C und 0,0715 Grm. H<sub>2</sub>O oder 0,0074 Grm. H.

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,3395 Grm. AgCl oder 0,084 Grm. Cl.

0,2275 Grm. Substanz gaben 14,5 Cc. N bei 18° und 748 Mm. Barometerstand; auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt 13,115 Cc.

Für die Formel C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>.NHC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O berechnet sich hieraus:

|      | Berechnet. | Gefunden. |
|------|------------|-----------|
| 8 C  | 47,05      | 46,73     |
| 7 H  | 3,43       | 3,73      |
| 2 Cl | 34,80      | 34,49     |
| 1 N  | 6,86       | 7,27      |

Das erhaltene Dichloracetanilid krystallisirt in grossen, weissen, diamantglänzenden Rhomboedern, die in siedendem Wasser schwer löslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Den Schmelzpunkt fand ich bei 143°, übereinstimmend mit der von Beilstein und Kurbatov<sup>1)</sup> gemachten Angabe, während Witt<sup>2)</sup> für denselben Körper 140° als Schmelzpunkt angiebt. Durch stundenlanges Erhitzen des Körpers mit einer äquivalenten Menge von Kalihydrat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1875.

2) Jahresbericht 1874, S. 724.

## 458 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

gelang es mir, die Acetylgruppe zu eliminiren und Dichloranilin zu erhalten, das durch Auswaschen leicht von dem gebildeten essigsäuren Kali zu trennen ist. Das Dichloranilin wurde aus Alkohol umkrystallisirt und eine Chlorbestimmung gemacht.

0,2335 Grm. Substanz gaben 0,4155 Grm. AgCl oder 0,1025 Grm. Cl.

Hieraus berechnet sich ein Chlorgehalt von 43,91 pCt. Die Formel  $C_6H_3Cl_2NH_2$  verlangt 43,83 pCt. Cl.

So leicht die Trennung der grossen Krystalle des Dichloracetanilids von dem bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetanilid erhaltenen zweiten, in Nadeln krystallisirenden Körper war, so mühsam war es, diesen zweiten Körper vollständig rein zu erhalten. Durch sehr vorsichtiges Aussuchen und Behandeln mit sehr wenig Aether gelang es mir indessen, den Körper in einer für die Analyse genügenden Reinheit zu bekommen, die denselben als ein Monochloracetanilid erkennen liess.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,3393 Grm.  $CO_2$  oder 0,0927 Grm. C und 0,0705 Grm.  $H_2O$  oder 0,0078 Grm. H.

0,1975 Grm. Substanz gaben 0,169 Grm. AgCl oder 0,0419 Grm. Cl.

0,215 Grm. Substanz gaben 16 Cc. N bei  $16,5^{\circ}$  u. 751 Mm. Druck, auf  $0^{\circ}$  und 760 Mm. Druck reducirt 14,815 Cc. N.

Die Formel  $C_8H_4Cl.NHC_2H_3O$  verlangt:

|      | Berechnet. | Gefunden. |
|------|------------|-----------|
| 8 C  | 56,64      | 56,86     |
| 8 H  | 4,72       | 4,81      |
| 1 Cl | 20,94      | 21,24     |
| 1 N  | 8,26       | 8,57      |

Den Schmelzpunkt des Monochloracetanilins fand ich in Uebereinstimmung mit der von Witt<sup>1)</sup> gemachten Angabe bei  $162^{\circ}$ . Da die Ausbeute des Körpers im Verhältniss zu dem reichlicher gebildeten Dichloracetanilid nur eine geringe war, so habe ich davon absehen müssen, durch Eliminiren der Acetylgruppe den Körper in Monochloranilin überzuführen. Aus der durch die Uebereinstimmung im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1226.

ausser Zweifel gestellten Identität des von mir erhaltenen Körpers mit dem von verschiedenen Chemikern durch directe Einwirkung von Chlor auf Acetanilid erhaltenen Monochloracetanilid folgt, dass beim Behandeln mit Kali ein Monochloranilin mit dem Schmelzpunkt von  $64^{\circ}$  resultiren würde.

So viel mir bekannt ist, wurde zuerst von Mills<sup>1)</sup> durch Chlorirung des Acetanilids und Behandeln der erhaltenen Produkte mit Kalihydrat die Gewinnung eines einfach und zweifach gechlorten Anilins mit Erfolg versucht, nachdem schon früher A. W. Hofmann<sup>2)</sup> durch directe Chlorirung des Anilins ein Mono- und Dichloranilin, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten hatte. Von P. Griess<sup>3)</sup> wurde später die Identität der von Hofmann und Mills auf verschiedene Weise erhaltenen gechlorten Aniline festgestellt.

Das Sulfurylchlorid zerlegt sich also in Uebereinstimmung mit seinem Verhalten gegen freies Anilin bei der Einwirkung auf Acetanilid in seine Componenten,  $\text{SO}_2$  und Chlor, das substituierend auf Acetanilid einwirkt.

Anmerkung. Die Bildung des von mir früher beschriebenen Körpers<sup>4)</sup> von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NSO}_3$  scheint von secundären Umständen abzuhängen, da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, denselben wieder zu erhalten.

### Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Acetanilid.

Völlig reines, frisch bereitetes Aethylschwefelsäurechlorid scheint nicht auf Acetanilid einzuwirken. Hat jedoch das Aethylschwefelsäurechlorid längere Zeit gestanden, bis die farblose Flüssigkeit anfängt sich zu bräunen, was eine langsame Umsetzung in Aethylschwefelsäure und Salzsäure anzeigt, so findet beim Zusammen-

---

1) Dies. Journ. 98, 245.

2) Ann. Chem. Pharm. 53, 8 u. f.

3) Journ. Chem. Soc. 1866, S. 61.

4) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 443.

## 460 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

reiben von Aethylschwefelsäurechlorid und Acetanilid eine Reaction statt, zu der jedenfalls von der freien Aethylschwefelsäure der Anstoss gegeben wird. Die Reaction verläuft unter Erwärmung und verhältnissmässig geringer Gasentwicklung. Der resultirende Körper wurde in Alkohol gelöst, durch Wasser ausgefällt und aus Aether umkrystallisirt, aus dem er in prachtvollen, massiven, sternförmig gruppirten, weissglänzenden Nadeln anschoss. Die qualitative Analyse ergab die Gegenwart von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Die Vermuthung, dass ein Acetylsulfanilsäureäther entstanden sei, wurde durch die quantitative Analyse nicht bestätigt. Dieselbe ergab:

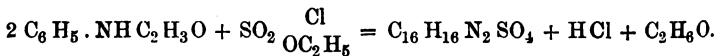
0,2715 Grm. Substanz gaben 0,5753 Grm. CO<sub>2</sub> oder 0,157 Grm. C und 0,125 Grm. H<sub>2</sub>O oder 0,014 Grm. H.

0,3165 Grm. Substanz gaben 0,225 Grm. Ba SO<sub>4</sub> oder 0,031 Grm. S.

0,217 Grm. Substanz lieferten 16 Cc. N bei 14° und 757 Mm. Barometerstand, auf 0° und 760 Mm. reducirt 14,82 Cc. N.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 57,804 pCt. C, 5,13 pCt. H, 9,81 pCt. S und 8,71 pCt. N. Diesen Zahlen entspricht die empirische Formel C<sub>16</sub> H<sub>16</sub> N<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>; dieselbe fordert 57,83 pCt. C, 4,82 pCt. H, 9,54 pCt. S und 8,43 pCt. N.

Die Reaction verläuft somit nach folgender Gleichung:



Die gebildete Salzsäure zerlegt sich theilweise mit dem Alkohol in Chloräthyl und Wasser.

Die Gruppe SO<sub>2</sub> kann hier Wasserstoff entweder im Ammoniak oder im Benzolkern ersetzen; für letztere Annahme spricht schon, dass bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin ebenfalls die Gruppe SO<sub>2</sub> Wasserstoff im Benzolkern vertritt. Den thatsächlichen Beweis hierfür glaube ich indess durch die Ueberführung des Körpers in Chinon geführt zu haben, eine Reaction, die von der Structurchemie namentlich als charakteristisch für die zur Parareihe (1.4) gehörigen Biderivate angesehen wird.

Der Körper wurde mit dem 4- bis 5fachen Gewicht von gepulvertem Braunstein innig gemengt und in einer

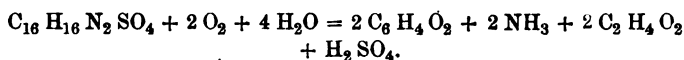
u. Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin u. Anilide. 461

Retorte mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war, erhitzt. Schon bei mässiger Erwärmung setzte sich im Retortenhalse ein Körper in gelben Kryställchen ab, der, nachdem er aus Alkohol umkrystallisirt war, bei der Analyse folgendes Resultat gab:

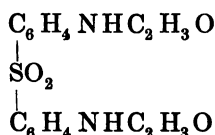
0,1585 Grm. Substanz lieferten 0,385 Grm.  $\text{CO}_2$  oder 0,105 Grm. C und 0,057 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  oder 0,0063 Grm. H.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 66,25 pCt. C und 3,982 pCt. H. Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  beansprucht 66,66 pCt. C und 3,71 pCt. H.

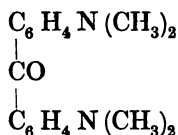
Die Oxydation vollzieht sich etwa nach folgendem Schema:



Dem von mir durch Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Acetanilid erhaltenen Körper kommt somit wahrscheinlich die Constitution



zu. Einen Körper von analoger Constitution hat Michler<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Carbonylchlorid auf Dimethylanilin erhalten, für welchen er die Formel



aufstellt.

Es findet also bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin und Acetanilid eine Analogie insoweit statt, als jedes Mal die Gruppe  $\text{SO}_2$  substituierend in den Benzolkern eintritt. Eine ähnliche Analogie zeigt sich in dem Verhalten von Sulfurylchlorid gegen Anilin und Acetanilid, wo unter Austritt von schwefliger Säure gechlorte Produkte entstehen.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 717.



## 462 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

Meine Vermuthung, dass sich diese auffallende Verschiedenheit in dem Verhalten von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid nicht nur für diese beiden Fälle constatiren liesse, sondern viel allgemeiner Bestand hätte, hat durch ein weiteres Studium der durch Einwirkung beider Körper auf Dimethylanilin erhaltenen Produkte an Wahrscheinlichkeit gewonnen.

### Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylanilin.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylanilin findet mit derselben Heftigkeit statt, wie die Einwirkung auf Anilin; auch hierbei entwickeln sich reichlich Gase, in denen schon durch den Geruch die schweflige Säure als besonders vorherrschend erkannt wurde. Die erhaltene syrupdicke rothe Reactionsmasse ging nach einiger Zeit in einen gelben Krystallbrei über, der in Alkohol vollständig, in Wasser nur theilweise löslich war. Aus der wässrigen Lösung schied sich nach tagelangem Stehen ein Körper in Nadeln ab, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Leider war die Ausbeute sehr gering, so dass nur eine Chlorbestimmung gemacht werden konnte, die den Körper als ein zweifach gechlortes Dimethylanilin erkennen liess.

0,2075 Grm. Subst. lieferten 0,31 Grm. AgCl oder 0,0767 Grm. Cl.

Hieraus berechnet sich ein Chlorgehalt von 36,96 pCt. Cl. Die Formel  $C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3)_2$  verlangt 37,37 pCt. Cl.

Ich musste wegen Mangels an Material einstweilen davon absehen, diesen Körper genauer zu untersuchen, behalte mir jedoch ein eingehenderes Studium des durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylanilin erhaltenen Produktes vor, das vielleicht zur Kenntniss von Körpern führt, die isomer sind mit den von Krell<sup>1)</sup> durch Behandeln von Dimethylanilin mit Chlor erhaltenen Substitutionsprodukten des Dimethylanilins.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 879.

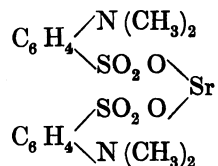
### Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Dimethylanilin.

Die Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Dimethylanilin geht ebenfalls mit grosser Heftigkeit vor sich, weshalb eine sehr gute Abkühlung nothwendig wird. Das erhaltene dunkelgrüne, mehr als syrupdicke Produkt löste sich zum grössten Theil in Wasser, Alkohol und Aether. Um etwa überschüssiges Dimethylanilin zu entfernen, wurde die Masse in Wasser gelöst und von dem ungelöst gebliebenen Dimethylanilin abfiltrirt. Die stark sauer reagirende Lösung wurde mit kohlensaurem Strontium neutralisirt und eingedampft. Es hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die, wie der Versuch ergab, theilweise aus Chlorstrontium bestand, das sich jedoch durch Auswaschen der Salzmasse mit Alkohol entfernen liess. Hierauf wurde der Rückstand in Wasser gelöst, aus dem er beim Verdunsten desselben in feinen Nadelchen krystallisirte. Die qualitative Prüfung zeigte mir die Gegenwart von Schwefel und Strontium. Meine Vermuthung, dass der erhaltene Körper das Strontiumsalz der Dimethylsulfanilsäure sei, wurde durch die Analyse bestätigt.

Das bei 110° bis 120° getrocknete wasserfreie Salz ergab:

0,165 Grm. Substanz lieferten 0,062 Grm.  $\text{Sr SO}_4$  oder 0,00296 Grm. Sr.

Hieraus berechnen sich 17,58 pCt. Sr. Die Formel



verlangt 18,02 pCt. Sr.

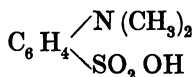
Die durch eine abgewogene Menge Schwefelsäure aus dem Salz frei gemachte Säure liess sich durch Zusatz von absolutem Alkohol aus der wässrigen Lösung niederschlagen und aus Wasser umkrystallisiren, aus dem sie sich in

## 464 Wenghöffer: Verhalten von Sulfurylchlorid

zarten Blättern absetzte. Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab:

0,185 Grm. Substanz gaben 0,3215 Grm. CO<sub>2</sub> oder 0,0852 Grm. C und 0,091 Grm. H<sub>2</sub>O oder 0,011 Grm. H.

Für die Formel



berechnet sich:

|      | Berechnet. | Gefunden. |
|------|------------|-----------|
| 8 C  | 47,76      | 47,42     |
| 11 H | 4,97       | 5,54      |

Nach Neutralisation der Säure mit Ammoniak schied sich die unlösliche Ammoniumverbindung bei längerem Stehen ab.

Die Dimethylsulfanilsäure ist zuerst von G. A. Smith<sup>1)</sup> studirt, der dieselbe durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dimethylanilin erhielt. Nach Smith zeichnet sich die Säure durch gute Krystallisation ihrer Salze aus. Näher beschrieben ist von ihm das Bariumsalz, das in regelmässigen Platten krystallisirt.

Die bei meinen Untersuchungen beobachteten Resultate laufen somit der Erwartung, dass eine Analogie zwischen Sulfurylchlorid und Carbonylchlorid einerseits, Aethylschwefelsäurechlorid und Chlorkohlensäureäther andererseits, bezüglich ihres Verhaltens gegen Anilin und Anilide statt haben würde, durchaus zuwider. Während bei den mit den beiden Carbonylverbindungen angestellten Untersuchungen die Gruppe CO stets substituierend und zwar bald in den Benzolkern, bald in die Amidogruppe eintritt, würde sich, falls die für drei specielle Fälle festgestellte Verschiedenheit des chemischen Charakters von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid zu allgemeinen Schlüssen über deren Verhalten gegen Anilin und Anilide berechtigt, der Satz aufstellen lassen: „Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin und Anilide entstehen gechlorte Substitutionsprodukte, während bei Anwendung von

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 344, und 1874, S. 1237.

Aethylschwefelsäurechlorid Produkte resultiren, welche die Gruppe  $\text{SO}_2$  im Benzolkern enthalten.“

So leicht es sein würde, auf experimentellem Wege, durch weitere Ausdehnung der von mir angestellten Versuche, die Grenze der Gültigkeit dieses Satzes zu bezeichnen, so schwierig ist es, die dieses Verhalten bedingenden Ursachen anzugeben. Es möge mir gestattet sein, kurz zu erörtern, wie ich mir, möglichst auf experimentellem Boden bleibend, die erwähnte Verschiedenheit zu erklären versucht habe.

An dem synthetischen Aufbau der aromatischen Verbindungen dürfte man deutlicher als an anderen Körperklassen erkennen, dass die einzelnen Atome der Moleküle, selbst wenn dieselben unter einander gleichartig, trotzdem bei dem Versuche, sie durch Elemente zu substituiren, verschiedenartiges Verhalten zeigen, d. h. als nicht gleich berechtigt anzusehen sind. Z. B. zeigt sich bei der Substitution von Wasserstoff im Benzol durch andere Elemente oder Gruppen, dass dieselbe in den meisten Fällen nur bis zu einem gewissen Grade leicht vor sich geht; nur einige der Wasserstoffatome werden durch andere Elemente vertreten, während der Rest des Wasserstoffs der Substitution mehr oder weniger Schwierigkeit in den Weg stellt. Dieser Satz, der allerdings durch die Kekulé'sche Benzolformel nicht zum Ausdruck gebracht wird, ist durch das Experiment vielfach bestätigt, er ist ein Erfahrungssatz. So werden z. B. drei Atome Wasserstoff im Benzol besonders leicht durch einzelne Atome und Atomcomplexe (Radical) ersetzt; bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzol werden nur drei Atome Wasserstoff durch die Gruppe  $\text{SO}_2\text{OH}$  vertreten und so fort.

In ähnlicher Weise scheinen mir nun auch die beiden Chloratome im Sulfurylchlorid nicht unter sich gleiche Functionen zu haben. Hierfür spricht schon das von Behrend aus seiner Untersuchung über das Verhalten von Sulfurylchlorid gegen Alkohole<sup>1)</sup> gezogene Résumé:

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 15, 23 u. f.  
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 16.

„Die Reaction verläuft in zwei Phasen. Zuerst tritt nur ein Chloratom des Sulfurylchlorids in Reaction, indem Körper von der allgemeinen Formel  $\text{SO}_2 \frac{\text{OX}}{\text{Cl}}$  (X bedeutet das jeweilige organische Radical) gebildet werden. Diese Körper sind aber wieder der Zersetzung durch Alkohole fähig, es wird auch das zweite Chloratom substituiert, und man gelangt in der zweiten Phase der Reaction zu den neutralen Schwefelsäureäthern.“

Das nach aussen hin energischer wirkende, bei den Reactionen mit Sulfurylchlorid zuerst in Betracht zu ziehende Chloratom will nun stärker substituierend auf den Wasserstoff im Benzol einwirken, als das zweite Chloratom und die Gruppe  $\text{SO}_2$ , und wird also bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilide die leichter ersetzbaren Wasserstoffatome verdrängen, was die Bildung gechlorter Produkte zur Folge hat. Im Aethylschwefelsäurechlorid ist jenes chemisch energischer wirkende Chloratom nicht mehr enthalten, es hat eben, indem es bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohol mit letzterem in Wechselwirkung trat, die Bildung des Aethylschwefelsäurechlorids veranlasst, daher kommen bei der Einwirkung dieses Körpers auf Anilide nur die Gruppe  $\text{SO}_2$  und das zweite Chloratom in Betracht, von denen erstere Gruppe ein grösseres Bestreben zeigt, in den Benzolkern einzutreten, als das Chlor, und somit die Bildung von Produkten veranlasst, welche die Gruppe  $\text{SO}_2$  enthalten.

Ob dieses merkwürdige Verhalten von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid sich nur bei der Einwirkung auf Anilide zeigt, oder sich viel allgemeiner bei der Einwirkung auf andere Benzolderivate bewähren wird, ob endlich bei der Einwirkung beider Körper auf nicht aromatische Körperklassen wieder die Analogie der Gruppen  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}$  in den Vordergrund treten wird, darüber sollen weitere im hiesigen Laboratorium auszuführende Untersuchungen entscheiden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

Vertrauliches Schreiben an Professor Kolbe.

Geehrter Herr!

Sie haben neulich in Ihrem Journale in dem, „Zeichen der Zeit II“ überschriebenen Aufsätze die Schrift des Dr. van't Hoff über „die Lagerung der Atome im Raume“ in einer Weise abwerfend beurtheilt, dass der Leser die Ueberzeugung gewinnen muss, es sei der geistvolle Inhalt derselben von Ihnen nicht verstanden worden, oder Sie hätten dieselbe nur angesehen, nicht studirt.

Ich bedaure Ihren Schritt aus zweifachem Grunde, einmal weil Sie dem hochverdienten Manne, welcher für seine epochemachende Leistung unser Aller höchste Anerkennung und Dank verdient, Wehe und Unrecht thun, sodann weil die chemische Welt darin eine Bestätigung der Ansicht finden muss, dass Sie den Fortschritten der modernen Chemie nicht mehr zu folgen vermögen.

Ich würde mit diesem Urtheile, welches Sie als Beweis meiner Offenheit und Wahrheitsliebe anerkennen wollen, zurückhaltender sein, wenn nicht Kekulé, den gewiss auch Sie als erste chemische Autorität anerkennen, in seiner gedruckten Rede „über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“ die van't Hoff'sche Theorie seinerseits anerkennend beurtheilt hätte. (Ich habe, im Vertrauen gesagt, die Ueberzeugung, Kekulé würde sich über dieselbe mit Begeisterung ausgesprochen haben, wenn er nicht ein dunkles Gefühl davon hätte, dass sein Stern durch die am chemischen Horizonte aufgehende van't Hoff'sche Sonne verdunkelt werden wird.) Dass van't Hoff sich seiner Bedeutung bewusst ist, beweist Ihnen die Zurechtweisung, womit er Sie in den diesjährigen Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft S. 1620 bedacht hat, und wo er sich mit den Homerischen Helden vergleicht. Dieser, nicht sehr geschickte Vergleich hat Ihnen gewiss, wie auch mir, ein (homerisches) Lächeln abgewonnen. Indessen ich achte es, wenn Jemand seinen

Werth fühlt, und halte es mit Göthe's Ausspruch über die Bescheidenen.

Um aber zur Sache zu kommen, so sind es, wenn ich Sie recht verstehe, eigentlich nur zwei Sätze in der van't Hoff'schen Schrift, welche Sie bekritteln, weil Sie Ihnen unverständlich sind. Ist es, frage ich, gerechtfertigt, darum über das ganze Buch den Stab zu brechen?

Ich bekenne, dass ich zur Zeit noch nicht recht verstehe, welche Art der Bewegung, die von den Atomen im Molekül gemacht werden soll, der Verfasser im Sinne hat, und tröste mich mit Kekulé, welcher vorgiebt, das auch nicht zu wissen, indem er S. 20 seiner gedruckten Rede sagt: „die Art der Bewegung der Atome ist vorläufig unbekannt“, obwohl er auf S. 19 bekennt, die intramolekulare Bewegung müsse der Art sein, dass die einzelnen Atome sich um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne dieselben, so lange die Moleküle chemisch bestehen bleiben, jemals zu verlassen.<sup>1)</sup> — Im Vertrauen gesagt, ist mir immer noch nicht recht klar, weshalb überhaupt Kekulé will, dass die Atome in den Molekülen sich bewegen, denn ich erinnere mich keiner Thatsache, welche eine solche Annahme fordert, noch einer Erscheinung, die dadurch erklärt wird. Dabei wird es mir schwer, zu fassen, wo den vierfach gefesselten, fest verketteten sechs Kohlenstoffatomen im Benzolring zu den Bewegungen hinreichend freier Spielraum bleibt. Kekulé sagt zwar S. 19, „es ist einleuchtend, dass die Atome .... sich in fort-dauernder Bewegung befinden“, mir aber will das doch nicht recht einleuchten!

In der Zuversicht, dass Sie meine Bekenntnisse als confidentielle respectiren, beichte ich Ihnen noch weiter, dass ich mit der von van't Hoff postulirten schraubenförmigen Anordnung der Atome im asymmetrischen Kohlenstoffatome ebenfalls keinen rechten Begriff zu verbinden weiss, dass ich nicht verstehe, aus welchen weiteren Atomen das Kohlenstoffatom zusammengesetzt ge-

<sup>1)</sup> Man kann sich so schön Nichts dabei denken.

dacht wird, und selbstverständlich noch weniger, wie eben diese schraubenförmig geordnet sein sollen; — aber aus diesem meinem Unvermögen, sofort den geistigen Inhalt jener Sätze zu erfassen, ziehe ich nicht, wie Sie es thun, der Sie mit mir in gleicher Lage zu sein scheinen, den Schluss, dass das flache Phantasiemalerei sei, sondern bescheide mich, nicht so tief zu blicken, wie jene Forscher, und lebe der Hoffnung, dass ich die genialen Ideen van't Hoff's und Kekulé's mit der Zeit besser begreifen lernen werde. Rechnen Sie mich nicht zu denen, die dem Spruche folgen: *credo quia absurdum*. Denn kann ich, wie gesagt, deren Sinn noch jetzt nicht erfassen, so steht doch bei mir fest: „Sinn ist drinn“. — Würde sich, frage ich Sie, sonst wohl Kekulé zum Vertheidiger und Protektor van't Hoff's gemacht haben? — Sie kennen das Hexeneinmal-eins in Göthe's Faust. Von diesem haben auch Viele gesagt, es habe keinen Sinn. Darf man aber wohl annehmen, dass Göthe Unsinn geschrieben hat? Eben so wenig dürfen wir unseren grossen Chemiker in Bonn beschuldigen, dass er etwas proclamire, was keinen Sinn hat.

Es war mir interessant, unlängst zu erfahren, dass Sie ein grosser Freund von Musik sind, aber doch Wagner's Zukunftsmusik keinen Geschmack abgewinnen können, und dass Sie der alten classischen Musik vor Wagner's Compositionen den Vorzug geben. Nun ist mir klar (Logik! H. K.), weshalb Sie die Grundlagen der von van't Hoff und von Kekulé angebahnten Zukunftskemie bekämpfen, und dass Sie hartnäckig an der zwar classischen, exakten, aber veralteten Radikaltheorie festhalten, welche, Sie werden mir das zugestehen, über die räumliche Lagerung der Atome im Molekül nicht den mindesten Aufschluss giebt.

Manche meinen, Sie liebten es, den Sonderling zu spielen, nicht mit der Menge zu gehen, mit Ihren Anschauungen allein zu stehen; standen Sie ja auch früher schon in Ihrer Bekämpfung der Typentheorie ganz isolirt. Diesmal scheinen Sie freilich doch einzelne Anhänger zu



## 470 Vertrauliches Schreiben an Professor Kolbe.

haben, denn als ich neulich einem Chemiker, der mir nicht ganz rechtgläubig<sup>1)</sup> zu sein schien, einzureden suchte, wie einfach und leicht die Isomerie der drei Oxybenzo Säuren aus den drei verschiedenen Stellungen, der Ortho-, Meta- und Para-Stellung des Carboxyls zu der Hydroxylgruppe im Benzolkern erklärt werde, oder, wie Sie sich ausdrücken, dadurch, dass das Carboxyl einen, zwei oder drei Schritte vom Hydroxyl entfernt sei, unterbrach er mich mit der frivolen Bemerkung, das lasse sich viel einfacher und kürzer durch den Reim fasslich machen: „Eins, Zwei, Drei, am Hydroxyl vorbei!“ —

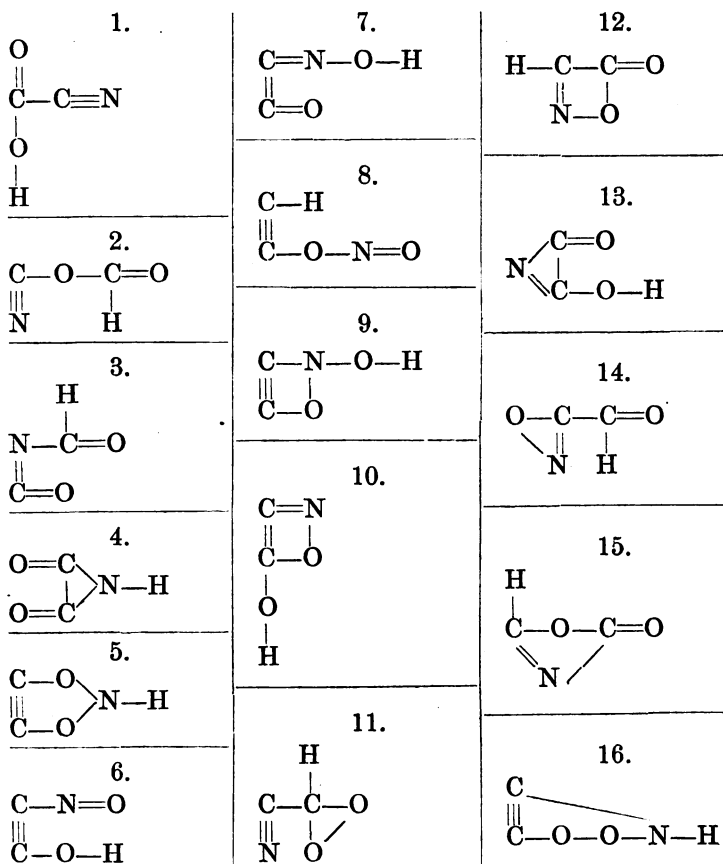
Ich kann mir nicht denken, dass Kekulé's Lehren von der Verkettung der Atome und vom Benzolring bald aus der Mode kommen werden, bin grade vom Gegentheil überzeugt; denn sie bewähren sich als unerschöpfliche Fundgrube immer neuer interessanter Isomerien. Ich selbst habe über die Tragweite von Kekulé's Hypothese neuerdings Untersuchungen gemacht, und bin erstaunt über die Fülle von chemischen Entdeckungen, die sie in ihrem Schoosse birgt. — Sie schütteln ungläubig den Kopf; urtheilen Sie selbst.

Man hat sich bislang damit begnügt, den durch das Experiment gefundenen chemischen Verbindungen im System ihre Stelle anzuweisen, d. h. zu bestimmen, ob sie die Ortho-, Meta- oder Parastellung einnehmen, ausserdem hat man zu beweisen gesucht, dass nur je drei Fälle von Isomerien bei den meisten Derivaten des Benzols möglich sind. — Ich nun habe eben diese Frage nach der Zahl möglicher Isomerien, auf organische Verbindungen von sehr einfacher Zusammensetzung, auf solche, deren Moleküle aus wenigen Atomen bestehen, ausgedehnt, und bin überrascht von der grossen Zahl und Mannigfaltigkeit der isomeren Verbindungen, zu deren Entdeckung mich jener Versuch geführt hat —, von Verbindungen, welche darzustellen kaum noch nöthig erscheint, da ihnen durch ihre

1) Rechtgläubig: Ortho- oder Para-dox? Der Setzer.

Struktur der Platz im System schon angewiesen ist. Ich gebe Ihnen ein Beispiel.

Beim Suchen nach einer aus vier Elementen mit verschiedenen Valenzen bestehenden Verbindung, deren Molekül nur wenige Atome enthalten soll, fiel mein Blick auf die Cyankohlensäure, über deren Aether Dr. Weddige in Ihrem Laboratorium eine so schöne Untersuchung ausgeführt hat. Ich fragte mich, wie viele mit der Cyanhydrokohlensäure isomere Verbindungen sind nach der Strukturchemie zulässig? Hier haben Sie die schematische Antwort darauf.



472 Vertrauliches Schreiben an Professor Kolbe.

Sie werden sich leicht überzeugen, dass mit diesen 16 Isomeren mein Vorrath längst nicht erschöpft ist, und dass die Zahl derselben noch weit grösser sein würde, wenn ich in den Schemen den Stickstoff auch als fünfwerthiges Element fungiren liesse.

Ich frage Sie, giebt es einen besseren Beweis für die Leistungsfähigkeit der Strukturlehre, welche die Experimentalchemie bald entbehrlich machen wird? — Bei Ihrem unbegreiflichen Festhalten an der Radikaltheorie werden Sie höchstens vier isomere Verbindungen von der Zusammensetzung der Cyankohlensäure herausfinden, etwa folgende:

|                     |   |
|---------------------|---|
| Cyankohlensäure     | $\text{CO} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{OH} \end{matrix}$        |
| Cyansaures Formyl   | $\text{CN} \cdot \text{O} \cdot \text{HCO}$                           |
| Carbonyl-Formylamin | $\begin{matrix} (\text{CO})'' \\ \text{HCO} \end{matrix} \} \text{N}$ |
| Oximid              | $(\text{C}_2 \text{O}_2)'' \text{HN}$                                 |

Möchte es mir gelingen, Sie hierdurch zum Aufgeben Ihrer Ihnen so enge Schranken ziehenden chemischen Ansichten zu vermögen, und möchte ich Sie mit dem neuen Jahre unter den Vorkämpfern der Struktur-, Ketten- und Atombewegungs-Theorie finden.

Hochachtungsvoll etc.

B. 31. December 1877.

Dr. R.

Das vorstehende Schreiben ist so lehrreich, dass ich es, obgleich es mir als ein vertrauliches bezeichnet ist, den Lesern dieses Journals doch nicht vorenthalten mag. Durch Verschweigen des Namens glaube ich dem Vorwurfe der Indiscretion zu entgehen.

H. Kolbe.

# Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1877.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band 15 und 16.

## Sachregister.

### A.

- Acidperjodide, über den sog. Herapathit und ähnliche A. (S. M. Jørgensen) 15, 65 u. 418.
- Aethylmerkaptan, über A. (Peter Claesson) 15, 193.
- Aethylschwefelsäurechlorid, üb. das Verhalten des A. gegen Anilin und Anilide (Ludwig Wenghöffer) 16, 448.
- Aethylsulbinsäure, Beiträge zur Kenntniss der A. (Peter Claesson) 15, 222.
- Albumin, über die Einwirkung des Cyans auf A. (Oscar Loew) 16, 60.
- Alizarin, über Einwirkung des Ammoniaks auf A. (R. v. Perger) 15, 224.
- Alkalisulfide, Beiträge zur Kenntniss des Verhaltens der A. zum Wasser (Peter Claesson) 15, 218.

- Analyse der warmen Quelle zu Assmannshausen (R. Fresenius) 16, 278.
- Apparate, neue (E. Drechsel) 15, 350.

### B.

- Benzoylcarbonsäure (H. Kolbe) 16, 29.
- Berichtigung (Clemens Winkler) 16, 240.
- Bleichromat, Beitrag zur Kenntniss des normalen und basischen Bl. (Max Rosenfeld) 15, 239.

### C.

- Carbaminsäure Salze, über einige neue C. (E. Drechsel) 16, 180.
- Chinon, Derivate des Chinons aus Thymol und aus Kampfer (E. Carstanjen) 15, 398.
- Chinone, zur Kenntniss der Ch. (E. Carstanjen) 15, 398.

- Chinone, über das Verhalten der Ch. zu neutralem schwefligsaurem Kali (E. Carstanjen) 15, 478.  
 Chlorkohlensäureäther, über die Einwirkung von Chl. auf Natriumcyanamid (Paul Bässler) 16, 125.  
 Chloroplatinate, über einige Chl. und über die Werthigkeit der seltenen Erdalkalimetalle (L. F. Nilson) 15, 177.  
 Chloroplatinite, über Chl. (L. F. Nilson) 15, 260.  
 Cyan, über die Einwirkung des C. auf Albumin (Oscar Loew) 16, 60.  
 Cyanamid, zwei neue Bildungsweisen des C. (E. Drechsel) 16, 201.

**D.**

- Diplatonitrite, über D. (L. F. Nilson) 16, 241.

**F.**

- Ferridcyanide, über die Einwirkung von F. auf metallisches Silber (J. M. Eder) 16, 211.  
 Ferridnatriumpyrophosphat, wasserfreies (S. M. Jörgensen) 16, 342.

**G.**

- Gelatine und Eiweiss, Untersuchungen über die Zersetzung von G. und E. durch die geformten Pankreasfermente bei Luftabschluss (J. Jeanneret) 15, 353.

**H.**

- Herapathit, über den sog. H. und ähnliche Acidperjodide (S. M. Jörgensen) 15, 65 u. 418.  
 Hippursäure, Beiträge zur Kenntniss der H. und ihrer Derivate (W. Conrad) 15, 241.

**J.**

- Jodwasserstoffsäure, Darstellung von J. (H. Kolbe) 15, 172.

**K.**

- Kalk, über die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien (E. Drechsel) 16, 169.  
 Kohlehydrat, über ein vom Milchzucker verschiedenes K. in der Kuhmilch (H. Ritthausen) 15, 329.  
 Kohlenwasserstoffe, über eine neue und allgemeine Methode der Synthese von K., Acetonen etc. (C. Friedel u. J. M. Crafts) 16, 233.

**L.**

- Leadhillit, die chemische Zusammensetzung des L. (H. Laspeyres) 15, 317.  
 Leuchtgas, über einige Produkte der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf L. (J. Akestorides) 15, 62.  
 Leucine, zur Kenntniss der L. (M. Nencki) 15, 390.

**M.**

- Mangan, über einige neue Phosphate des M. (H. Laspeyres) 15, 320.  
 Manganerze, chemische Untersuchung der M. der Bukowina (Th. Morawski und Joh. Stingl) 15, 228.  
 Medien, über sauerstoffgasfreie M. (J. W. Gunning) 16, 314.  
 Metallglyceride, über M. (J. Puls) 15, 83.  
 Milch, neue Methode zur Analyse der M. und ein vom Milchzucker verschiedenes Kohlehydrat in der Kuhmilch (H. Ritthausen) 15, 329.  
 Milch, Nachtrag zur Mittheilung „neue Methode zur Analyse der M.“ (H. Ritthausen) 16, 237.  
 Mineraluntersuchungen (Clemens Winkler) 16, 86.  
 Mittheilungen, kleinere M. 1) wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat; 2) Platinoxydxydul; 3) Verhalten des Wasserstoffplatinchlorids gegen Silbernitrat (S. M. Jörgensen) 16, 342.

Monochloressigsäure, über die Einwirkung der M. auf Sulfoeyan-säure und ihre Salze (M. Nencki) 16, 1.

Monochloressigsäure, über die Einwirkung der M. auf Rhodansalze der aromatischen Monoamine (Jaeger) 16, 17.

## N.

Natriumcyamid, über Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf N. (Paul Bäessler) 16, 125.

Natriummercaptid, über die Einwirkung des N. auf Jodmethyl, Methylenjodid und Chloroform (Peter Claesson) 15, 174.

Neptunium, über N., ein neues Metall (R. Hermann) 15, 105.

## O.

Osmiumoxysulfide, über O. (E. von Meyer) 16, 77.

Oxybenzoësäuren, Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren O. (A. von den Velden) 15, 151.

Oxybenzoësäuren, Beitrag zur Kenntniss der drei isomeren O. (Hugo Kupferberg) 16, 424.

Oxybenzoësäuren, Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren O. (Harry J. Smith) 16, 218.

Oxydirtes Schwefelplatin, über die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des oxyd. Sch. (E. v. Meyer) 15, 1.

Oxysulfarsenit von Barium (L. F. Nilson) 16, 93.

## P.

Pankreasfermente, Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten P. bei Luftabschluss (J. Jeaneret) 15, 353.

Paraoxybenzoësäure, über Derivate der P. (Oscar Hartmann) 16, 35.

Phenol, weitere Mittheilungen über die aus Ph. und Kohlensäure

entstehenden mehrbasischen Säuren (Hermann Ost) 15, 301.

Phosphate, über einige neue Ph. des Mangans (H. Laspeyres) 15, 320.

Platinoxidoxydul (S. M. Jörgensen) 16, 344.

Platinverbindungen, Darstellung einiger P. (Julius Thomsen) 15, 294.

Platonitrite, über P. und Diplatonitrite (L. F. Nilson) 16, 241.

Propylglykol, über Darstellung von P. (O. Hartmann) 16, 383.

Pyrogallol, Beitrag zur Kenntniss des P. (Oscar Loew) 15, 322.

## R.

Rhodansalze, über die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rh. der aromatischen Monoamine (Jaeger) 16, 17.

## S.

Schreiben, vertrauliches Sch. an Professor Kolbe (Dr. R.) 16, 467.

Schüttelapparat zu Oxydationen mit Sauerstoffgas (Oscar Loew) 15, 327.

Schwefelplatin, über die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des oxydirten Sch. (E. v. Meyer) 15, 1.

Silber, über die Einwirkung von Ferridcyaniden auf metallisches S. (J. M. Eder) 16, 211.

Silberbestimmung, zur Volhardschen S. (E. Drechsel) 15, 191.

Spectralanalyse, über quantitative Sp. und ein neues Spectrophotometer (G. Hüfner) 16, 290.

Spectrophotometer, ein neues Sp. (G. Hüfner) 16, 290.

Sulfoeyan-säure, über die Einwirkung der Monochloressigsäure auf S. und ihre Salze (M. Nencki) 16, 1.

Sulfoeyan-säure, Einwirkung der S. auf Alkohole (Ernst Blankenhorn) 16, 358.

Sulfodicarbonsäuren, Beiträge zur Kenntniss der S. (Hermann Welde) 15, 43.

Sulfurylchlorid, über S. und sein Verhalten gegen Alkohole (Paul Behrend) 15, 23.

Sulfurylchlorid, über das Verhalten von S. und Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin und Anilide (Ludwig Wenghöffer) 16, 448.

Synthese, über eine neue und allgemeine Methode der S. von Kohlenwasserstoffen, Acetonen etc. (C. Friedel u. J. M. Crafts) 16, 233.

### T.

Tantalgruppe, fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen der Metalle der T., so wie über Neptunium, ein neues Metall (R. Hermann) 15, 105.

Thermochemische Untersuchungen (Julius Thomsen) XXIV. über Platin und Palladium 15, 435 — XXV. über Magnesium, Calcium,

Strontium, Barium 16, 97 — XXVI. die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen 16, 323.

### V.

Volumchemische Studien (W. Ostwald) 16, 385.

### W.

Wasserstoffplatinchlorid, Verhalten des W. gegen Silbernitrat (S. M. Jörgensen) 16, 345.

Werthigkeit, über die Werthigkeit der seltenen Erdalkalimetalle (L. F. Nilson) 15, 177.

### Z.

Zeichen der Zeit II. (H. Kolbe) 15, 473.

## Autorenregister.

### A.

Akestorides, T., über einige Produkte der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Leuchtgas 15, 62.

### B.

Bässler, Paul, über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid 16, 125.

Behrend, Paul, über Sulfurylchlorid und sein Verhalten gegen Alkohole 15, 23.

Blankenhorn, Ernst, Einwirkung der Sulfocycansäure auf Alkohole 16, 358.

### C.

Carstanjen, E., Zur Kenntniss der Chinone: I. Derivate des Chinons aus Thymol und aus Kampfer 15, 398.

—, über das Verhalten der Chinone zu neutralem schwefligsaurem Kali 15, 478.

Claesson, Peter, über die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Jodmethyl, Methylenjodid und Chloroform 15, 174.

Claesson, Peter, über Aethylmerkaptan 15, 193.

—, Beiträge zur Kenntniss des Verhaltens der Alkalisulfide zum Wasser 15, 218.

—, Beiträge zur Kenntniss der Aethylsulfinsäure 15, 222.

Conrad, W., Beiträge zur Kenntniss der Hippursäure und ihrer Derivate 15, 241.

Crafts, J. M. und C. Friedel, über eine neue und allgemeine Methode der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Acetonen etc. 16, 233.

### D.

Drechsel, E., zur Volhard'schen Silberbestimmung 15, 191.

—, neue Apparate 15, 350.

—, über die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien 16, 169.

—, über einige neue carbaminsaure Salze 16, 180.

—, zwei neue Bildungsweisen des Cyanamids 16, 201.

### E.

Eder, Josef Maria, über die Einwirkung von Ferridcyaniden auf metallisches Silber 16, 211.



## F.

- Fresenius, R., Analyse der warmen Quelle zu Assmannshausen 16, 278.  
 Friedel, C. und J. M. Crafts, über eine neue und allgemeine Methode der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Acetonen etc. 16, 233.

## G.

- Gunning, J. W., über sauerstoffgasfreie Medien 16, 314.

## H.

- Hartmann, Oscar, über Derivate der Paraoxybenzoesäure 16, 35.  
 —, über Darstellung von Propylglykol 16, 383.  
 Hermann, R., fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe, so wie über Neptunium, ein neues Metall 15, 105.  
 Hüfner, G., über quantitative Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer 16, 290.

## J.

- Jaeger, J. H., die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monamine 16, 17.  
 Jeanneret, J., Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Pankreasfermente bei Luftabschluss 15, 353.  
 Jörgensen, S. M., über den sog. Herapathit und ähnliche Acidperjodide 15, 65 u. 418.  
 —, kleinere Mittheilungen: 1) wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat; 2) Platinoxyduloxyd; 3) Verhalten des Wasserstoffplatinchlorids gegen Silbernitrat 16, 342.

## K.

- Kolbe, H., Darstellung von Jodwasserstoffsäure 15, 172.  
 —, Zeichen der Zeit II, 15, 473.  
 —, die Benzoylcarbonsäure 16, 29.  
 Kupferberg, Hugo, Beitrag zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoesäuren 16, 424.

## L.

- Laspeyres, H., die chemische Zusammensetzung des Leadhillit 15, 317.  
 —, über einige neue Phosphate des Mangan 15, 320.  
 Loew, Oscar, Beitrag zur Kenntniss des Pyrogallols 15, 322.  
 —, Schüttelapparat zu Oxydationen mit Sauerstoffgas 15, 327.  
 —, über die Einwirkung des Cyans auf Albumin 16, 60.

## M.

- v. Meyer, Ernst, über die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des „oxydirten Schwefelplatins“ 15, 1.  
 —, über Osmiumoxysulfide 16, 77.  
 Morawski, Th. und Joh. Stingl, chemische Untersuchung der Manganerze der Bukowina 15, 228.

## N.

- Nencki, M., zur Kenntniss der Leucine 15, 390.  
 —, über die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Sulfoeyansäure und ihre Salze 16, 1.  
 Nilson, L. F., über einige Chloroplatinate und über die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle 15, 177.  
 —, über Chloroplatinate 15, 260.  
 —, über ein Oxysulfarsenit von Barium 16, 93.  
 —, über Plato- und Diplatonitrite 16, 241.

**O.**

- Ost, Hermann, weitere Mittheilungen über die aus Phenol und Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren 15, 301.  
Ostwald, W., Volumchemische Studien 16, 385.

**P.**

- v. Perger, Hugo, über die Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin 15, 224.  
Puls, J., Metallglyceride 15, 83.

**R.**

- R, Dr., Vertrauliches Schreiben an Professor Kolbe 16, 467.  
Ritthausen, H., neue Methode zur Analyse der Milch und ein vom Milchzucker verschiedenes Kohlehydrat in der Kuhmilch 15, 329.  
—, Nachtrag zur Mittheilung: „Neue Methode zur Analyse der Milch“ 16, 237.  
Rosenfeld, Max, Beitrag zur Kenntniss des normalen und basischen Bleichromats 15, 239.

**S.**

- Smith, Harry J., Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren 16, 218.

Stingl, Joh., u. Th. Morawski, chemische Untersuchung der Manganerze der Bukowina 15, 228.

**T.**

- Thomsen, Julius, Darstellung einiger Platinverbindungen 15, 294.  
—, Thermochemische Untersuchungen: XXIV. über Platin und Palladium 15, 435. — XXV, über Magnesium Calcium, Strontium und Barium 16, 97. — XXVI. die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen 16, 323.

**V.**

- von den Velden, A., Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren 15, 151.

**W.**

- Welde, Hermann, Beiträge zur Kenntniss der Sulfocarbonsäuren 15, 43.  
Wenghöffer, Ludwig, über das Verhalten von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin und Anilide 16, 448.  
Winkler, Clemens, Mineraluntersuchungen 16, 86.  
—, Berichtigung 16, 240.